

4ème Ligne de Lumière CRG-FAME à l'ESRF

Résumé

- La ligne est à présent ouverte à la communauté scientifique nationale et internationale depuis un an et demi (ouverture en septembre 2002). Il est ainsi possible de tirer un premier bilan de l'activité scientifique et technique de la ligne et de confronter ces résultats aux objectifs escomptés.
- La qualité scientifique et technique de la ligne est mise en avant par les 26 publications et 26 communications sur 2002-2003. La demande croissante en temps faisceau (+ 36 % en 2003) indique également son bon fonctionnement.
- la restriction budgétaire n'a pas permis de faire évoluer les instabilités du système cryogénique ; cette demande est détaillée par un devis et apparaît en priorité dans la demande budgétaire.
- Deux incidents sont survenus cet automne :
 - bris de deux cristaux Si(220). Leur remplacement est prévu dans l'enveloppe budgétaire récurrente de la ligne. Un devis de la mécanique et de la réalisation d'un cristal est joint à titre indicatif.
 - Détérioration du détecteur de fluorescence par un survoltage : coût de la réparation 140 k€. Cet élément est utilisé pour la majeure partie des expériences (plus de 80%).
- Manque de personnel : il y a uniquement 2 local contacts sur FAME contre 3.35 en moyenne sur les autres lignes CRG françaises. L'accueil est à 90% effectué par O. Proux et J.L. Hazemann. Cette situation n'est plus acceptable. Pour information, ces deux personnes effectuent chacun l'accueil plus de 14 week end et 7 jours fériés par an, en plus d'une présence tardive les soirs de semaine.

Bilan des Expériences sur FAME en 2003

La liste des rapports d'expérience de l'ensemble des utilisateurs internationaux et nationaux, joint en annexe, permet d'avoir également une image plus réaliste et critique de la ligne. Ces rapports permettent de faire évoluer la ligne dans le sens souhaité par les utilisateurs.

Leurs principales demandes convergent vers l'aménagement d'un laboratoire de préparation d'échantillon, type laboratoire de chimie. Cette demande est liée à l'exiguïté de l'espace disponible actuellement sur la ligne. Le budget de réaménagement des locaux techniques des CRG demandé en 2002 sur la Structure d'Exploitation reconduite cette année doit permettre une meilleure intégration de cette demande.

nombre d'équipes différentes accueillies : 22

nombre de TP : 8

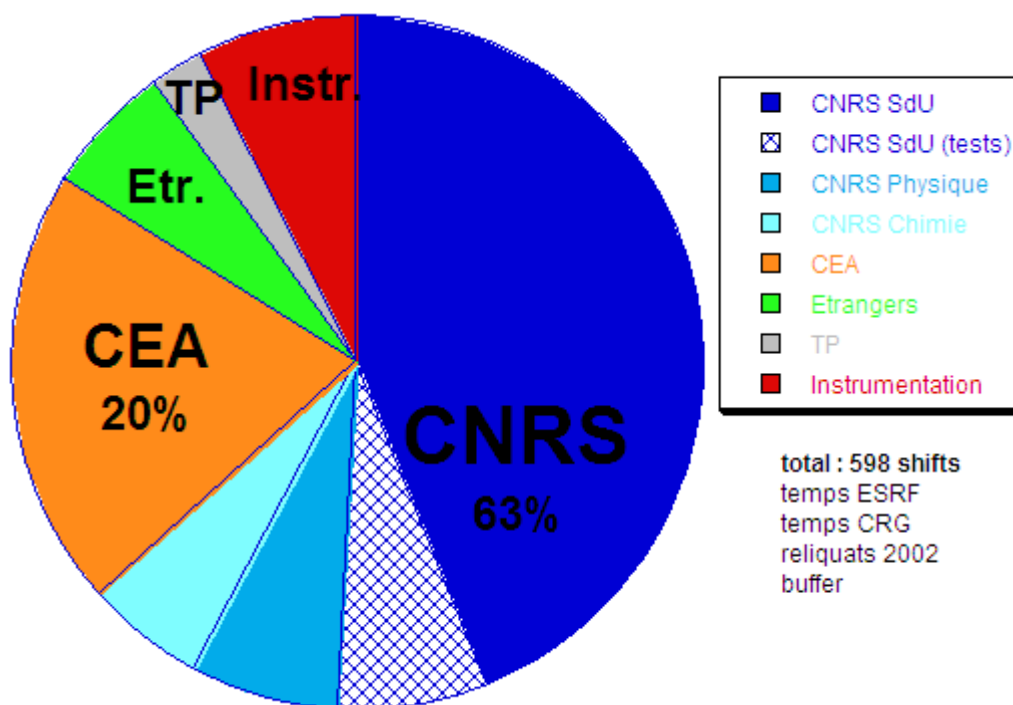


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME pour l'année 2003 (comités de programme CRG et ESRF et 2003, reliquats de 2002, instrumentation et enseignement)

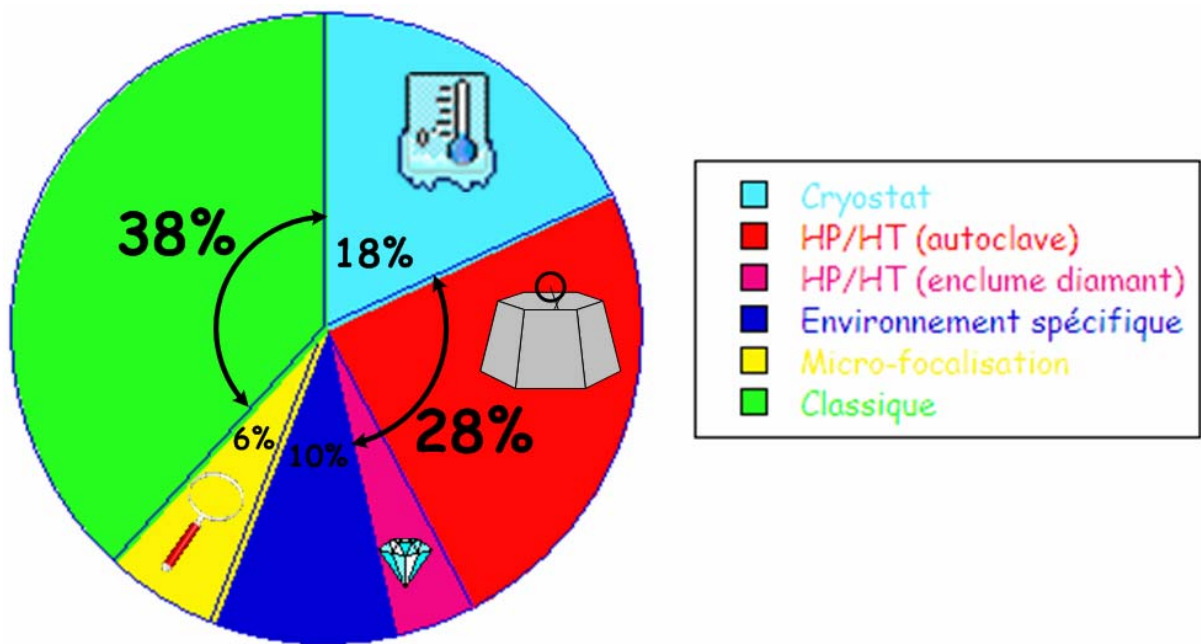


Figure 2 : Répartition des expériences en fonction du type d'environnement d'échantillon

Evolution de la demande de temps de faisceau :

FAME a été la première ligne CRG la plus demandée cette année sur le comité international et la 7^{ème} au niveau de l'ESRF (figure 3). Il faut souligner qu'un seul tiers du temps de faisceau est distribué par le comité ESRF contre 100% pour les lignes ESRF. La pression est donc nettement supérieure aux lignes ESRF.

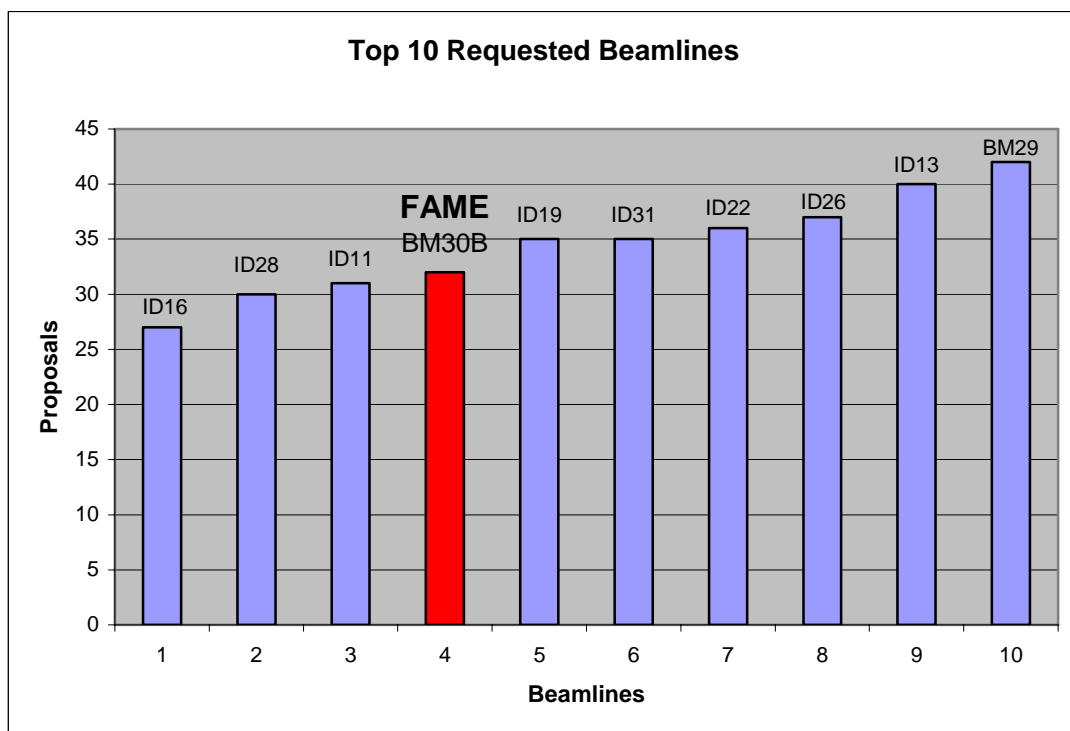


Figure 3 : Nombre de propositions d'expériences pour les 10 lignes les plus demandées à l'ESRF

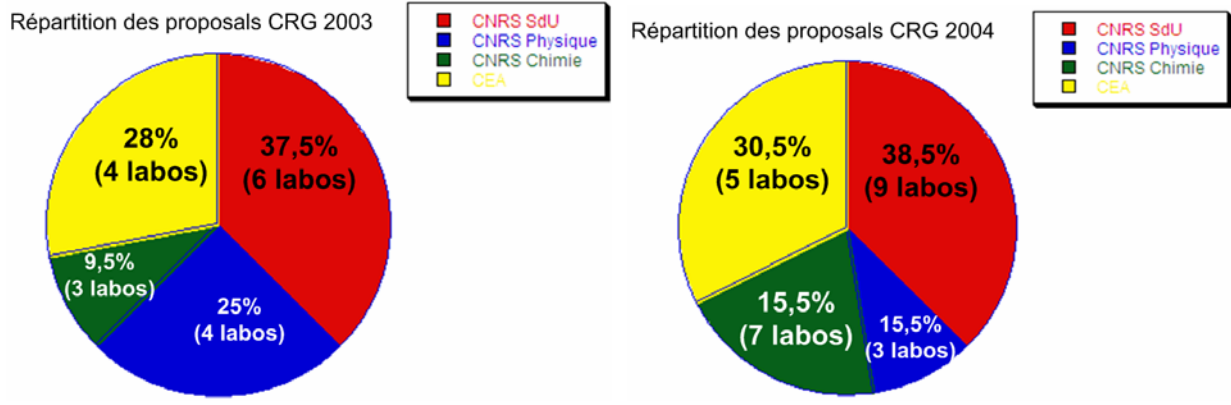


Figure 4 : Evolution entre 2003 et 2004 sur le temps CRG demandé

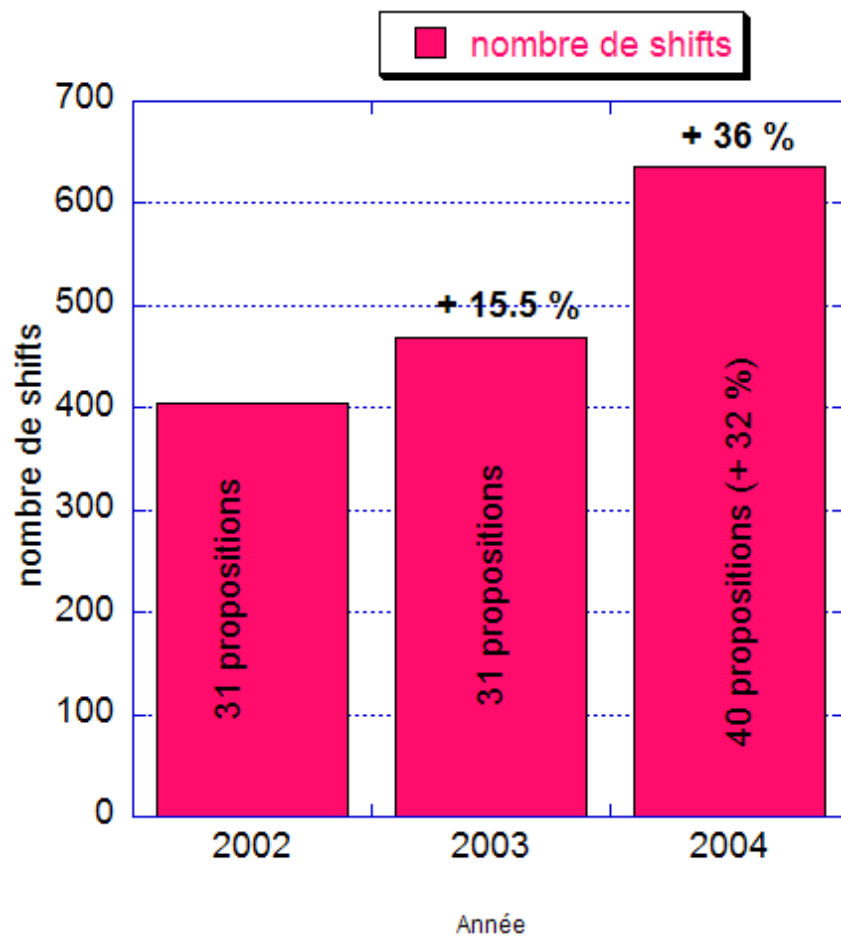


Figure 5 : Bilan de l'évolution de la demande depuis l'ouverture

Caractéristiques techniques

Domaine en énergie et résolution :

Le domaine en énergie a été étendu grâce au montage des cristaux Si(220). Le seuil maximum atteint a été celui du Xenon (34.5-35.5 keV) expérience de M. Ripert (CEA Cadarache).

Avec ce même montage, une expérience au seuil K du vanadium (5.465 keV) a été réalisée par l'équipe de G. Calas (LMCP Paris).

Ce montage a nettement amélioré la résolution en énergie pour les éléments légers. Quelques rapports d'expérience joints en annexe mentionnent la très bonne résolution en énergie de la ligne (rapports d'Y. Soldo, G. Calas).

Taille du faisceau :

En montage Si(111), la taille horizontale est au minimum de 260 μm et de 150 μm en montage Si(220). En vertical, la dimension est « en routine » de 150 μm .

En diminuant l'acceptance angulaire la taille du faisceau a été amenée à 50 μm en horizontal et 80 μm en vertical. Il a été ainsi possible de réaliser des expériences en enclume diamant : rapport d'expérience de J. Kreisel (INPG) et expérience de B. Menez sur des bactéries thermophiles (ces deux exemples sont détaillés plus loin)

Dans la poursuite des essais de μ faisceau, une taille de faisceau de 3.6 μm a été obtenue dans le plan vertical (rapport d'expérience de X. Biquard).

Détection :

Un test de cristal analyseur mis au point à APS par G. Bunker a été effectué en collaboration avec Alain Manceau. Les caractéristiques de l'analyseur amené par A. Manceau ont été retrouvés et optimisés autour de la fluorescence du Zinc. L'intérêt d'un tel analyseur dont la résolution est d'environ 20 eV est de pouvoir sélectionner une seule fluorescence. Cette sélection est obtenue par un cristal analyseur Si(111) travaillant en transmission en Laue. Le but était de comparer l'efficacité de ce montage par rapport au détecteur 30 éléments sur un échantillon réel : une ferrihydrite contenant 1000 ppm de zinc. Sur un tel échantillon le détecteur solide 30 éléments est largement saturé par la fluorescence du fer. Le taux de comptage dans la fenêtre du zinc est de 10000 cps/s. Le cristal analyseur et des fentes de Sollers associées, discriminent parfaitement la fluorescence du fer et également le diffusé. Cependant, la faible transmission de l'analyseur à l'énergie de travail n'autorise qu'un taux de comptage 10 fois plus faible que le détecteur solide seul. **En conclusion, le détecteur 30 éléments malgré sa saturation reste le plus compétitif.**

Stabilité de la ligne :

Les instabilités liées à la cryogénie du monochromateur ont largement été diminuées, à l'exception de la régulation du débit d'azote liquide. Ce dernier point reste crucial, il dépend du mode de remplissage de l'anneau, du courant de l'anneau et de l'ouverture des fentes primaires.

Les réductions budgétaires imposées en Janvier 2003 nous ont obligé à repousser l'achat d'une vanne cryogénique motorisée permettant cette régulation. C'est une de nos priorités pour l'année 2004.

Les caractéristiques techniques de la ligne ont fait l'objet de plusieurs communications (cf bibliographie).

A l'automne 2003, deux problèmes importants sont survenus :

- **Incident sur le canberra 30 éléments : un descriptif de l'incident est détaillé dans ce rapport ainsi que le coût de la réparation.**
- **Incident sur le monochromateur, deux cristaux Si (220) ont été brisés, leur remplacement est prévu dans le budget 2004.**

Bilan du personnel impliqué dans la gestion de la ligne

Personnel impliqué :

Local contact : Y. Soldo (LEPMI CNRS), X. Biquard (SP2M/IRS CEA-Grenoble), O. Proux (LGIT CNRS), J.L. Hazemann (Lab. de Cristallographie).

Personnel technique : O. Ulrich (SP2M/IRS CEA-Grenoble), E. Lahera (LGIT CNRS), J.J. Menthonnex (LGIT CNRS).

Accueil des utilisateurs sur FAME :

Du 1 mars 2003 au 1 mars 2004	Jours non fériés	Jours de week end	Jours fériés + RTT obligatoires	Total	%
Yvonne Soldo	5	4 (2 we)	0	9	4
Xavier Biquard	11	5 (2,5 we)	0	16	7,5
Olivier Proux	68	24 (12 we)	4	96	44
Jean-Louis Hazemann	61	29 (14,5 we)	7	97	44,5
Total	145	62 (31 we)	11	218	100

Si l'on se réfère au Tableau du personnel de l'ensemble des lignes CRG françaises, il y a entre 3,34 et 3,5 local contacts pour IF, D2AM et FIP, contre à peine 2 pour FAME :

Il manque clairement un poste de local contact sur FAME.

Quelques exemples scientifiques mettant en avant les qualités de la ligne

La présentation des résultats des expériences est résumée dans les rapports d'expérience joint en annexe et les articles de la ligne.

Effet de la pression sur des ferroélectriques relaxeurs

J. Kreisel¹, F. Hippert¹, B. Chaabane¹ et J.L. Hazemann²

¹ Laboratoire Matériaux et Génie Physique (CNRS) ENS de Physique de Grenoble, ENSPG, Domaine Universitaire, BP 46, 38402 St. Martin d'Hères

² Laboratoire de Cristallographie (CNRS), 25 avenue des Martyrs - BP 166, 38042 Grenoble cedex 9

Les « Relaxeurs » forment une classe spéciale parmi les matériaux ferroélectriques de par leurs propriétés électromécaniques exceptionnelles. Il est généralement admis que leurs propriétés diélectriques sont liées à l'existence de différentes régions polaires nanométriques. Par conséquent, les études de l'ordre local de ces matériaux sont d'une grande importance.

L'intérêt d'étudier ces matériaux en fonction de la pression est de pouvoir reproduire les conditions de contrainte (pouvant atteindre quelques GPa) lorsque le relaxeur est sous forme de couche mince. Des études préliminaires (par diffraction X sous pression) ont permis de caractériser précisément les évolutions microstructurales moyennes.

Sur FAME, le projet initial était d'étudier, en fonction de la pression, deux systèmes typiques de relaxeurs: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, (NBT) aux seuils du Ti (K) et de Bi (L_{III}) et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) aux seuils du Pb (L_{III}) et du Nb (K).

D'un point de vue expérimental, le challenge résidait dans l'utilisation d'une enclume diamant, les spectres étant enregistrés en mode transmission. Afin de choisir une partie homogène de l'échantillon, la taille de faisceau a été réduite à $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (diamètre de la fenêtre de la cellule: $200 \mu\text{m}$). Pour des raisons de temps et d'absorption totale du système, l'effet de la pression n'a été étudié qu'au seuil L_{III} du Bi (13,4 keV) dans l'échantillon NBT. Les spectres XAS ont été mesurés à 11 pressions entre 0 et 11,9 GPa, à température ambiante.

Plusieurs oscillations EXAFS sont représentés dans la figure ci-dessous. On observe une évolution marquée en fonction de pression, l'amplitude des oscillations tendant à augmenter lorsque la pression augmente. En comparant avec des données de diffraction X, l'ordre local sous pression autour du cation de Bi et la structure moyenne évoluent différemment. En particulier, la transition d'une structure rhomboédrique à monoclinique entre 1,6 et 2 GPa n'a aucune conséquence importante sur les spectres EXAFS, l'ordre local de symétrie ne changeant pas dans ce cas.

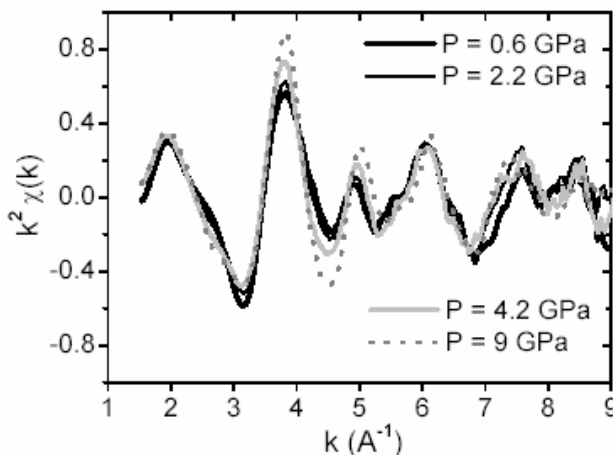


Figure 6 : oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ à différentes pressions. Seuil L_{III} du Bi

Le succès de cette expérience, en dépit de ses difficultés, ouvre la voie vers des investigations de l'ordre local sous pression dans les ferroélectriques relaxeurs. Pour FAME, l'expérience montre que l'utilisation d'une enclume diamant est possible même sur une ligne « aimant de courbure ».

Étude in situ du métabolisme d'organismes extrémophiles en cellule enclume diamant

B. Ménez, C. Rommevaux-Jestin - UMR 7097 - IGP
M. Muñoz - Lab. Géomatériaux - Univ. Marne-La-Vallée
L. Avoscan, B. Gouget, H. Bureau - LPS - CEA/CNRS
O. Proux, J.-L. Hazemann – CRG-FAME - CNRS

Cette expérience s'inscrit dans une thématique visant à répondre schématiquement à 3 grandes problématiques :

- développer des méthodologies pour caractériser la vie dans des habitats extrêmes,
- identifier les espèces métalliques pouvant constituer des marqueurs biogéniques associés à un type identifiable de métabolisme,
- rechercher ces « biosignaux » dans des systèmes naturels plus complexes et à des degrés d'évolution divers.

L'expérience réalisée sur FAME, déjà présentée au workshop faisceau de Soleil en Novembre 2003, a été effectuée sur des bactéries thermophiles présentes au voisinage des dorsales océaniques. Aux conditions ambiantes de pression et température, l'activité bactérienne est inexistante. La solution nourricière d'arsenic V n'évolue pas. Dès les conditions hydrothermales atteintes en enclume diamant (95°C et 300 bar), la présence d'arsenic III est décelée. Après 10 heures d'activité bactérienne à ces conditions de pression et de température, la proportion d'arsenic III par rapport à celle en As V augmente témoignant de la réduction de l'arsenic V en As III par les bactéries. Un échantillon témoin restant aux conditions ambiantes ne présentant aucune évolution de l'arsenic V met clairement en évidence que cette réduction est bien l'action des bactéries hyperthermophiles.

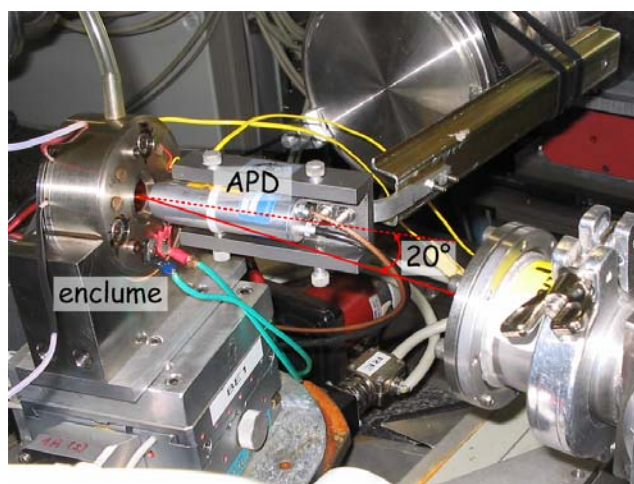
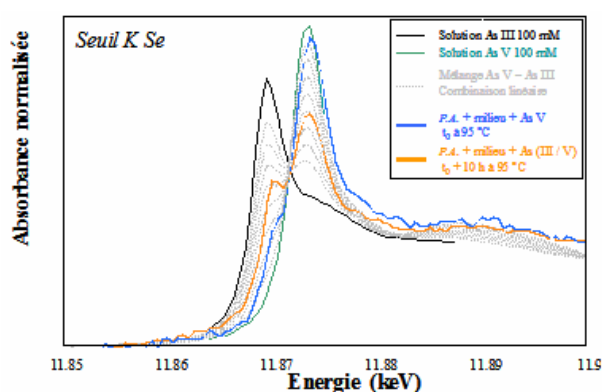


Figure 7 : Échantillonnage temporel par spectroscopie XANES de la variation de l'état redox de l'arsenic induite par la respiration de micro-organismes hyperthermophiles issus de sources hydrothermales océaniques. Conditions expérimentales : Pression: 300 bars, Température: 95°C, Enclume diamant en mode fluorescence

Mécanismes de bioréduction du sélénite (Se^{IV}) et du sélénate (Se^{VI}) par la bactérie *Ralstonia metallidurans* CH34: Etude des bactéries par spectroscopie XANES au seuil K de Se

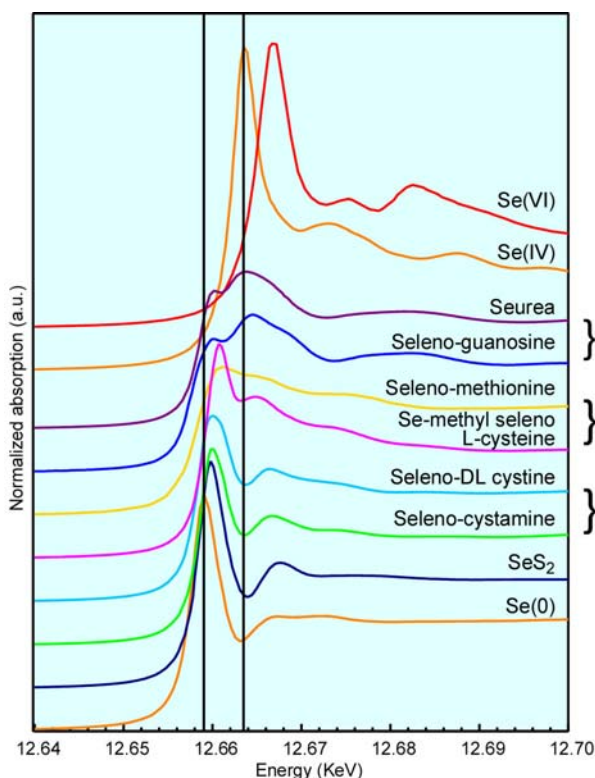
Barbara Gouget, Laure Avoscan, Richard Collins, Hicham Khodja, Stéphane Lequien (LPS Saclay)
Géraldine Sarret (LGIT Grenoble)
Olivier Proux et Jean-Louis Hazemann (FAME)

Ce projet s'inscrit dans le cadre du programme Toxicologie Nucléaire du CEA.

Le but de ces expériences est l'étude de la résistance de plusieurs souches de microorganismes représentatives de la biodiversité bactérienne aux oxyanions du sélénium (sélénite et sélénate). Il s'agit de préciser les voies d'entrée des oxyanions du sélénium puis les mécanismes qui président à la réduction de ces formes oxydées jusqu'à l'état élémentaire qui peut être stocké dans la bactérie. Cette étude permet non seulement de mieux comprendre les mécanismes biotiques de spéciation du sélénium mais aussi d'envisager des procédés de bioremédiation. En effet, par l'intervention des microorganismes, le sélénium peut passer d'un état soluble, toxique et biodisponible à un état solide, immobilisé, non ou largement moins toxique et surtout récupérable par collecte de la biomasse.

L'absorption X et plus particulièrement la région XANES sont une très bonne signature de la spéciation d'un élément (forme chimique et structurale). La figure suivante indique clairement cette sensibilité.

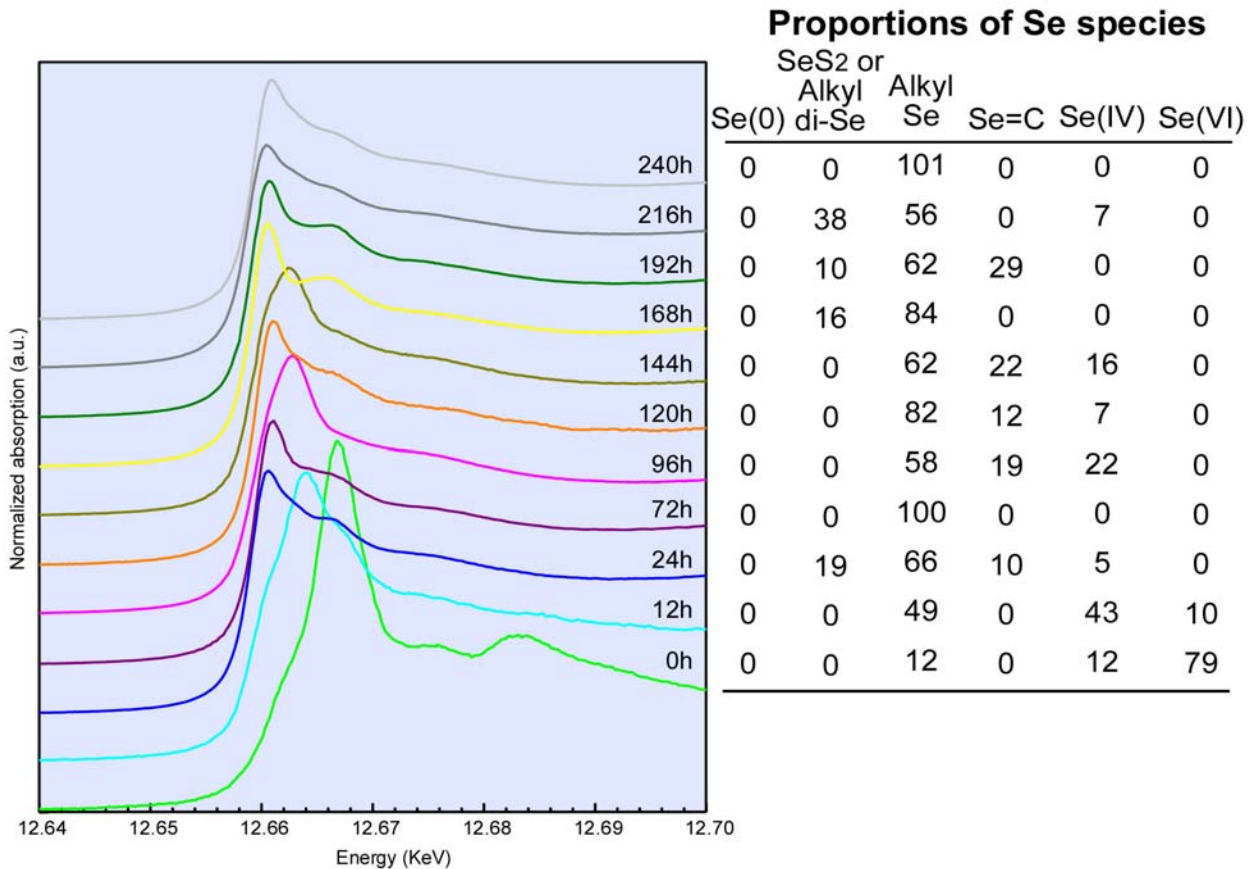
Sensibilité du XANES aux formes du sélénium



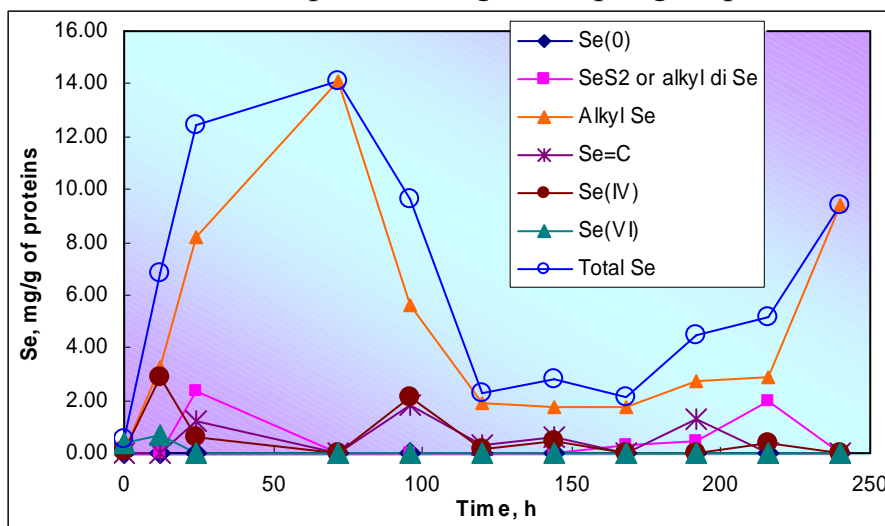
Composé	Energie du pic (KeV)
Na ₂ Se(VI)O ₃	12.6670
Na ₂ Se(IV) O ₄	12.6638
Se-urea	12.6638
Se guanosine	12.6646
Se-methionine	12.6611
Methyl-Se-L-cysteine	12.6608
Se-DL-cystine	12.6601
Se-cystamine	12.6601
SeS ₂	12.6598
Se(0)	12.6592

Figure 8 : Spectres de référence mesurés sur FAME

Bioréduction du sélénate (Se^{VI})



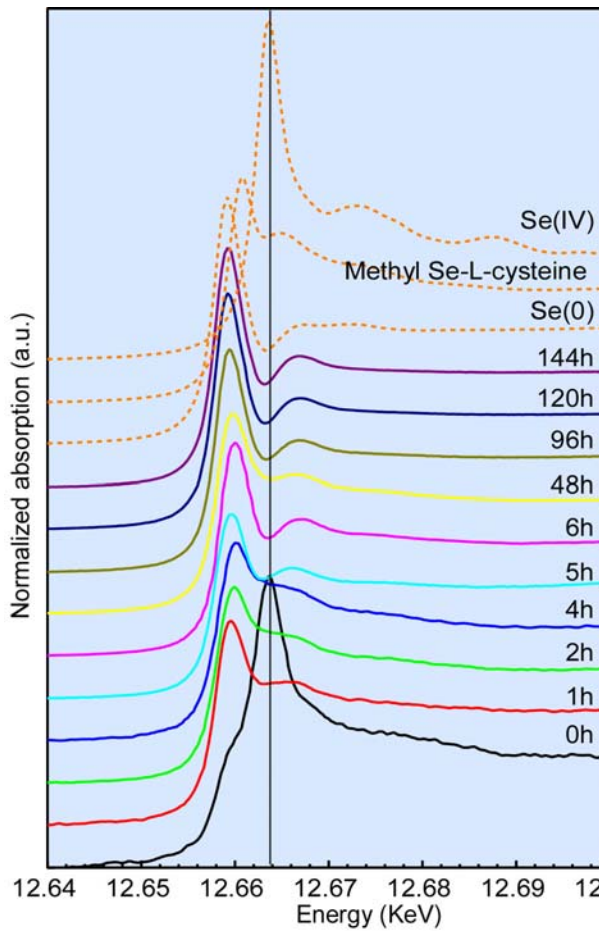
Concentration des espèces en mg de Se par g de protéine :



Difficultés spécifiques:

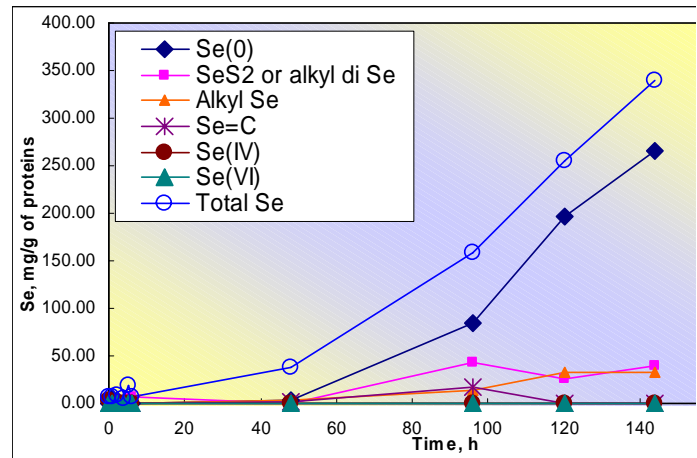
- Masse de l'échantillon faible (qq mg)
- Concentrations en Se: du % à 100 ppm
- Photo-oxydation sous faisceau observée dans certains cas

Bioréduction du sélénite (Se^{IV})



Dans ce dernier cas le **sélénite** se transforme dans une première étape en **Sélénium organique**, puis en **sélénium métallique** $\text{Se}(0)$.

Il y a une forte accumulation en sélénium métallique.

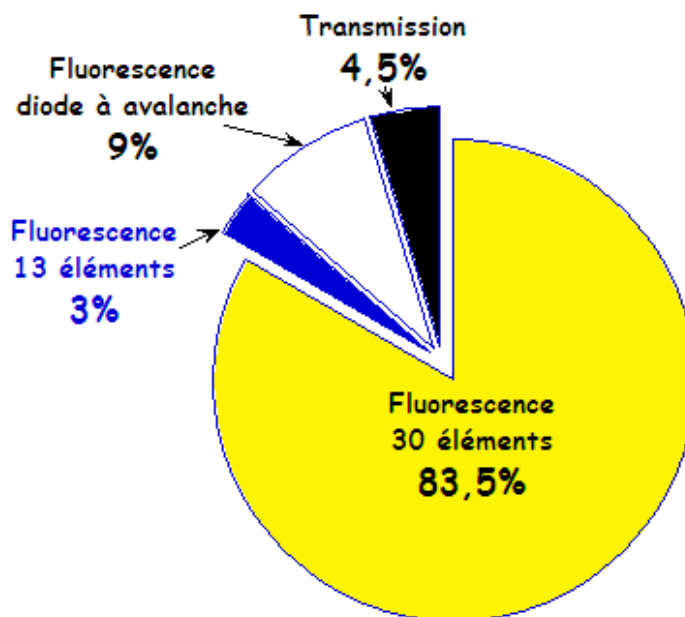


Présentation de l'incident sur le détecteur Canberra et son incidence sur le fonctionnement de la ligne.

Utilisation du détecteur

L'un des points forts de la ligne CRG-FAME est son détecteur de fluorescence 30 éléments, résolu en énergie. Les efforts faits au niveau de l'optique lors de la conception de la ligne combinés aux qualités intrinsèques de ce détecteur ont permis d'abaisser les limites de détection des éléments à des niveaux très faible¹. Ce détecteur très complexe (il s'agit du 1^{er} des 2 détecteurs 30 éléments construits par Canberra) est utilisée en routine, dans plus de 80% des expériences (figure 9).

Figure 9 : Répartition des expériences en fonction du type de détecteur utilisé : détecteurs de fluorescence *Canberra* 30 éléments (propre à la ligne CRG-FAME), 13 éléments et diode à avalanche (du groupe détecteur de l'ESRF) et diodes pour les mesures en transmission (statistique sur l'ensemble des expériences depuis septembre 2002).



Cette utilisation du détecteur 30 éléments est indispensable pour les utilisateurs, de manière à étudier : 1) des éléments présents en très faible quantité dans l'échantillon, 2) avec des temps de mesure le plus court possible ou en réduisant le flux sur l'échantillon. Les résultats obtenus sur la ligne depuis son ouverture (reportés dans les rapports d'expérience ou déjà publié) suivent majoritairement ces critères

1) les projets en Science de l'Environnement portent très souvent sur l'ordre local autour d'éléments traces (naturellement présent ou introduit dans l'échantillon)², les concentrations des métaux (Fe ou Cu) présents dans des molécules biologiques demeurent très faibles³ de même que les doses d'atomes implantés⁴. Les concentrations minimales d'éléments analysés sur la ligne sont reportées figure 10.

2) il est parfois nécessaire de diminuer les temps d'acquisition des spectres tout en conservant une statistique de mesure correcte, de manière à diminuer l'irradiation de certains échantillons pour ne pas en modifier leur structure⁵, ou à suivre des cinétiques⁶.

¹ de l'ordre de 30ppm au seuil K du Cr, cf. rapport d'expérience de Jérôme Rose (septembre 2002)

² rapports d'expériences de Jérôme Rose (septembre 2002, mars et juillet 2003, de l'équipe d'Alain Manceau (avril 2003), de Farid Juillot (octobre 2002), cf. par ex. Manceau *et al. Environmental Science & Technology*, **37** (2003) 75-80,

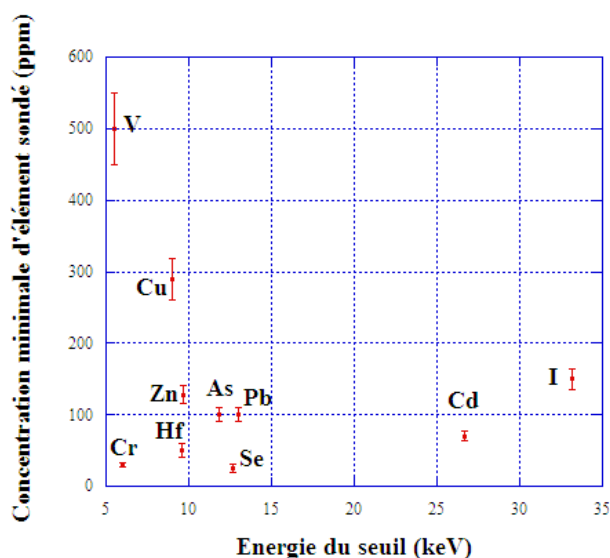
³ Della Longa *et al., Biophysical Journal* **85** (2003) 549-558, D'Angelo *et al.*, accepté dans *Biophysical Journal*

⁴ rapport d'expérience de Michel Ripert (juillet 2003), Martin *et al., Journal of Nuclear Materials* **312** (1) (2003) 103-110

⁵ rapports d'expérience de Géraldine Sarret (février 2003) et de Barbara Gouget (juillet 2003)

⁶ rapport d'expérience de Christophe Geantet (décembre 2002 et février 2003)

Figure 10 : Concentrations minimales sondées sur la ligne CRG-FAME pour différents éléments, en fonction de l'énergie de leur seuil d'absorption (source : rapports d'expériences). Pour l'Iode et l'Hafnium, les valeurs données sont dérivées des concentrations en surface de l'élément, pondérées par l'épaisseur sondée.



Incident sur la haute tension

Suite à une fausse manœuvre lors de la mise en route du détecteur, la haute tension appliquée à celui-ci a dépassé la valeur nominale de -1500V pendant quelques secondes.

Par rapport aux mesures Canberra faites sur le détecteur en Juin 2003 après son expertise, la résolution en énergie est en moyenne dégradée de 30 eV. Nous avons toujours constaté que nos mesures de résolution diffèrent légèrement de celles faites par Canberra : sur nos mesures avant et après incident on constate une perte de résolution de 20eV en moyenne, soit environ 10%. Les temps de « reset » sont en moyenne 70% plus longs, indiquant des courants de fuites plus faibles. Le courant noir (nombre de coups mesuré par le détecteur sans faisceau) est maintenant non négligeable.

Ces dégradations des performances du détecteur ont pour conséquence directe :

- le nombre de coups maximum mesurable par le détecteur tout en restant dans les limites de linéarité est plus faible,
- il n'est plus possible de séparer précisément les pics de fluorescence d'éléments voisins ($\Delta Z=1$).

Coût de la réparation

La société Canberra a pu nous fournir rapidement un devis de la réparation à effectuer (ils connaissent les conséquences de ce type d'incident et avaient pu réviser notre détecteur en Avril 2003). Le devis de canberra s'élève à **139.875 k€**

Par ailleurs, le sinistre a été signalé à l'assurance de la ligne. Une expertise est en cours. La franchise est de **18.459 k€**

Liste des publications portant sur des expériences effectuées sur l'expérience d'absorption X

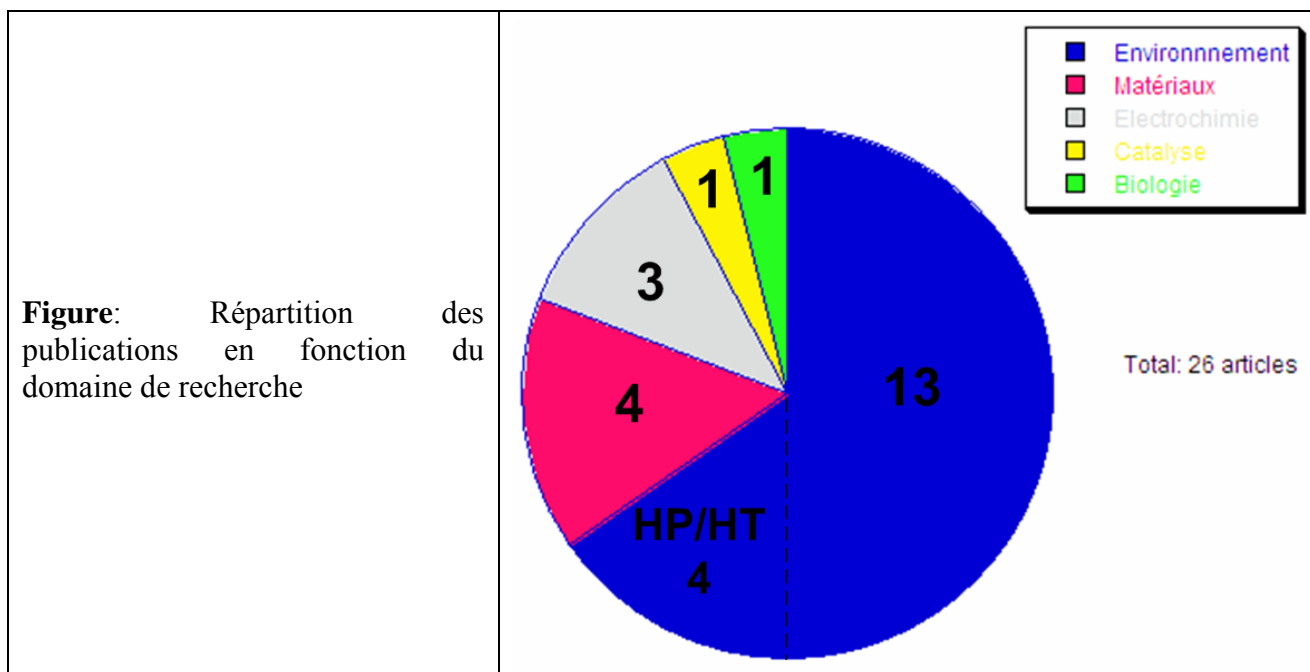
Articles

2003

- 2003-1 Della Longa S., Arcovito A., Benfatto M., Congiu-Castellano A., Girasole M., Hazemann J.-L., Lo Bosco A., "Redox-induced Structural Dynamics of Fe-Heme Ligand in Myoglobin by X-ray Absorption Spectroscopy", *Biophysical Journal* **85** (2003) 549-558
- 2003-2 Rose J., Chauveteau G., Tabary R., Moustier S., Hazemann J.-L., "Zirconium speciation in microgels: kinetics aspects". *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **217** (2003) 159-164
- 2003-3 Rose J., De Bruin T.J.M., Chauveteau G., Tabary R., Hazemann J.-L., Proux O., Omari A., Toulhoat H., Bottero J.-Y. "Aqueous Zirconium Complexes for Gelling Polymers. A combined X-ray Absorption Spectroscopy and Quantum Mechanical Study", *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2910-2920
- 2003-4 Martin M., Ripert M., Petit T., Reich T., Hennig C., D'acapito F., Hazemann J.-L. and Proux O., "A Xas study of the local environments of cations in (U,Ce)O₂", *Journal of Nuclear Materials* **312** (1) (2003) 103-110
- 2003-5 Pokrovski G., Schott J., Farges F. and Hazemann J.-L., "Iron (III)-silica interactions in aqueous solution : Insights from X-ray absorption fine Structure", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** (2003) 3559-3573
- 2003-6 Biquard X., Proux O., Cibert J., Ferrand D., Mariette H., Giraud R. and Barbara B., "Local Structure and Valence State of Mn in Ga_{1-x}Mn_xN Epilayers", *Journal of Superconductivity : Incorporating Novel Magnetism*, **16** (2003) 127-129
- 2003-7 Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., MacDowell A.A., Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A. "Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin" *Environmental Science & Technology*, **37** (2003) 75-80.
- 2003-8 Proux O., Micha J.-S., Regnard J.-R., Ernult F., Bayle-Guillemaud P., Dieny B., Traverse A. and Hazemann J.-L., "X-ray Absorption spectroscopy study of Co/ZrO₂ discontinuous multilayers", *J. of Physics: Condens. Matter*, **15** (2003) 7237-7252
- 2003-9 Testemale D., Hazemann J.-L., Pokrovski G., Roux J., Joly Y., "Study of the evolution of As(OH)₃ arsenious acid structure in supercritical conditions: an EXAFS and XANES investigation", *soumis dans Physical Review B*
- 2003-10 Manceau A., Marcus M. A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N. and Lanson B., "Zn speciation in a soil of the Ohio River basin by combining x-ray fluorescence, absorption and diffraction at micrometer scales of resolution", *accepté dans Geochimica et Cosmochimica Acta*
- 2003-11 Marcus M. A., Manceau A., Kersten M., "Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule" *soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta*
- 2003-12 Pagès D., Rose J., Conrod S., Cuiné S., Carrier P., Heulin T. and Achouak W. "Cadmium induced phenotypic variation in *Pseudomonas brassicacearum*", *soumis*
- 2003-13 D'Angelo P., Debora Lucarelli, Stefano della Longa, Benfatto M., Hazemann JL, Feis A, Smulevich G, Ilari A, Bonamore A and Boffi "A Unusual heme iron-lipid acyl chain coordination in *Escherichia coli* flavohemoglobin" *accepté dans Biophysical Journal*

2002

- 2002-1 Albrecht M., Maret M., Köhler J., Gilles B., Poinso R., Hazemann J.-L., Tonnerre J.-M., Teodorescu C., Bucher E., “Structural and magnetic properties of Cr in Cr/Ru(0001) multilayers”, *Physical Review B*, **66** (2002) 205410
- 2002-2 Ibarra-Palos A., Darie C., Proux O., Hazemann J.-L., Aldon L., Jumas J.-C., Morcrette M., Strobel P., “Reversible lithium intercalation on amorphous phases derived from iron borates : electrochemical, Mössbauer and X-ray absorption studies”, *Chemistry of Materials*, **14**, Issue 3 (2002) 1166-1173
- 2002-3 Ibarra-Palos A., Strobel P., Proux O., Hazemann J.-L., Anne M., Morcrette M. “In situ X-ray Absorption Spectroscopy Study of lithium Insertion in a new disordered manganese Oxi-iodide” *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 3171-3178
- 2002-4 Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.-L., Chateigner D. “Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ PIXE, μ SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (2002) 1549-1567
- 2002-5 Pokrovski G., Zakirov I., Roux J., Testemale D., Hazemann J.-L., Bychkov A. and Golikova G., “Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C : Implications for As transport and fractionation in low-density crystal fluids and volcanic gases”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **66** (2002) 3453-3480.
- 2002-6 Pokrovski G., Schott J., Hazemann J.-L., Farges F., Pokrovsky O., “An X-ray absorption fine structure (XAFS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy study of gallium-silica complexes in dilute aqueous solution : implications for Al and Ga hydrolysis and transport in natural water”, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **66** (2002) 4203-4322
- 2002-7 Sarret G., Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J.-L., Traverse A., Marcus M., Manceau A., “Forms of Zinc accumulated in hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*”, *Plant Physiology*, **130** (2002) 1815-1826
- 2002-8 Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J.-L., Argoud R., Geaymond O., Raoux D. “X-ray absorption spectroscopy studies of ionic association in aqueous solutions of zinc bromide from normal to critical conditions”, *Journal of Chemical Physics*, **117** (2002) 2771-2781
- 2002-9 Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J.-L., Argoud R., Geaymond O., Raoux D., “Structure of aqueous $ZnBr_2$ solution probed by X-ray absorption in normal and hydrothermal conditions”, *Journal of Chemical Physics*, **116** (2002) 2997-3006
- 2002-10 Soldo Y., Sibert E., Tourillon G., Hazemann J.-L., Levy J.-P., Aberdam D., Faure R., Durand R. “In situ XAS study of copper UPD on Pt(111)”, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 394-395
- 2002-11 Ferlat G., San Miguel A., Jal J. F., Soetens J.-C., Bopp Ph. A., Hazemann J.-L., Testemale D. and Daniel I., “The quest for ion pairing in supercritical aqueous electrolytes”, *Journal of Molecular Liquids* **101 issue 1-3** (2002) 127-136
- 2002-12 Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., “Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques” in *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, P. Fenter, M. Rivers, N.C. Sturchio, S. Sutton Eds., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC., **49** (2002) 341-428.
- 2002-13 Manceau A., Lanson B., Drits V.A., “Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part 3. Results from powder and polarized EXAFS spectroscopy” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (2002) 2639-2663.
- 2002-14 Glasson C., Geantet C., Lacroix M., Labruyere F. and Dufresne P., “Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts”, *J. of Catalysis* **212** (2002) 76-85



Actes de colloques

2003

- 2003-1 Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J.-J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trévisson P., Kapoujvan G., Perroux G., Taurier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux J.-P. and Hazemann J.-L., "FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests", XAFS XII Sweden, june 2003, à paraître dans *Physica Scripta*.
- 2003-2 Isaure M.P., Manceau A., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A. "Zn speciation in a soil contaminated by the deposition of a dredged sediment by synchrotron x-ray techniques", *Journal de Physique IV* **107** (2003) 657-660.
- 2003-3 Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Jacquet T. "Speciation and mobility of Zn, Cu and Pb in a truck farming soil contaminated by sewage irrigation", *Journal de Physique IV* **107** (2003) 695-698.
- 2003-4 Sarret G., Schroeder W.H.; Marcus M.A., Geoffroy N., Manceau A. "Localization and speciation of Zn in mycorrhized roots by X-ray fluorescence and EXAFS spectroscopy", *Journal de Physique IV* **107** (2003) 1193-1196.
- 2003-5 Bénard A., Rose J., Hazemann J.-L, Masion A., Bottero J-Y, Vichot A., Lemarchand D., "Evolution of Pb in Portland cement during leaching", *Journal de Physique IV* **107** (2003) 143-146

2002

- 2002-1 Ferlat G.; San Miguel A.; Jal J.-F.; Soetens J.C.; Bopp Ph.A.; Hazemann J.-L.; Testemale D.; Daniel I. "The quest for ion-pairing in supercritical aqueous electrolytes", *J. Mol. Liquids* **101** (2002)127

Communications orales

2004

- 2004-1 Avoscan L., Sarret G., Collins R., Carriere M., Geoffroy N., Proux O., Hazemann J.L., Khodja H. and Gouget B., "Transformation of selenite and selenate by the facultative

aerobe *Ralstonia metallidurans* CH34”, 227th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, USA, (28 Mars - 1er Avril 1 2004)

2003

- 2003-1 Manceau A., “Heterogeneity, Multiplicity, Variability: The environmental clay scientist’s trilogy. Brindley Lecture”, *Annual meeting of the Clay Minerals Society of America*, Athens, USA, (9-12 Juin 2003) (**Conférence plénière**)
- 2003-2 Manceau A. “Shining synchrotron light on the complex world of environmental materials” 8th *International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI-2003)*, San Francisco, (25-29 Août 2003) (**Conférence plénière**)
- 2003-3 Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. “Illuminating the complex world of environmental materials with bright synchrotron light”, *Workshop on x-ray microscopy*, Users meeting of the Advanced Light Source (ALS), Berkeley, (6-7 Octobre 2003). (**Conférence invitée**)
- 2003-4 Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Padmore H.A. “Full determination of heavy metal speciation in environmental systems”, 12th *International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-12)*, Malmö, Sweden, (22-27 Juin 2003). (**Conférence invitée**)
- 2003-5 Manceau A. “L’outil physique et mathématique au service de la protection des sols et de la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds”, *Réunion Annuelle de la Société Française de Physique*, Lyon, (7-10 Juillet 2003). (**Conférence invitée**)
- 2003-6 Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J.-J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trévisson P., Kapoujvan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux J.-P. and Hazemann J.-L., “FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests”, 12th *International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-12)*, Malmö, Sweden, (22-27 Juin 2003).
- 2003-7 Dähn R., Scheidegger A., Manceau A., Grolimund D. “Sorption mechanisms of radionuclides on clay mineral surfaces as determined by polarized x-ray absorption spectroscopy”, *American Chemical Society Annual Meeting*, New Orleans, (23-27 Mars 2003).
- 2003-8 Bert V., Panfili F., Manceau A., Girondelot B., Laboudigue A. “Phytostabilisation of metal-rich dredged sediments”, *Workshop COST 837 ‘Phytoremediation of toxic metals’*, Stockholm, (12-15 Juin 2003).
- 2003-9 Lanson B., Drits V.A., Manceau A. “Structure of heavy metal sorbed birnessite”, *Euroclay conference*, Modena, (22-26 Juin 2003).
- 2003-10 Sarret G., Schroeder W.H., Marcus M.A., Geoffroy N., Manceau A. “Localization and speciation of Zn in mycorrhized roots by μ SXRF and μ EXAFS”, *XII International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, (26-30 Mai. 2003)
- 2003-11 Della Longa S., Arcovito A., Benfatto M., Congui-Castellano A., Girasole M., Hazemann J.L. and Lo Bosco A., “XANES quantitative analysis of the redox-induced structural dynamics of the Fe-Heme-ligand in myoglobin”, 12th *International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-12)*, Malmö, Sweden, (22-27 Juin 2003). (**Conférence invitée**)
- 2003-12 Pessayre S, Geantet C. Baccard R., Sato K. and Vrinat M. “Pt doped Hydrotreating catalysts for ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels” 18th North American Meeting (NAM) organisé par The North American Catalysis Society (NACS), Cancun, Mexico (1-6 Juin 2003)

2003-13 J. Kreisel, "The effect of high-pressure on relaxor ferroelectrics", 21st Meeting of the European Crystallographic Association. Durban, Afrique du Sud (24-29 Août 2003) (**Conférence invitée**)

2003-14 J. Kreisel, "L'effet de la pression sur des ferroélectriques relaxeurs", *Journées de Couches Ferroélectriques*, Réunion de GDR, Bordeaux (18-19 Septembre 2003)

2002

2002-1 Proux O., Hazemann J.-L., Biquard X., Lahera E., Taunier P., Menthonnex J.-J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Jeantet P., Trévisson P. et Roux J.-P. "FAME : une nouvelle ligne d'Absorption X pour les Sciences de l'Environnement" 19^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Nantes (9-12 avril 2002)

2002-2 Proux O. "Spectroscopie d'absorption X : détails expérimentaux et exemples d'études", *Spectroscopies des matériaux*, Colloque SF2M Sud-Est, (Lyon, 21-22 Novembre 2002) (**Conférence invitée**)

2002-3 Manceau A. "Unlocking metal sequestration in soils", *Synchrotron Environmental Science II workshop*, Argonne, Chicago, (6-9 Mai 2002). (**Conférence invitée**)

2002-4 Dähn R., Scheidegger A.M. and Manceau A. "The use of polarized EXAFS to determine uptake processes of metal ions at the mineral-water interface", *International Workshop on Mineral Surface and Colloid Chemistry in Soil and Aquatic Environments*. University Karlsruhe, Germany, (8-9 Octobre 2002). (**Conférence invitée**)

2002-5 Dähn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Baeyens M., Bradbury M. H. "Surface reactivity of clay particles as studied by polarized EXAFS", *Goldschmidt Conference*, Davos, (18-19 Septembre 2002)

2002-6 Dähn, R., Scheidegger, A.M., Manceau A., Baeyens, B., and Bradbury, M.H. "Uptake mechanisms of Ni onto montmorillonite: A polarized EXAFS study" 39th Annual Meeting of The Clay Minerals Society, Boulder, USA, (8-13 Juin 2002)

2002-7 Isaure M.P., Manceau A., Laboudigue A., Sarret G., Tiffreau C. "Impact de la mise en dépôt d'un sédiment de curage contaminé sur un sol : spéciation et transfert du zinc, de l'échelle du terrain à l'échelle atomique", *Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilan et perspectives*, Maison de la Chimie, Paris, (12-13 Décembre 2002)

2002-8 Lanson B., Drits, V.A., Manceau A. "Structure of heavy metal sorbed birnessite. 18th General Meeting of the International Mineralogical Association, Edinburgh, Scotland (1-6 Septembre 2002)

2002-9 Manceau A., Toner B., Lanson B., Marcus M.A., Villalobos M., Sposito G. "Trace metal sequestration by and structure of Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*", *AGU*, San Francisco, (5-9 Decembre 2002).

2002-10 Panfili F., Sarret G., Manceau A., Marseille F., Laboudigue A. "Mécanismes de fixation du zinc, du plomb et du cadmium par phytostabilisation dans des sédiments contaminés : étude de la rhizosphère", *Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilan et perspectives*. Maison de la Chimie, Paris, (12-13 Décembre 2002)

2002-11 Glasson C., Geantet C., Lacroix M., Labruyere F. and Dufresne P., "De l'état oxyde à l'état sulfure : genèse de la phase active d'un catalyseur CoMo/Al₂O₃", *GECAT 2002*, Aussois (27-30 Mai 2002)

Poster

2003

Dähn R., Scheidegger A., Manceau A. "Uptake mechanisms of heavy metals on clay surfaces as determined by polarized EXAFS". 12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-12), Malmö, Sweden, (22-27 Juin 2003)

Isaure M.P., Manceau A., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A. “Zn speciation in a soil contaminated by the deposition of a dredged sediment by synchrotron x-ray techniques”, *XII International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, (26-30 Mai 2003)

Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Sarret G., Marcus M.A., Jacquet T. “Speciation and mobility of heavy metals (Zn, Cu and Pb) in soil contaminated by sewage irrigation”, *XII International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, (26-30 Mai 2003)

Panfili F., Manceau A., Sarret G., Kirpichtchikova T., Marcus M., Bert V., Laboudigue A., Libert M. “Direct and quantitative Zn speciation in a phytostabilized sediment”, *7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, (14-19 Juin 2003)

C E Tommaseo, A Manceau, B Lanson, G Sposito, “Structural Study Of Nickel- And Zinc-Doped Layer Type Manganese Oxides”, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, (8-12 Décembre 2003)

2002

Marcus M.A., Manceau A., Kersten M., and Tazaki K. “Zn speciation in two Fe-Mn banded systems”. *AGU*, San Francisco, (5-9 Décembre 2002)

2001

Testemale D., Hazemann J.L., G. Pokrovski, J. Roux : “Dissolution and solvating effects in subn and supercritical water”, *Molecular liquids conference*, Obernai, (Septembre 2001)

Biquard X., Hazemann J.L., P. Jeantet, E. Lahera, J.J. Menthonnex, O. Proux, J.P. Roux, Y. Soldo, P. Taunier, O. Ulrich : “French Absorption Spectroscopy beamline in Material and Environmental Sciences (FAME)”, *Users’s meeting of LURE*, Orsay (18-19 Janvier 2001)

Prat A., X. Biquard, Hazemann J.L., P. Jeantet, E. Lahera, J.J. Menthonnex, O. Proux, J.P. Roux, Y. Soldo, P. Taunier, O. Ulrich, “Monochromator development on FAME”, *Users’s meeting of LURE*, Orsay (18-19 Janvier 2001)

Séminaires

2003

Geantet C. “Genesis of the active phase of an hydrotreating CoMo catalyst”, *Centro de Investigaciones del Petroleo (CEINPET)*, La Havanne, Cuba (10 Juin 2003)

Manceau A. “Le devenir des métaux lourds dans les sols: Où et comment se cachent-ils? ” *DEA de Sciences de la Terre de Toulouse* (20 Novembre 2003), *ENS Lyon* (22 Mars 2003), *LGIT Grenoble* (12 Décembre 2002)

2002

Manceau A. “Unlocking metal sequestration in soils”, *Princeton University*, 20 Mai 2002.

Hazemann J.L. “The new French CRG Beam line FAME”, *meeting of the Scientific Advisory Committee of ESRF* (Novembre 2002)

Hazemann J.L. “Devenir des liaisons hydrogène dans l’eau supercritique”, *réunion du GDR 1880*, Arcachon (Septembre 2002)

Hazemann J.L. “Les nouvelles possibilités d’étude des fluides critiques par spectroscopie X” *Réunion annuel du Réseau HP HT*, Collonges la rouge

Thèses

- Denis Testemale, “Structures locales en solution aqueuse supercritique”, Thèse de l’Université Joseph Fourier de Grenoble spécialité Physique (2003)
- Devers Elodie, Thèse de l’Université Claude Bernard Lyon 1
- Anne Bénard, “Le Plomb et le Chrome dans les Ciments : Spéciation et Modélisation du Transfert au cours de la Lixiviation”, Thèse de l’Université Aix-Marseille III Spécialité Géosciences de l’Environnement (2003)
- Marie-Pierre Isaure, “Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé: évolution le long du profil pédologique”, Thèse de l’Université Joseph Fourier de Grenoble (2003)
- Jean-Sébastien Micha, “Etude structurale et morphologique de multicouches discontinues métal-oxyde”, Thèse de l’Université Joseph Fourier de Grenoble Spécialité Physique (2002)

Bilan des Expériences sur FAME en 2003

La liste des rapports d'expérience de l'ensemble des utilisateurs internationaux et nationaux, joint en annexe, permet d'avoir également une image plus réaliste et critique de la ligne. Ces rapports permettent de faire évoluer la ligne dans le sens souhaité par les utilisateurs.

Leurs principales demandes convergent vers l'aménagement d'un laboratoire de préparation d'échantillon, type laboratoire de chimie. Cette demande est liée à l'exiguïté de l'espace disponible actuellement sur la ligne. Le budget de réaménagement des locaux techniques des CRG demandé en 2002 sur la Structure d'Exploitation reconduite cette année doit permettre une meilleure intégration de cette demande.

du 5 au 11 février	Géraldine Sarret	LS-2141
du 13 au 18 février	Christophe Geantet	n°30-2-009
du 5 au 11 mars	Jens Kreisel	HS-2115
12 et 13 mars	TP HERCULES (3)	
du 14 au 19 mars	Jérôme Rose	n°30-2-611
3 avril	TP HERCULES (2)	
du 4 au 15 avril	Alain Manceau	n°30-2-609
du 16 au 24 avril	Denis Testemale	ME-616
du 24 au 29 avril	Denis Testemale	n°30-2-14
du 30 avril au 6 mai	Edmond Payen	n°30-2-621
du 7 au 10 mai	Installation KB	n°30-2-615
du 10 au 13 mai	Xavier Biquard	n°30-2-615
du 14 au 21 mai	Michel Schlegel	n°30-2-623
du 23 au 28 mai	Essais Si(220)	
du 12 au 17 juin	Guillaume Morin	n°30-2-633
du 18 au 21 juin	Hubert Renevier	n°30-2-636
du 21 juin au 1^{er} juillet	Yvonne Soldo	CH-1498
du 2 au 8 juillet	Barbara Gouget	n°30-2-626
du 9 au 12 juillet	Xavier Biquard	n°30-2-614
du 12 au 15 juillet	Hubert Renevier	n°30-2-636
du 16 au 22 juillet	Yves Noack	n°30-2-612
du 23 au 28 juillet	Michel Ripert	n°30-2-631
du 30 juillet au 7 août	Clotilde Gaillard	n°30-2-629
du 5 au 9 septembre	Georges Calas	n°30-2-061
du 10 au 18 septembre	Alessandro Arcovito	SC-1370
du 18 au 23 septembre	Paola d'Angelo	SC-1371
du 24 au 30 septembre	Jean-Pierre Gratier	commissioning
du 1^{er} au 7 octobre	Guillaume Morin	suite de n°30-2-060
du 28 octobre au 3 novembre	Xavier Biquard	n°30-2-055
du 3 au 11 novembre	Jacques Schott	n°30-2-063
du 12 au 18 novembre	Bénédicte Ménez	n°30-2-059
du 19 au 24 novembre	Alain Manceau	n°30-2-033
3 décembre	TP DEA « Jean-René Regnard » (2)	
nuit du 3 décembre	Christophe Geantet, test four catalyse	
4 décembre	TP DEA « Jean-Louis Hodeau »	
nuit du 4 décembre	Christophe Geantet, test four catalyse	
du 10 au 18 décembre	Alain Manceau	tests ME-613
nuits du 15, 16 et 17 décembre	Jean-Pierre Gratier	commissioning
du 27 au 30 janvier 2004	formation utilisateur	
du 30 janvier au 6 février	Alain Manceau	ME-613
du 6 au 17 février	Jean-Louis Hazemann	n°30-2-055
du 18 au 29 février	Denis Testemale	n°30-2-054

nombre d'équipes différentes accueillies : 22


nombre de TP : 8

Rapports d'expérience

Rapports d'expériences ligne CRG-FAME 2002-2003

Poster.....	19
Jérôme Rose (juillet 2002) <i>Consequence of the bioalteration precesses of the organic matter on the speciation and biodisponibility of heavy metals in soils (case of Cd)</i>	24
Jérôme Rose (septembre 2002) <i>Study of the oxidation products of naturally arsenic enriched Bangladesh ground waters.</i>	25
Jérôme Rose (septembre 2002) <i>Cement hydrates: the effect of leaching on the crystallographic sites of trace metals : case of Cr.</i>	26
Farid Juillot (octobre 2002) <i>Pb in soils.</i>	27
Géraldine Sarret (novembre 2002) <i>Mécanisme d'hyperaccumulation du zinc chez Arabidopsis halleri</i>	28
Christophe Geantet (décembre 2002 et février 2003) <i>QEXAFS in-situ : réactivité de catalyseurs bimétalliques PtPd en présence de H₂S.</i>	29
Virginie Simonet (février 2003) <i>Eau et environnement : étude in situ des mécanismes gouvernant la dilution et/ou la précipitation dans des conditions critiques : application à ZnBr₂</i>	30
Géraldine Sarret (février 2003) <i>Mécanisme de détoxification mutuelle du mercure et du sélénium par la bactérie Ralstonia Metallidurans CH34.</i>	32
Jens Kreisel (mars 2003) <i>Effet de la pression sur des ferroélectriques relaxeurs</i>	34
Jérôme Rose / Yves Noack (mars et juillet 2003) <i>Spéciation du Pb et Cd dans les particules atmosphériques émises par des émetteurs industriels et récupérées par des filtres autour des émetteurs.</i>	35
Alain Manceau (avril 2003) <i>Développement d'une procédure de quantification des espèces chimiques contenues dans des matrices naturelles hétérogènes</i>	36
Frédéric Panfili (avril 2003) <i>Atténuation de la mobilité du Zn dans un sédiment contaminé par phytostabilisation et apport d'amendements minéraux</i>	39
Tatiana Kirpichtchikova (avril 2003) <i>Principe de la phytoremédiation dans une application réelle</i>	42
Caterina Tommaseo (avril 2003) <i>Mécanisme d'adsorption du nickel et du zinc sur la lithiophorite</i>	44
Denis Testemale (avril 2004) <i>Etude XAFS de solutions aqueuses de chrome en conditions supercritiques et de l'oxyde d'uranium dans l'eau supercritique.</i>	47
Michel Schlegel (mai 2003) <i>Mécanisme d'adsorption du Nd et de Lu sur des silicates.</i>	49
Barbara Gouget (juillet 2003) <i>Résistance des bactéries aux oxyanions de sélénium</i>	50
Xavier Biquard (juillet 2003) <i>Etude de l'incorporation de l'In dans AlGaIn</i>	52
Yves Noack / Jérôme Rose (juillet 2003) <i>Consequence of the bioalteration precesses of the organic matter on the speciation and biodisponibility of heavy metals in soils (case of Cd)</i>	53
Michel Ripert (juillet 2003) <i>Environnement local de l'Iode implanté dans du Zirconium</i>	54
Georges Calas (septembre 2003) <i>Environnement du vanadium dans des matériaux composites (vitrocéramiques) et du chrome dans des minéraux.</i>	55
Alessandro Arcovito (septembre 2003) <i>TDS-XANES of YQR myoglobin</i>	58
Xavier Biquard et Olivier Ulrich (octobre 2003) <i>Test d'un miroir micro-focalisant</i>	60

Jérôme Rose (juillet 2002) Consequence of the bioalteration processes of the organic matter on the speciation and biodisponibility of heavy metals in soils (case of Cd)

	Experiment title: Consequence of the bioalteration processes of the organic matter on the speciation and biodisponibility of heavy metals in soils (case of Cd)		Experiment number: Fame commissioning
	Date of experiment: from: July 10 th to 15 th		Date of report: 23-09-02
Beamline: BM30B FAME	Local contact(s): Olivier Proux		Received at ESRF:
Shifts: commissioning			
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Jérôme ROSE*, Anne BENARD* *CEREGE, Physico-chimie des interfaces Européole de l'Arbois BP 80 13545 Aix-en-Provence France			

Report:

Durant la période de test de la nouvelle ligne XAS FAME (juillet 2002), des échantillons naturels de matières organiques contaminées en cadmium ont été analysés. La configuration de la ligne ne se prêtait pas vraiment à l'enregistrement de spectres XAS à haute énergie, car à l'heure actuelle seuls les cristaux Si(111) existent. Néanmoins, et malgré des conditions angulaires du monochromateur très défavorables, il a été possible d'obtenir une tache focale tout à fait satisfaisante de l'ordre de 200x200 µm. Malheureusement des problèmes d'instabilité thermique du monochromateur, à l'origine de la vibration du faisceau, n'ont pas permis d'analyser convenablement les échantillons de matière organique de sols. En effet le système de refroidissement des cristaux du monochromateur utilise l'azote liquide du réseau de l'ESRF. Hors la pression n'est pas stable et des dégazages d'azote se produisent périodiquement. Les brusques modifications de pression engendrent des vibrations sur le premier cristal. Différentes configurations ont été testées afin de diminuer au maximum ces vibrations mais sans succès. Cet échec est lié principalement aux conditions angulaires des cristaux Si(111) à 27 KeV. La moindre instabilité du premier cristal perturbe fortement le signal XAS enregistré. Ainsi le rapport signal/bruit des spectres était très faible. La figure suivante présente le coefficient d'absorption d'un échantillon de Cadmium acétate (composé de référence). Malgré un temps d'acquisition de 6 secondes en fin de spectre, la qualité du signal reste assez mauvaise. La mise en place d'un séparateur de phase sur le circuit d'azote liquide, en amont du monochromateur améliorera sans aucun doute la stabilité thermique du monochromateur ainsi que sa stabilité mécanique.

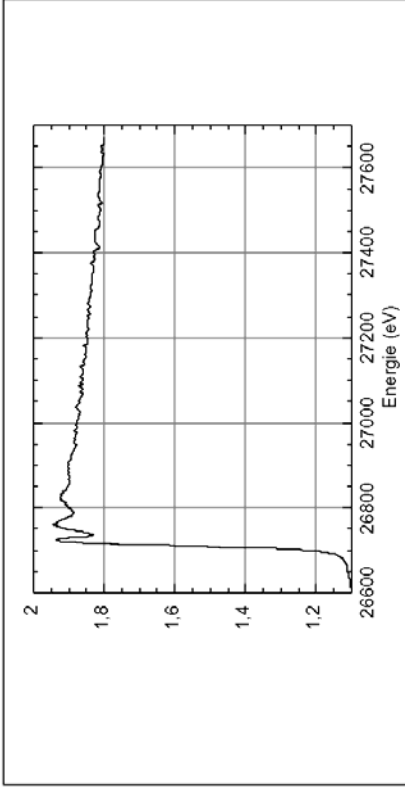


Figure 1 : coefficient d'absorption de Cd-acetate
 La figure suivante correspond au coefficient d'absorption d'un échantillon de matière organique dont la teneur en cadmium est de 200 ppm.

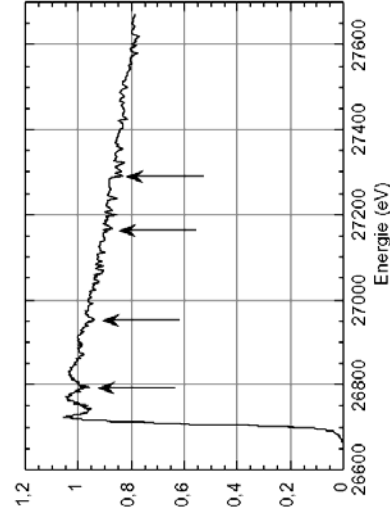


Figure 1 : coefficient d'absorption de Cd-acetate
 Toutes les zones pointées par les flèches correspondent à des accidents thermiques assez brutaux. Durant des périodes de bonne stabilité thermique, la qualité du signal était excellente. Malheureusement ces périodes de courte durée ne permettaient pas d'enregistrer un spectre dans sa totalité. En revanche la sensibilité de la ligne pour des échantillons ayant des teneurs très faibles en élément cible, est 3 fois supérieure à celle obtenue sur la précédente ligne BM 32. Cette amélioration permet d'envisager de nombreuses applications notamment en sciences de l'environnement.

Jérôme Rose (septembre 2002) Study of the oxidation products of naturally arsenic enriched Bangladesh ground waters.



Experiment title: Study of the oxidation products of naturally arsenic enriched Bangladesh ground waters.		Experiment number: ME 513
Beamline: BM30B FAME	Date of experiment: from: September 4 th to 9 th , 2002	Date of report: 23-09-02
Shifts: 9	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann	Received at ESRF:
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Jérôme ROSE*, Sophie THORAL*, Thierry HEULIN*, Jean-marie GARNIER ¹ , Alexander VAN GEELEN ² ¹ CEREGE, Physico-chimie des interfaces Européenne de l'Arbois BP 80 13545 Aix-en-Provence France; ² Laboratoire d'Ecologie Microbienne de la Rizosphère - U.M.R. 163, C.M.R.S.-C.E.A., F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, ³ Lamont Doherty Earth Observatory, University of Columbia, Palisades, NY 10964-USA		
Report: Arsenic poses a grave threat to human health in the southern portions of Bangladesh and West Bengal, where millions of people are drinking groundwater with naturally elevated concentrations of arsenic, a highly toxic and carcinogenic substance. As concentrations above 10 µg/l (the World Health Organization (WHO) Maximum Contamination Level in Bangladesh), are found in over 50% of the wells, placing an estimated 20 million people at risk of developing neurological, skin diseases and cancer. An international research project between Columbia University (New York), the CEREGE (Aix-en-P ^{ce}), and the LEMIR (CEA, Cadarache) started year 2000. The aim of that project is to characterize biologically, physically and chemically this complex system and then propose simple and efficient water treatment procedures. Previous results indicate the great importance of iron in controlling As concentrations in waters. Then the logical way for As removal should be to oxidize these waters and thus favor As-Fe precipitation. However, due to highly variable physico-chemical conditions, As removal is unpredictable. The aim of our experiments was to determine As speciation in powder resulting from freeze-dried oxidized waters from Bangladesh wells, to better understand the coprecipitation of Fe and As in such a complex system and to improve the As immobilization during the oxidation of groundwater. As K-edge XAS experiments have been carried out on the new XAS CRG French beamline (FAME). The Si(111) monochromator was used and the samples were recorded in the fluorescence mode due to the low As concentration in the freeze dried samples, with a multi-channel fluorescence detector. The sensitivity of the beamline allowed us to scan even the lowest As concentrations samples. But one difficulty was encountered that was related to the stability of the beam. The cooling of the first crystal of the monochromator realized with liquid nitrogen lead to beam vibrations, due to N ₂ pressure modifications in the ESRF network. These vibrations resulted in a decrease of the signal to noise ratio.		

Thus the scanning time for each sample was relatively high. The N₂ phase separator that will be installed before the first crystal of the monochromator will highly increase the stability of the beam

The XANES results indicate that As is at the 5+ oxidation state for all freeze-dried water samples. The XAS results are presented in the following figure. The Fourier transforms (FT) of the natural samples spectra are compared with spectra of reference compounds : Arsanic acid (HNC₆H₄AsO₃H₂), Scorodite (FeAsO₄) and Arsenolite (As₂O₃) and the spectrum of a As/Fe coprecipitated sample. The Fourier transforms of the natural samples

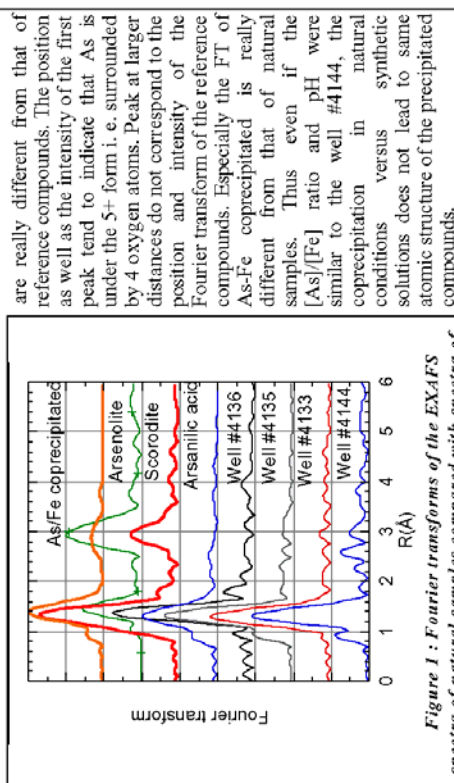


Figure 1 : Fourier transforms of the EXAFS spectra of natural samples compared with spectra of reference compounds

The result confirms water oxidation kinetics that were realized on field which highlight that phosphates, silicates and natural organic matter may inhibit As-Fe complexation. The low intensity of the peaks in the 2-4 Å range for the natural samples strongly suggests that the As-Fe interaction is not that important and that the As behavior is not totally controlled by Fe at the atomic level. The modeling of the EXAFS spectra is under progress.

J rome Rose (septembre 2002) Cement hydrates: the effect of leaching on the crystallographic sites of trace metals : case of Cr.



Experiment title: Cement hydrates: the effect of leaching on the crystallographic sites of trace metals : case of Cr.		Experiment number: 30-02-17
Beamline: BM30B FAME	Date of experiment: from: September 7 th to 10 th , 2002	Date of report: 23-09-02
Shifts: 9 Olivier Proux	Received at ESRF:	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): J�rome ROSE*, Anne BENARD*, Jean-Marie GARNIER, Jean-Louis HAZEMANN*, William W.E. STONE ³ *CEREGE, Physico-chimie des interfaces Europ�le de l'Arbois BP 80 13545 Aix-en-Provence France; ² Laboratoire de Cristallographie-Bp166. 38042 Grenoble, Cedex9 France; ³ ULB, Phys. General, Av. F. Roosevelt 1050 Bruxelles BELGIQUE		
Report: Cement high affinity for heavy metals (HM) has encouraged the industry to use hazardous waste as fuel for the cement kilns. This co-firing technique is really interesting in an environmental point of view, since the quantity of hazardous waste is reduced and heavy metals are trapped in cement. The concentrations of HM in cement never exceed few hundred ppm. To assess the environmental risks linked to the use of these materials, it is essential to study the effect of water on the physico-chemical stability of these metals in the hydrated materials. Standard leaching tests performed on cements manufactured with hazardous waste have revealed low levels of released metals; however, the total metal release was dependent on the cement and the secondary hydrate phase composition. Thus, to predict the long term metal leaching behavior and the associated environmental and human health risks, it is crucial to determine the evolution of the crystallographic sites of the heavy metals in the cement during the leaching. Our recent micro-Xanes experiments (ID21 ME317) indicated that Cr(VI) is present in the leached zone even after 40 days of leaching. The aim of XAS experiments was to implement micro-XANES results by determining the Cr crystallographic sites in the different zone of altered cements and to compared Portland cements with Slag-cements. XAS experiments were conducted on the new French CRG beamline FAME (BM30B). Cr K-edge XANES and EXAFS experiments have been carried out with the Si (111) monochromator crystals and by using the fluorescence detection mode. By combining the high brilliance from the ESRF synchrotron source with a multi-channel fluorescence detector, we were able to obtain spectra with a very high signal/noise ratio for low Cr concentrations. The number of Cr X-ray fluorescence counts on FAME is 3 times higher than that obtained on the previous BM32 beamline, for similar Cr content. With this sensitivity improvement we were able to scan cement samples with 30 ppm in Cr. Unfortunately the 200x200 �m spot with such high brilliance modified the redox state of Cr. Figure 1 presents the decrease of the pre-edge peak intensity with time. This pre-edge peak		

corresponds to the presence of Cr(VI) in cement samples. As it can be observed the curve reaches a constant value after 1000 to 1500 sec. The spectrum recorded after 1600 seconds (figure 2) indicates that the decrease of the pre-edge from 0.23 to 0.207 corresponds to a decrease of the Cr(VI)/Cr(tot) ratio from 92% to 82%. This Cr(VI) reduction during the first

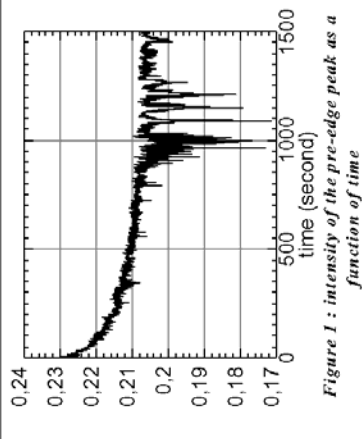


Figure 1 : intensity of the pre-edge peak as a function of time

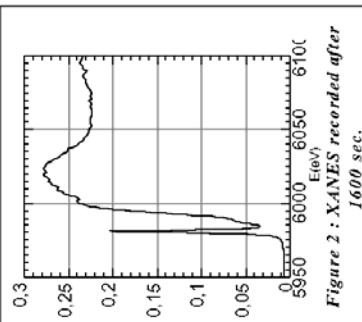


Figure 2 : XANES recorded after 1600 sec.

20 to 25 minutes is a strong limitation in the determination of the actual Cr(VI)/Cr(tot) ratio.

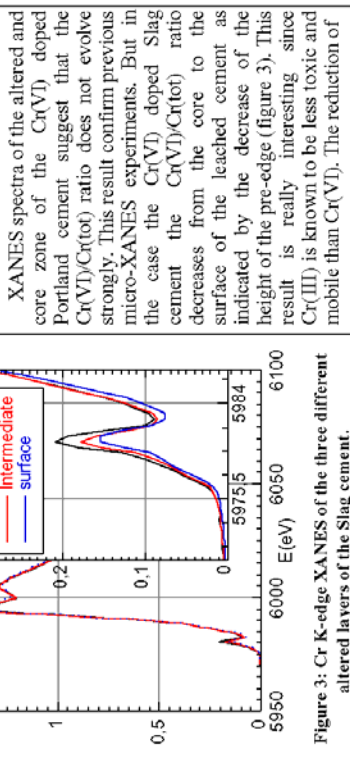


Figure 3 : Cr K-edge XANES of the three different altered layers of the Slag cement.

XANES spectra of the altered and core zone of the Cr(VI) doped Portland cement suggest that the Cr(VI)/Cr(tot) ratio does not evolve strongly. This result confirm previous micro-XANES experiments. But in the case the Cr(VI) doped Slag cement the Cr(VI)/Cr(tot) ratio decreases from the core to the surface of the leached cement as indicated by the decrease of the height of the pre-edge (figure 3). This result is really interesting since Cr(III) is known to be less toxic and mobile than Cr(VI). The reduction of Cr(VI) is certainly due to the presence of Fe(II) in the slag.

The modelling of the EXAFS part (under progress) will help the understanding of the Cr reduction in the case of Slag cements and the determination of the evolution of the crystallographic site of Cr.

Materials and methods

Five soil samples with Pb concentration ranging from 1500 to 3000 mg Pb / kg soil and a sample of pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$), which serve as a model compound for Pb chemical form in soil samples, were studied during this project.

EXAFS data were recorded at the Pb $L_{II,III}$ -edge (13.055 keV) at cryogenic temperature (20K), with a monochromator equipped with two Si(111) crystals. Due to their low Pb concentration, EXAFS data of the five soil samples were collected in fluorescence mode using a germanium 30-element solid state detector. Since these soil samples contain large amount of Fe (5 wt%), a Cr filter was used to damp the fluorescence of this element. No filter was used to attenuate the Rayleigh scattering of the beam. Between 6 and 8 scans were recorded for each sample. Due to its large Pb concentration, the pyromorphite sample was dilute in cellulose to reach the optimal Pb concentration for EXAFS experiment in transmission mode. Only two scans were necessary to reach a good signal/noise ratio for this sample.

Quality of the raw EXAFS spectra of soil samples

The signal to noise ratio of the data recorded with the Si(111) crystals is good but the spectra are not usable after $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$ because of the presence of defects which can be evidence on a zoom on the EXAFS oscillations of the raw fluorescence spectrum (sum of 6 scans) of one of the five soil samples (Figure 1A). These defects induce artifacts on the corresponding EXAFS spectra as can be seen on the EXAFS spectrum obtained from the raw data presented in Figure 1A (Figure 1B).

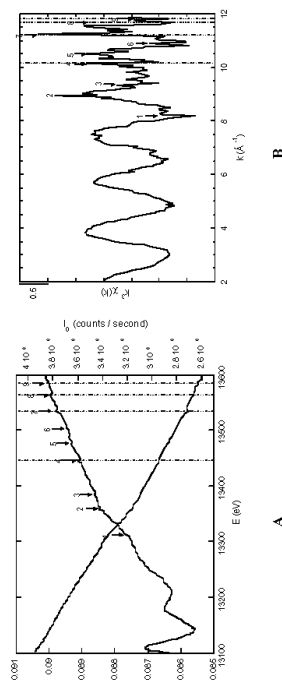


Figure 1 . A - EXAFS region of the Pb- $L_{II,III}$ edge raw spectrum of the rhizospheric soil after 1 week Pea growth with double solid phosphate adding (I_0 is also plotted for comparison). B - EXAFS spectrum corresponding to the raw spectrum presented in Figure 1A. Arrows indicate defects which are labelled from 1 to 9. Dotted lines indicate glitches which are visible on I_0 on Figure 1A.

Some of the defects can be related to glitches which are visible on I_0 (Figure 1A). These glitches occur at the same energy in all the spectra of the soil samples (Figure 2) and are not related to impurities absorption edges. Other defects are not related to artifacts in I_0 and might have many origin which are not yet understood (heterogeneity of the samples, diffraction peaks in the sample, non-linearity between I_0 and I combined with a noisy I_0 ,...). These defects appear at various positions among the spectra of the soil samples (Figure 2).

Interpretation of the EXAFS spectra of soil samples

The EXAFS spectra of the five soil samples studied during this project are presented in Figure 2. Comparison of the spectra in the $2-8 \text{ \AA}^{-1}$ k-range does not indicate major changes among the samples studied, although some slight differences can be observed in the amplitude and position of the third EXAFS oscillation. Unfortunately, the $8-10 \text{ \AA}^{-1}$ k-space region, which might have contained diagnostic information about Pb - 2nd neighbors in the samples studied, was not usable. Consequently, it is difficult to relate these slight differences to changes in Pb speciation or to instrumental and/or numerical artifacts.

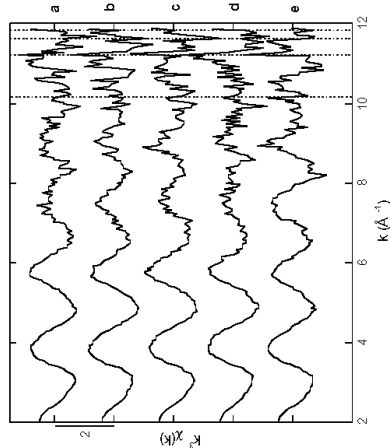


Figure 2 . Pb- $L_{II,III}$ edge EXAFS spectra of a - reference soil, b - rhizospheric soil after 1 week Pea growth with soluble phosphate adding, c - rhizospheric soil after 1 week Tomato growth with soluble phosphate adding, d - rhizospheric soil after 1 week Pea growth with double soluble phosphate adding, and e - rhizospheric soil after 1 week Pea growth with double solid phosphate adding. Dotted lines indicate glitches which are visible on I_0 on Figure 1A.

Conclusions

EXAFS data recorded in transmission mode on the pyromorphite reference sample did not show the artifacts encountered during EXAFS experiments in fluorescence mode on dilute soil samples. For these latter samples, systematic bias in the data above $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$ precluded a reliable interpretation of the data in terms of change in Pb speciation among the samples.

Some of the artifacts, especially the glitches, observed on our data should not be topical since the Si(111) set of crystals used during this project was replaced by a new set of Si(220) crystals. Attention should be put on the quality of EXAFS data recorded with this new set of crystals at the Pb $L_{II,III}$ -edge energy on dilute samples.

Concerning other artifacts, their origin needs to be found to help improvements on BM30B FAME beamline and on samples quality.

Géraldine Sarret (novembre 2002) Mécanisme d'hyperaccumulation du zinc chez *Arabidopsis halleri*



Experiment title: Mécanisme d'hyperaccumulation du zinc chez <i>Arabidopsis halleri</i> Mechanism of Zn hyperaccumulation in <i>Arabidopsis halleri</i>		Experiment number: 30-02-20
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 10 Nov 2002 to: 26 Nov 2002	Date of report: 25 Feb 2002
Shifts: 42**	Local contact(s): Olivier Proux and Xavier Biquart	Received at ESRF:
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): *Géraldine Sarret Pierre Saumitou-Laprade *Alain Manceau *Frédéric Panfili *Nicolas Geoffroy		

** : This beamtime concerns 5 experiments from the same laboratory, which have been grouped together: Experiments 30.02.01/16, 30.02.01/18, 30.02.01/19, 30.02.01/20, and 30.02.01/21.

Report:

The main proposer was in maternity leaves at the time of the experiment. The beamtime was used by the other users of the four experiments mentioned above.

Concerning the mechanisms of Zn hyperaccumulation in *Arabidopsis halleri*, an article has been published, based on EXAFS data obtained during previous experiments:
 Sarret, G., Saumitou-Laprade, P., Bert, V., Proux, O., Hazemann, J. L., Traverso, A., Marcus, M. A. and Manceau A. (2002) Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiology* 130: 1815-1826.

Abstract

The chemical forms of zinc in the Zn tolerant and hyperaccumulator *Arabidopsis halleri* and in the non-tolerant and non-accumulator *Arabidopsis lyrata* ssp. *peirava* were determined at the molecular level by combining chemical analyses, extended X-ray absorption spectroscopy (EXAFS), synchrotron-based X-ray microfluorescence (μ SXRF) and μ EXAFS. Plants were grown in hydroponics with various Zn concentrations, and *A. halleri* specimens growing naturally in a contaminated site were also collected. Zn speciation in *A. halleri* was independent of the origin of the plants (contaminated or non-contaminated) and Zn exposure. In aerial parts, Zn was predominantly octahedrally coordinated and complexed to malate. A secondary organic species was identified in the bases of the trichomes, which contained elevated Zn concentrations, and in which Zn was tetrahedrally coordinated and complexed to carboxyl and/or hydroxyl functional groups. This species was detected thanks to the good resolution and sensitivity of μ SXRF and μ EXAFS. In the roots of *A. halleri* grown in hydroponics, Zn phosphate was the only species detected, and is believed to result from chemical precipitation on the root surface. In the roots of *A. halleri* grown on the contaminated soil, Zn was distributed in Zn malate, Zn citrate, and Zn phosphate. Zn phosphate was present in both the roots and aerial part of *A. lyrata* ssp. *peirava*. This study illustrates the complementarity of bulk and spatially resolved techniques, allowing the identification of (1) the predominant chemical forms of the metal, and (2) the minor forms present in particular cells, both types of information being essential for a better understanding of the bioaccumulation processes.

Christophe Geantet (décembre 2002 et février 2003) QEXAFS in-situ : réactivité de catalyseurs bimétalliques PtPd en présence de H₂S.

**EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE**

Programme Committee
Proposal Number
N° Projet Comité de
Programme
30-02-9

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

In-situ QXAFS for the reactivity of bimetallic PtPd supported catalysts towards H₂S: support effect and thioreistance.

LIGNE : FAME
INSTRUMENT : PETITS ANGLES EXAFS

NUMBER OF RUNS US ED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 12

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : 13/02/03-18/02/03.

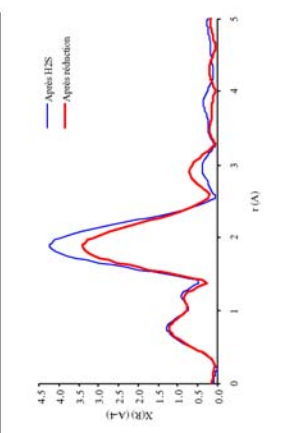
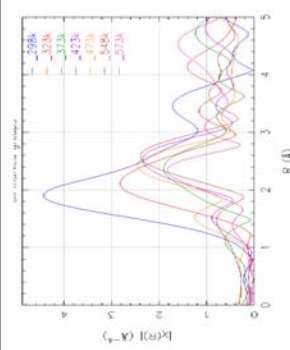
AUTHORS : AUTEURS : C. Geantet*, E. Devers*, J. L. Rousset*, S. Arrii*


**EXPERIMENTAL REPORT 2
RAPPORT D'EXPERIENCE**

This experience was the complement of the runs performed from 04/12/02 to 09/12/02 (see report 1). During this previous period attempts to perform QEXAFS failed. During this new run, QEXAFS at Pt LIII edge was available and complementary experiments done (see figure 1.). From these experiments, the reduction state is clearly evidenced during the temperature increase. QEXAFS at Pd K edge could not be achieved but it is now available on FAME. Samples are composed of Pt or bimetallic PtPd particles in the size range of 1 to 2 nm. Therefore they exhibit more than half of the atoms at the surface. Moreover, for PtPd particles segregation of Pd atoms at the surface is expected to occur.

Sensitivity to sulphur poisoning was studied and the partly reversible S was evidenced on Pt (Fig 2.) whereas irreversible poisoning was observed on Pd. It demonstrates also the segregation of the Pd on the surface of the bimetallic particles.

Fig 1. FT of Pt/ZrO₂ (1wt%) QEXAFS spectra (30 sec) during the reduction under H₂, Pt L_{III} edge.
Fig 2. FT of PtPd/PtO on alumina at 300°C, after treatment under H₂/H₂S and after reduction under H₂, Pt L_{III} edge.



	In-situ QXAFS for the reactivity of bimetallic PtPd supported catalysts towards H₂S : support effect and thioreistance.		30-02-9
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 04 /12/02 to: 10/12/02	Date of report: 16/12/02	
Shifts:	Local contact(s): Y. Soldo <i>Received at ESRF:</i>		
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): C. Geantet*, E. Devers*, J. L. Rousset*, S. Arrii* Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.			

Report: The objective of the study was to get structural and kinetic information on Pd-S and Pt-S bonds formed under in-situ conditions upon sulfidation and the reactivity of these bonds during reduction, or catalytic reaction of 1-butene in the presence of H₂/H₂S mixture. Attempt to use QEXAFS for time resolved studies could not be performed due to technical problems. Conventional EXAFS In-situ experiment were performed in fluorescence mode at Pt L_{III}-edge and Pd K-edge. The nature of the specimens i.e. supported nanoparticles of Pt and PtPd allowed to detect the chemical interactions the surface of the particles. The Figure 1 illustrates the transformations of a Pt/AuO₃ (1.22 wt% loading) catalysts under various treatments (Pt L edge) and Figure 2 the transformation of Pd neighbouring (Pd K edge) in PtPd/AuO₃ (0.12 wt%Pd).

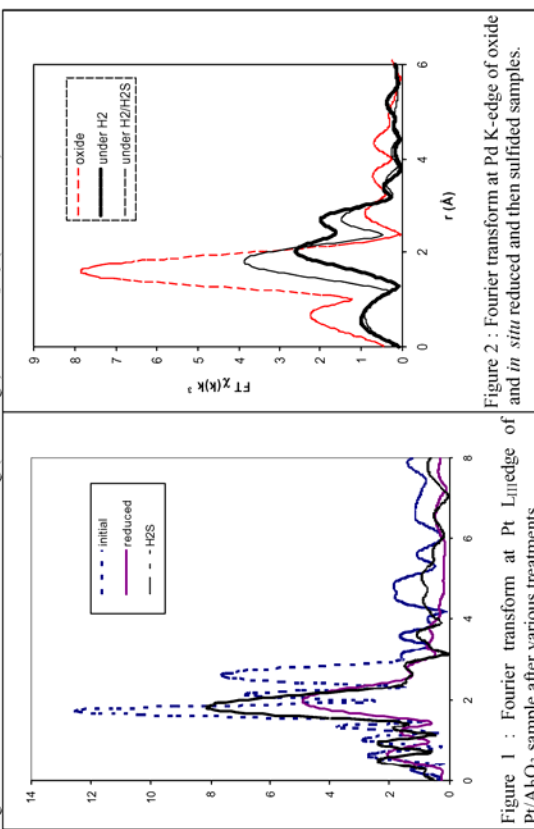


Figure 1 : Fourier transform at Pt L_{III}edge of Pt/AuO₃ sample after various treatments.
Figure 2 : Fourier transform at Pd K-edge of oxide and *in situ* reduced and then sulfided samples.

Virginie Simonet (février 2003) Eau et environnement : étude in situ des mécanismes gouvernant la dilution et/ou la précipitation dans des conditions critiques : application à $ZnBr_2$

décorréler les influences respectives de la concentration, de la pression et de la température, grâce à notre dispositif expérimental.

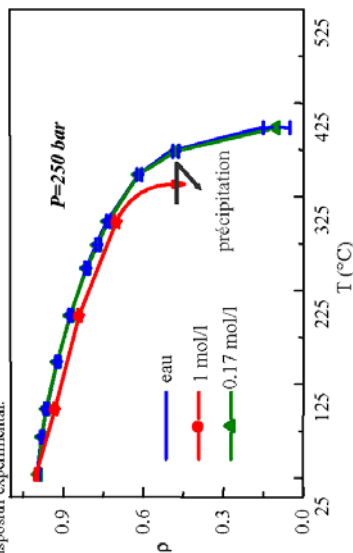


Figure 1 : évolution des hauteurs de absorption au zinc et du brome pour deux concentrations 1m et 0.17 m d'une solution aqueuse de $ZnBr_2$ à 250 bars en fonction de la température.

Analyse EXAFS

Nous avons ainsi commencé par étudier par absorption X l'évolution de l'ordre local d'une solution aqueuse de $ZnBr_2$, des conditions ambiantes jusqu'au voisinage du point critique de l'eau, c'est-à-dire une température $T=647,06$ K, une pression $P=220,41$ bars et une densité $\rho=322$ kg.m⁻³ pour différentes concentrations en sel. Des mesures en fonction de la pression jusqu'à 2000 bars à 30°C et 300°C ont également été acquises.

De ces résultats, il apparaît clairement que les principaux paramètres intervenant dans la formation de paires d'ions sont principalement la concentration et la température dans le domaine de pression et de température sondés (de 1 à 2000 bars et 30 à 300°C).

La figure 1 indique clairement qu'une précipitation apparaît pour la concentration à 1 m au dessus de 300°C contrairement à la solution 0.17m.

Le comportement général que nous avons mis en évidence lors de l'augmentation de la température est une disparition de la sphère d'hydratation pour l'anion Br⁻ et du cation Zn²⁺. Cette déshydratation s'accompagne de la diminution de la distance Zn²⁺-H₂O, alors que la distance Br⁻-OH₂ augmente. L'évolution de cette déshydratation en fonction de l'augmentation de la température est accompagnée par la formation d'une quantité de plus en plus importante de complexes $ZnBr_2 \cdot O_2$. Le processus de formation de paires d'ions apparaît rapidement, un état stationnaire est atteint pour des températures supérieures à 200°C alors que la déshydratation continue avec l'augmentation de la température. Quelles que soient les conditions physico-chimiques au dessus de 200°C, l'environnement local est constitué en moyenne de deux oxygènes autour des ions Br⁻ et Zn²⁺, et de deux atomes de Br autour du zinc. Pour les concentrations élevées, des espèces $ZnBr_4$ existent dans les conditions ambiantes.

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Projector/Compteur Projector Number
N° du compteur de projetor
30.1.136 et 32.1.135

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :
Application de l'eau supercritique à l'environnement: suivi des changements stochastiques autour des métaux lourds (Zn) par absorption X.

et Eau et environnement : étude in situ des mécanismes gouvernant la dilution et/ou la précipitation dans des conditions critiques : application à $ZnBr_2$

LIGNE : D2AM **IF**

INSTRUMENT : PETITS ANGLES EXAFS
7 CERCLES GM
FIP SUV

NUMBER OF RUNS USED
NOMBRE DES SESSIONS/EFFECTUES : 15 sh/ps
STARTING DATE
DATE DE DEMARRAGE :
AUTHORS : AUTEURS : Simonet V., Coulet V., Hémami J.L., Proust O., Arcand R., Guyonand O.

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Résultats déjà obtenu sur la spéciation du sel $ZnBr_2$ dans l'eau supercritique

Contexte scientifique :

Beaucoup d'études se sont focalisées sur le comportement très versatile de l'eau en fonction de la température et de la pression. L'eau, polaire à l'ambiante, a tendance à se comporter comme un fluide apolaire en régime supercritique et favorise ainsi la déshydratation des ions et la formation de paires d'ions, comme de nombreux calculs de dynamique moléculaire et des simulations Monte Carlo le prouvent. Cependant peu de travaux expérimentaux le démontrent.

Pour toutes les solutions ioniques considérées dans la littérature, les expériences d'absorption X, de diffusion X et de neutrons indiquent l'existence d'une forte déshydratation autour des cations et des anions en condition supercritique par rapport à l'ambiante.

Certains travaux de spectroscopie d'absorption X ont déjà été réalisés pour des solutions aqueuses d'électrolytes MX des conditions ambiantes aux conditions supercritiques, M étant un métal de transition et X=Cl ou Br⁻.

Notre choix s'est porté plus particulièrement sur le système sel $ZnBr_2$ en solution aqueuse pour plusieurs raisons. Le zinc est déjà l'un des éléments de grande toxicité le plus souvent rencontré dans les sites pollués ou dans les stations d'épuration. En outre, les seuils d'absorption du zinc et du Brome sont facilement accessibles et cela nous permet d'observer simultanément les comportements respectifs de l'anion et du cation.

Il existe quelques expériences similaires dans la littérature sur des systèmes équivalents ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $NiBr_2$). Cependant, si la formation de paires d'ions est parfois observée, elle n'est pas systématiquement détectée. Le lien entre la déshydratation et la formation de paires d'ions n'a jamais été exprimé clairement. Enfin aucune tendance générale ne se dégage : certains observent une contraction de la sphère d'hydratation tandis que d'autres mettent en avant une dilatation.

Toutes ces contradictions semblent être causées non seulement par les techniques employées, mais également par les conditions physico-chimiques du milieu (concentration, P, T) qui peuvent complètement changer d'une étude à l'autre. Certaines expériences sont effectuées uniquement dans le domaine subcritique, d'autres le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur en cellule fermée. Nous avons ainsi cherché à clarifier et à

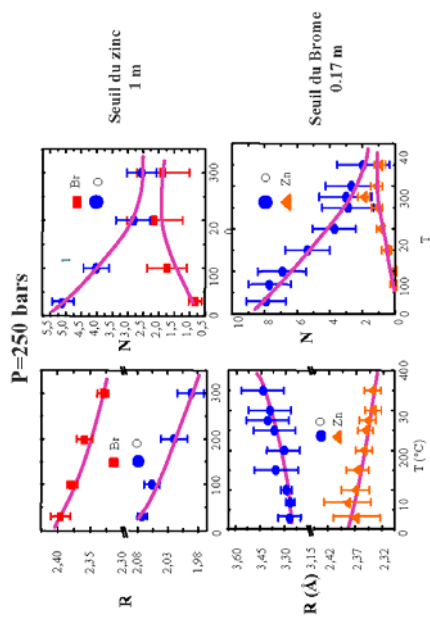


Figure 2 : évolution en fonction de la température des distances des paires Br(Zn)-O et Br-Zn et de leur nombre de coordination à 250 bar.

Analyse du XANES

L'analyse des spectres XANES met en évidence un changement de coordination pour le zinc ; il passe en effet d'un environnement octaédrique à l'ambiant à un environnement tétraédrique pour les faibles concentrations. Pour les concentrations plus élevées, l'environnement du zinc est constitué par un mélange d'octaèdres d'oxygènes et de tétraèdres de Brome.

La complémentarité entre l'EXAFS et le XANES a permis de déterminer sans ambiguïté la présence en domaine sub et supercritique de tétraèdres distordus Zn-2Br-2O, résultats confirmés par des mesures Raman. La contraction de la distance interatomique Zn-Br est certainement liée à la diminution des capacités d'écrantage des molécules d'eau avec l'augmentation de la température. Contrairement à ce qui est généralement admis, l'augmentation de la température ne produit pas automatiquement une augmentation du nombre de paires d'ions formés conduisant à la formation d'agrégats et donc à la précipitation. L'originalité de nos résultats réside dans le fait que nous avons clairement mis en évidence pour la première fois le type de complexe formé en conditions hydrothermales et l'apparition de paires d'ions Zn=Br. Deux articles présentent ces résultats : Simonet et al. J. of Chem. Phys. vol 117,6,2002 et vol 116,7,2002.

Géraldine Sarret (février 2003) Mécanisme de détoxification mutuelle du mercure et du sélénium par la bactérie *Ralstonia Metallidurans* CH34.



Experiment title: Mechanism of mutual detoxification of mercury and selenium by the bacteria <i>Ralstonia metallidurans</i> CH34		Experiment number: LS-2141
Beamline: BM 30B	Date of experiment: from: 05/02/2003 to: 10/02/2003	Date of report: 9/05/2003
Shifts: 15	Local contact(s): Olivier Proulx	Received at ESRF: Received at ESRF:
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Géraldine SARRET* and Nicolas GEOFFROY*: Groupe de Géochimie de l'Environnement, L.GIT/IRIGM, Université Joseph Fourier BP 53, F-38041, Grenoble cedex 9, France Barbara GOUGET*, Laure AVOSCAN*, Marie CARRIERE*, Richard COLLINS*, and Hicham KHODJA*: CEA-CNRS, Laboratoire Pierre-Sie-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France Jacques COVES*: CEA/DBMS/CB, Lab. de Chimie et Biochimie des Centres, Redox Biologiques, 17 Av. des Martyrs, F-38054 Grenoble cedex 9, France.		

Introduction:

The bacteria *Ralstonia metallidurans* CH34 is a microorganism characteristic of metal-contaminated biotopes, which can resist to a broad range of metals including Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ti²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, and CrO₄²⁻. In a previous experiment, we showed that it could also resist selenite (SeO₃²⁻) by reducing it into elemental selenium (monoclinic form), which was accumulated inside the cell (ROUX et al., 2001). However, the molecular mechanism of selenite bio-reduction is still unknown. A preliminary study of the bacteria in the presence of SeO₃²⁻ and Hg²⁺ suggested a possible mutual detoxification mechanism. So the original scope of this experiment was to study the reactions occurring in this ternary system (bacteria + Se + Hg), and to identify the final chemical forms of Se and Hg. However, in the following experiments we were not able to reproduce the phenomenon of detoxification. In consequence, we decided to further study the binary system (bacteria + Se), and particularly the kinetics of bio-reduction of selenite and selenate by the bacteria *Ralstonia metallidurans*, and by the cyanobacteria *Synechocystis*. This second strain is also a good model for the study of metal resistance and bio-reduction. It is representative of the phytoplankton, it is resistant to numerous metals, and its genome has been entirely sequenced.

Experimental

The bacteria were grown in solution, and 2 mM SeO₃²⁻ or SeO₄²⁻ were added at t₀. The systems were studied during 100 hours after the introduction of the contaminant, with an interval of 10h between each sampling for *R. metallidurans* CH34, and of 24h for *Synechocystis*. In addition, for *Ralstonia metallidurans* CH34, a sampling was realized at t₀, t₀ + 30 min and t₀ + 2 hours. For each sampling, the bacteria and the solution were separated by centrifugation. Total Se concentrations in the supernatants and in the bacteria were measured by ICP-MS. Concentrations ranged from 1 to 250 mg Se g⁻¹ of protein for the bacteria, and from 1 to 2 mM for the solutions.

Se K-edge XANES spectra for the bacteria and for the supernatants were recorded in fluorescence mode using the 30-element Canberra detector. The spectra were calibrated, normalized, and simulated by linear

combinations using Se reference compound spectra (Fig. 1). Then, given the total Se concentration in each sample, the percentages of each Se species were converted into molar concentrations.

Results

The study of the supernatants shows that for both bacteria and for both oxyanions studied, the reactions always take place in the bacteria, as not in the solution. For *R. metallidurans* CH34 exposed to selenite, the bioaccumulation and bio-reduction is very fast, and no intermediate species was detected.

In the presence of selenate, *R. metallidurans* CH34 accumulates this oxyanion in much smaller amount (7 mg g⁻¹ Se per g of protein compared to 210 for selenite), and reduces it into organic selenium and selenite in various proportions as a function of the reaction time (Figures 1 and 2). Curiously, the selenite formed is not reduced into elemental selenium as in the previous system, but it is transformed into organic selenium. For instance, the selenite present in the bacteria at t = 36h (about 1.8 10⁻² mM per g of protein) is totally transformed into organic selenium at t=48h. Thus, several reactions take place in the bacteria:



The direct reaction Se(VI) => Organic Se could also occur. In order to better describe these reactions and their products, we plant to study the system on a longer time range, and using shorter sampling intervals at the beginning of the reaction. We will record XANES spectra as well as EXAFS spectra, as EXAFS is much more sensitive to organic species.

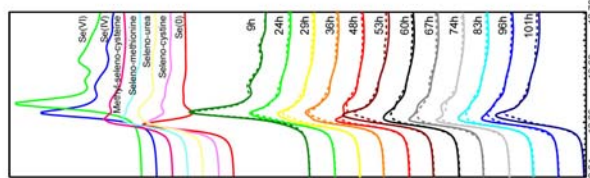


Fig. 1: XANES spectra for Se references and for *R. metallidurans* CH34 exposed to selenite. Dashed lines are the simulations using the reference spectra.

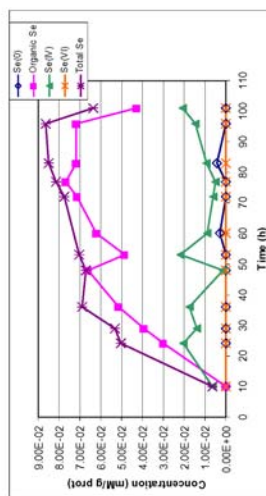


Fig. 2: Concentrations of the different chemical forms of Se in *R. metallidurans* CH34 exposed to selenite, obtained by simulation of XANES spectra and measurement of total Se by ICP-MS.

The bacteria *Synechocystis* also accumulates selenite and selenate. When exposed to selenite, this bacteria reduces it into organic Se (detected during the first 24h of the reaction) and then into elemental selenium (after 48h). Thus, the reaction scheme is:



When exposed to selenate, *Synechocystis* reduces it into organic selenium and elemental selenium in a small proportion (about 10%) during the first 100h of the reaction.

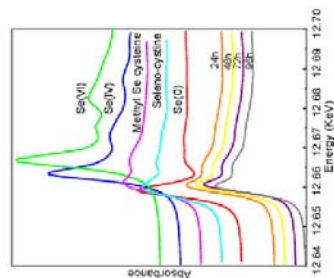


Fig. 3: XANES spectra for the bacteria *Synechocystis* in the presence of selenate. The chemical form of Se is identical in the four samples, i.e., organic Se and a minor proportion (about 10%) of elemental Se.

Thus, this bacteria is able to reduce organic Se into elemental Se when Se is supplied as selenite, but not when Se is supplied as selenate. We plan to follow this system on a longer time range to see whether organic Se is reduced into elemental Se later.

Conclusions

This experiment brought several new findings on the bioreduction capabilities of the two bacterial strains investigated, and on the mechanisms and kinetics of the reactions: Selenite is accumulated and immediately reduced into elemental selenium by *R. metallidurans* CH34, whereas the bioreduction of selenite goes through an organic intermediate for *Synechocystis*. In the case of selenate, the oxyanion is accumulated and reduced into selenite (minor species) and organic selenium (major species) in the case of *R. metallidurans* CH34, and into organic selenium and then elemental Se in the case of *Synechocystis*.

These different behaviors as a function of the bacterial strain and of the initial form of Se data raise several questions:

- Why is selenite formed in *R. metallidurans* CH34 not reduced into elemental selenium, but transformed into organic Se ?
- Can this organic Se species be then reduced into elemental Se, as shown for *Synechocystis* in the presence of selenite?
- Why is *Synechocystis* able to reduce organic Se into elemental Se when Se is supplied as selenite, but not when Se is supplied as selenate ?
- What is the exact nature of the organic Se species found in the bacteria ?

To answer to these questions, further experiments are planned, in which the various systems will be studied at appropriate contact times. EXAFS spectra will be recorded in addition to XANES spectra, as it allows the distinction of the various organic forms of Se. In addition, some genetically transformed strains of *R. metallidurans* and of *Synechocystis*, which are hyper-resistant or hyper-sensitive to the oxyanions, will be studied. The differences in the expression of the metabolic ways involved in Se tolerance, accumulation and bioreduction might help to better delineate these pathways.

Bibliography

- Roux M., Sarret G., Pignot-Paintrand I., Fontecave M. and Covès J. (2001) Mobilization of Selenite by *Rakstonia metallidurans* CH34. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**(2), 769-773.



ESRF

Experiment title: High pressure XAS investigation of relaxor ferroelectrics		Experiment number: HS2115
Beamline: BM30b	Date of experiment: from: 05 March 2003 to: 11 March 2003	Date of report: 28/08/03
Shifts: 15	Local contact(s): J. L. Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): J. Kreisel* , B. Chaabane* , F. Hippert* LMGP, ENSPG B. Dkhil* SPMS, Ecole Centrale Paris		

Report:

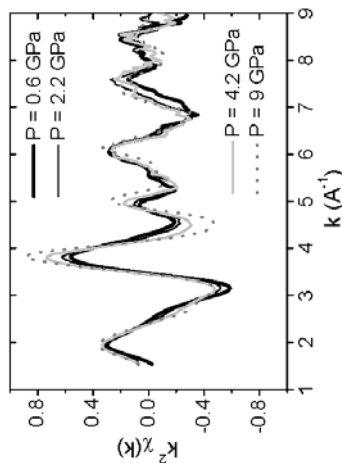
The aim of the experiment was to investigate the effect of pressure on the local structure in relaxor ferroelectrics. Relaxors form a special class among ferroelectric materials with outstanding electromechanical properties of which the understanding remains a challenging problem. It is generally admitted that their dielectric properties are related to the existence of different nanoscale polar regions. Therefore local order studies of these materials are of tremendous importance. The interest of applying pressure to such systems has been previously demonstrated from our Raman studies [1] and from our recent X-ray diffraction studies performed on beamline ID30 at ESRF [2,3,4] which both revealed clear structural evolutions under pressure.

In the initial project, we planned to collect EXAFS data as a function of pressure, using a diamond anvils cell, on two typical relaxor systems: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) at the Ti (K) and Bi (LIII) edges and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) at the Pb LIII and Nb K edges. We first had to find experimental conditions leading to reproducible EXAFS spectra. Spectra were recorded in transmission mode. In order to select an homogeneous part of the sample, we had to reduce considerably the beam size to 50 μm (diameter of the pressure cell window : 200 μm). We succeeded in studying the effect of pressure at the Bi LIII edge (13.4 keV) in the NBT sample but had no time to study neither the Ti edge nor the PMN sample. Since the sample

thickness for an absorption edge equal to one at the Bi LIII edge is 43 μm . The mass of the NBT sample in the beam was $\approx 1 \mu\text{g}$.

XAS spectra were measured at 0, 0.9, 1.5, 2.3, 3.2, 4.6, 5.5, 7.2, 8.2, 9.5 and 11.9 GPa at room temperature. After a careful procedure, all contributions of diffraction peaks, originating from the diamonds of the pressure cell, could be avoided in the interesting energy range [13.3-13.9 keV]. The acquisition of 4 spectra at each pressure was necessary in order to eliminate non reproducible artefacts. The time duration of one spectrum was about 30 minutes (counting time : between 2 and 4 seconds per point)

Several EXAFS oscillations ($k^2\chi(k)$) at the Bi LIII edge are represented in the figure below. A marked evolution is observed under pressure. From the comparison with X-ray diffraction data under pressure [4], it is clear that the pressure evolution of the local order around the Bi cation and of the average long range structure are different. Especially, the rhombohedral to monoclinic transition occurring between 1.6 and 2 GPa has no important consequences on the EXAFS spectra, which can be understood if the local order symmetry does not change when the crystal undergoes an average structural phase transition, as it is the case in KNbO_3 under pressure [5]. A paper presenting these results and their quantitative analysis is in preparation.




Pressure evolution of the EXAFS oscillations at the Bi LIII edge in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ at room temperature

The success of this experiment, despite its difficulties, opens the route towards investigations of local order under pressure in relaxor ferroelectrics.

[1] Kreisel J, Glazer AM, Bouvier P, Lucazeau G. 2001. Phys. Rev. B 63: 174106 ; Kreisel J, Dkhil B, Bouvier P, KatLM. 2002. Phys. Rev. B 65: 172101
 [2] J. Kreisel et al. ESRF experiment report HS1813 (2002).
 [3] Chaabane B., Kreisel J, Dkhil B, Bouvier P., Mezouar M. 2003, Phys. Rev. Lett 90 : 257601
 [4] Kreisel J, Bouvier P, Dkhil B, Thomas PA, Glazer AM, Welberry TR, Chaabane B., Mezouar M. 2003, Phys. Rev. B 68: 014113
 [5] Frenkel AI, Wang, FM, Kelly S, Ingalls R, Haskel D, Stern EA, Yacoby Y. Phys.Rev. B 56 10869 (1997).

Jérome Rose / Yves Noack (mars et juillet 2003) Spéciation du Pb et Cd dans les particules atmosphériques émises par des émetteurs industriels et récupérées par des filtres autour des émetteurs.

 Experiment title: Speciation of metal in aerosol emitted by metallurgic plants and incinerators : Pb and Cd case	Experiment number: 30-02-612
	Date of experiment: from: march 12th to 19th and July 16 th to 22 th , 2003
Beamline: BM30B FAME	Date of report: 06-10-03
Shifts: 9	Received at ESRF: Jean-Louis Hazemann
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Yves NOACK*, J�rome ROSE*, M Le FLOCH*, M. COLLET*, D. BORSCHNECK*, F. BERHO*, O. DONARD*, CEREGE-IFER PMSE 112, Europ�le de l'Arbois BP 80 13545 Aix-en-Provence France; ² LECES - BP 40223 57282 MAIZIERES LES METZ CEDEX, ³ LCBIE - Universit� de Pau - Heitoparc - 2 AV Pr�sident Angot - 64000 Pau	

Report:

Currently, it is increasingly asked to manufacturers to make an evaluation of the sanitary impact of their atmospheric emissions. Knowing that it has been clearly demonstrated, especially for metals, that the chemical forms of an element governs its toxicological properties, as well as its mode of transfer in the environment, it becomes necessary to characterize metallic species emitted by the main transmitter manufacturers. But only few studies have been devoted to determine the speciation of heavy metal using XAS. Two industrial atmospheric particles transmitters have been studied. The first is representative of the steel industry and is located in the south of France and the second transmitter corresponds to a municipal waste incinerator plant in the area of Toulon (south of France). We have also used atmospheric filters to collect aerosols at various distances from the two transmitters.

XAS experiments have been conducted on the XAS CRG BM-30b French beamline (FAME). In the case of the Pb LIII edge, the Si(111) monochromator was used. The beam was focused vertically on the sample using the 2nd mirror and horizontally with the second crystal of the monochromator. The spot size was 200*200 m. At the Cd K edge, the second mirror was removed, and we used the Si(220) monochromator. XAS spectra were recorded in the fluorescence mode with a high purity Ge multichannel fluorescence detector. The quantity of atmospheric particles collected at the source was enough to prepare and press fine powders to be scanned. Unfortunately the mass of particles collected by the filters around the industrial plants were low and generally below 10 mg/cm². Therefore we have not removed the particles from the filters and decided to scan the filters. To increase the signal, the angle between the incident beam and the filters was decreased at maximum. Depending on the sample the angle was in the 4-8  range. Filter before use was scanned to determine the fluorescence background.

Figure 1 compares Pb-LIII edge EXAFS spectra of the two atmospheric samples with different reference compounds. The features of the EXAFS spectrum of the Pb-FeOOH sample (Pb coprecipitated with FeCl₃) are similar to the features of the Steel plant EXAFS spectrum (figure 2). The modelling of the EXAFS signal indicates that the second coordination sphere of Pb is composed by Fe atoms. This result is not surprising. For the Municipal waste incinerator sample, the EXAFS curve presents some similarities with the EXAFS features of the PbSiO₃ sample in the 2.5-5   range. But both spectra can not be superimposed.

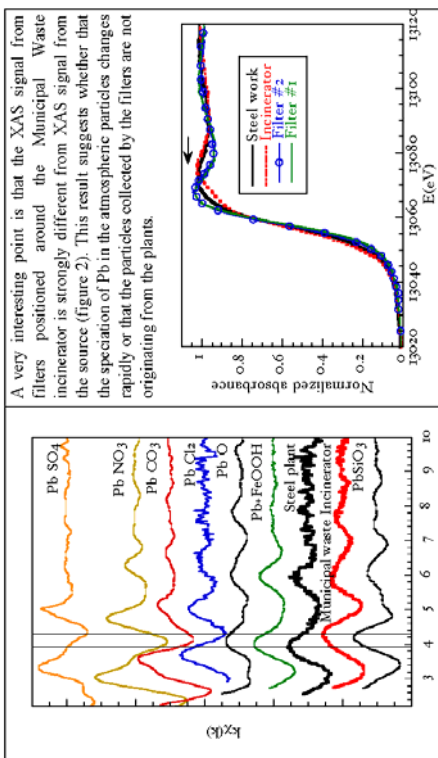


Figure 1: Pb-LIII EXAFS spectra of atmospheric particles from industrial transmitters compared with spectra of reference compounds

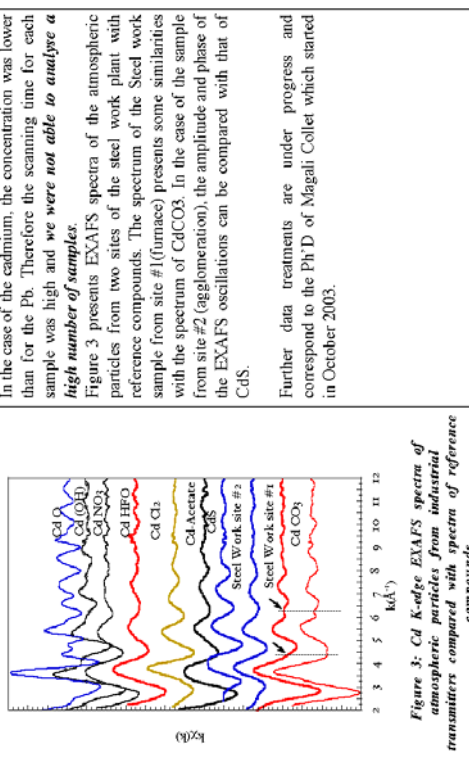


Figure 2: Cd K-edge EXAFS spectra of atmospheric particles from industrial transmitters compared with spectra of reference compounds

A very interesting point is that the XAS signal from filters positioned around the Municipal Waste incinerator is strongly different from XAS signal from the source (figure 2). This result suggests whether that the speciation of Pb in the atmospheric particles changes rapidly or that the particles collected by the filters are not originating from the plants.

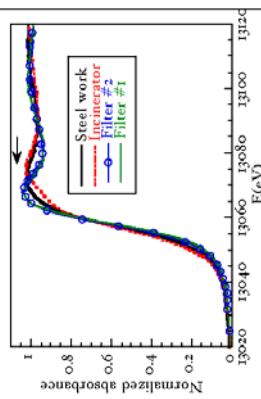


Figure 3: XANES of the source and the filters EXAFS modelling are still under progress.

In the case of the cadmium, the concentration was lower than for the Pb. Therefore the scanning time for each sample was high and we were not able to analyze a high number of samples.

Figure 3 presents EXAFS spectra of the atmospheric particles from two sites of the steel work plant with reference compounds. The spectrum of the Steel work sample from site #1 (lunace) presents some similarities with the spectrum of CdCO₃. In the case of the sample from site #2 (agglomeration), the amplitude and phase of the EXAFS oscillations can be compared with that of CdS.

Further data treatments are under progress and correspond to the Ph.D of Magali Collet which started in October 2003.

Alain Manceau (avril 2003) Développement d'une procédure de quantification des espèces chimiques contenues dans des matrices naturelles hétérogènes

Démarche scientifique

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

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

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

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

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

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

Difficultés techniques rencontrées

Trois principaux problèmes techniques ont été rencontrés lors de nos sessions expérimentales : variation en température du monochromateur, non-linéarité de 10 et instabilité du faisceau sur l'échantillon. Si ces problèmes ne nous ont pas empêché d'acquiescer des données de qualité sur des échantillons semi-dilués, comme ceux étudiés dans les projets N° 034 (Kirpichnikova), 040 (Panfili) et 045 (Tommaso), ils ont par contre fortement entravé l'avancement de ce projet (N° 033) car les acquisitions sont longues (signal dominé par la fluorescence parasite du fer et du manganèse) et nécessitent une grande stabilité du faisceau sur l'échantillon lorsque ce dernier est hétérogène (nodules Fe-Mn). Quelques exemples de problèmes rencontrés sont présentés dans les Figures 1 à 4.

Résultats

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

Thème 1

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

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

RAPPORT D'EXPERIENCE 2003

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Comité de Propositions
N° Projet/Comité de Programme
ESRF : 30.02.609
ESRF : 4907
CRG : 033

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

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

LIGNE : FAME

INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	<input checked="" type="checkbox"/>
	7 CERCLES	<input type="checkbox"/>	GM	<input type="checkbox"/>
	FIP	<input type="checkbox"/>	SUV	<input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED: 15 shifts en 2003

NUMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES :

STARTING DATE: Novembre 2002

DATE DE DEMARRAGE :

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

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

Rappels des objectifs

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

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

RAPPORT D'EXPERIENCE 2003

EXAFS ont été réalisées à l'ALS et le spectre de poudre a été mesuré sur FAME. La comparaison du spectre de fluorescence X ponctuel (Fig. 5e), enregistré dans une zone enrichie en Zn, et du spectre moyen (Fig. 5f), obtenu sur une pastille de poudre du sol, illustre l'ampleur de la difficulté à mesurer le spectre EXAFS moyen d'un élément très dilué (128 ppm) dans une matrice naturelle de sol. Bien que le flux intégré soit environ 100 fois supérieur sur FAME ($\sim 10^{12}$ plus sur FAME vs. 10^{10} plus sur 10.3.2 à l'ALS), les spectres micro-EXAFS et de poudre ont un rapport signal/bruit comparable (Fig. 5d). Ceci provient du fait que le rapport atomique Zn/Fe dans le volume est de 10^{-2} ($[Fe]=10.2$; $[Zn]=128$ ppm), ce qui correspond à un rapport signal/bruit à l'entrée du détecteur d'environ 1:700 après optimisation avec des filtres d'Al. Comme le montre la carte de fluorescence X de la figure 5a, de larges zones (en vert sur la carte) sont riches en fer mais dépourvues de zinc. Par conséquent, le détecteur est saturé par le signal diffusé et la fluorescence des régions ferrifères.

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

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

Résumé :

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

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

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

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

Résumé:

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

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

. Thème 2

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

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

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

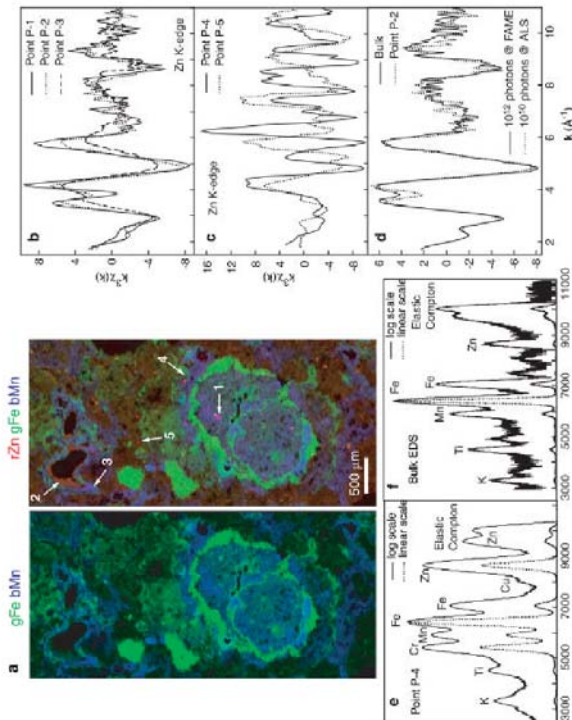


Fig. 5. Image bi-couleur (RG) et tri-couleur (RGB) de la distribution du fer (vert), du manganèse (bleu) et du zinc (rouge) dans un sol de l'Ohio, contenant à l'état naturel 128 ppm de zinc. Le zinc est présent dans la fraction fine argileuse, comme indiqué par la ténue brune du fond matriciel. Les grains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

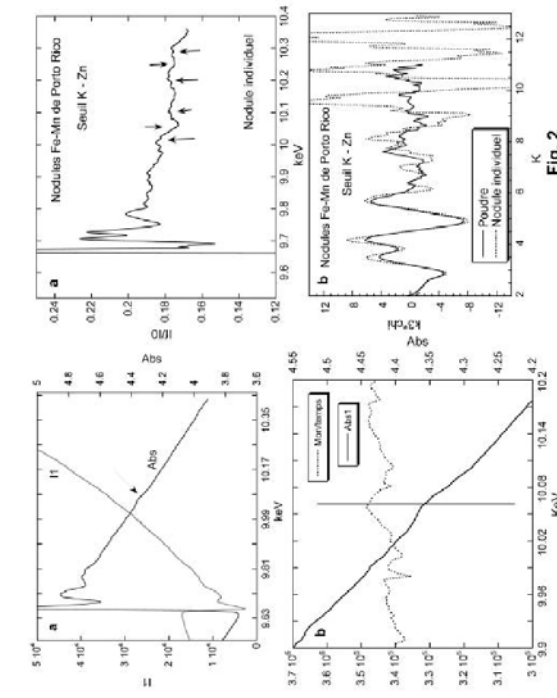


Fig. 1. Non-linéarité de I0 qui se traduit par des oscillations de grande amplitude à 10-8.9 Å⁻¹. Fig. 1: Bimessite-Zn de référence enregistrée en transmission au LURE et sur FAME. Fig. 2-4: Spectres d'échantillons naturels très dilués.

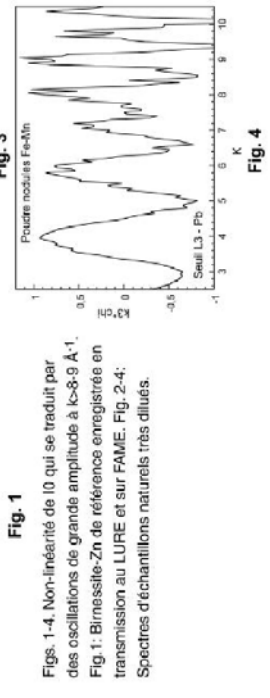


Fig. 2



Fig. 3

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Comité de Proposition
N° de Projet
N° Comité de Programme
30-02-618
CRG : 040

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Atténuation de la mobilité du Zn dans un sédiment contaminé par phytostabilisation et apport d'amendements minéraux

LIGNE : FAME

INSTRUMENT : PETITS ANGLES EXAFS X
7 CERCLES GM
FIP SUV

NUMBER OF RUNS USED: 9 shifts
NUMERE DE SESSIONS EFFECTUEES:
STARTING DATE: Novembre 2002 / Avril 2003
DATE DE DEMARRAGE:
AUTEURS : AUTEURS : F. Panfili, A. Manceau

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

INTRODUCTION

Les sédiments de curage des voies navigables sont souvent contaminés en métaux, ce qui rend leur gestion problématique. En effet, les phases métallifères initialement présentes dans un sédiment en place, généralement des sulfures, sont instables dans les conditions physico-chimiques de la surface, et leur altération entraîne une remobilisation des métaux et leur dispersion éventuelle dans l'environnement. Les volumes générés lors des opérations de curage sont tels que la plupart des techniques de traitement sont généralement difficiles à mettre en œuvre et économiquement inélastiques. Dans ce contexte la phytostabilisation est une technique de traitement envisagée pour gérer les sédiments de curage. La phytostabilisation consiste à limiter la mobilité des métaux dans le dépôt de sédiment en utilisant des plantes et des amendements minéraux. L'établissement d'un couvert végétal protège le dépôt de sédiment contaminé de l'érosion par l'eau et le vent, et permet de réduire les percolations d'eau. Les plantes et les amendements peuvent également modifier les conditions physico-chimiques du sédiment, et sont susceptibles de réduire la mobilité des métaux.

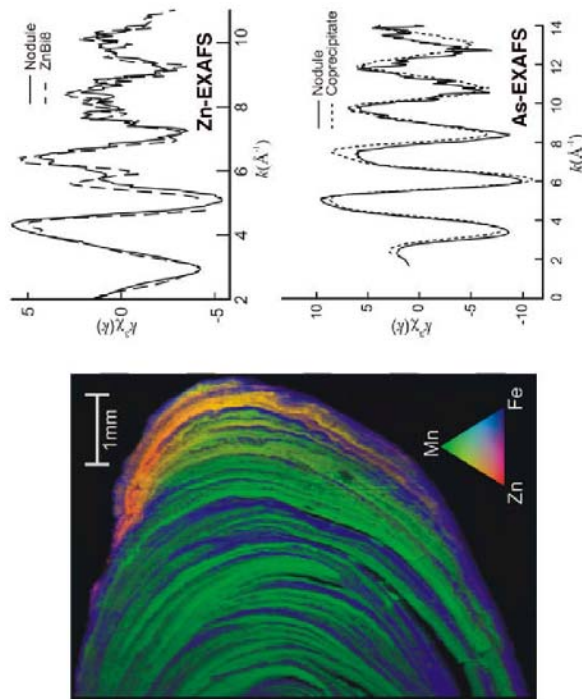


Fig. 6. Distribution du zinc, du fer et du manganèse dans un nodule Fe-Mn de la mer Baltique (échantié comme analogue des concrétions Fe-Mn en milieu continental), et spectres EXAFS aux seuils de Zn et d'As enregistrés sur FAME.

Frédéric Panfili (avril 2003) Atténuation de la mobilité du Zn dans un sédiment contaminé par phytostabilisation et apport d'amendements minéraux

Le travail réalisé consiste à suivre l'évolution de la spéciation du zinc dans un sédiment contaminé, au cours de sa phytostabilisation, en combinant plusieurs techniques de caractérisation physiques : MEB-EDS, μ XRF, μ EXAFS et EXAFS. La finalité de l'étude est d'évaluer l'efficacité du traitement appliqué.

MATERIEL

Expérience en serre

Deux plantes (*Festuca rubra* (FR), *Agrostis tenuis* (AT)) et deux amendements (hydroxylapatite (AP) et résidu sidérurgique (AS)) ont été testés. L'étude a été réalisée en serre, dans des pots contenant environ 40 Kg de substrat. Chaque espèce végétale a poussé sur 3 substrats différents : le sédiment seul, le sédiment amendé par 3 % en masse d'AP et le sédiment amendé par 4 % en masse d'AS. Les substrats sans plantes (témoins) ont été placés dans les mêmes conditions que les substrats végétalisés.

Les échantillons

Après deux années de culture, des échantillons non remaniés de rhizosphères (substrats contenant les racines) et des substrats sans plantes ont été prélevés. Ces blocs ont été lyophilisés, une partie a été conditionnée en lames minces pour les analyses microscopiques et l'autre partie a été broyée et homogénéisée pour l'analyse EXAFS sur FAME.

APPROCHE EXPERIMENTALE

Les échantillons naturels sont des milieux hétérogènes et un métal est généralement sous plusieurs formes. Le signal EXAFS mesuré est la moyenne pondérée des spectres de chacune des phases métallifères présentes dans le volume analysé, ce qui rend leur identification délicate. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant un faisceau de taille microscopique (μ EXAFS) et en multipliant les analyses ponctuelles. La haute résolution latérale accroît la probabilité d'obtenir le spectre d'une phase pure, puisque le volume analysé est de quelques centaines de μm^2 et, dans le cas où un mélange d'espèce persiste à cette échelle, les spectres élémentaires peuvent tout de même être obtenus de façon indirecte par l'enregistrement d'un grand nombre de spectres μ EXAFS suivi d'une analyse en composante principale (PCA).

Après identification des phases porteuses, la seconde étape de l'analyse consiste à déterminer leur proportion dans l'échantillon global, ceci dans le but de connaître et de quantifier les changements de spéciation induits par la phytostabilisation. Pour cela, les spectres EXAFS des rhizosphères et des substrats sans plante ont été enregistrés sur FAME puis modélisés par des combinaisons linéaires des spectres des espèces identifiées indépendamment par μ EXAFS.

RESULTATS

Analyse des lames minces

L'analyse des lames minces des 6 rhizosphères (2 plantes x 3 substrats) et des 3 substrats sans plante par μ EXAFS et PCA a conduit à l'identification de sept phases zincifères : la sphalérite (ZnS), la galvite ($\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), et la franklinite (ZnFe_2O_4), qui sont des phases minérales primaires certainement d'origine anthropique, ainsi qu'un phosphate de zinc (peu cristallisé, noté Zn-Phos), de la ferrihydrite zincifère (notée Zn-Hyd), de l'hydroalcalite zincifère ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5}$, notée Zn-Hyd), et un phyllosilicate (kérolite) très riche en zinc ($\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O}_{10}\cdot\text{nH}_2\text{O}$, notée Zn-Ker), qui sont des phases néoformées.

Analyse des poudres

Les modifications spectrales observées montrent que la spéciation moyenne du zinc évolue d'un état initial (sédiment seul), vers un état final (sédiment + plante) en passant par un

état intermédiaire (sédiment + amendement) (voir les flèches sur la figure 1). La présence de plante, quelle que soit l'espèce végétale et quel que soit le substrat de culture, a eu pour effet d'accélérer le processus de transformation du zinc initialement présent dans le sédiment mais n'a pas modifié sa forme finale. La reconstruction des spectres expérimentaux (Figure 2) indique une forte diminution de la proportion de ZnS (initialement ~50 % du zinc total) en présence d'amendement (26 -37 %) et principalement en présence de plante (0 - 11 %), et la néoformation concomitante d'un phosphate zincifère dans les substrats amendés (34 - 37 %) et dans les rhizosphères (40-62 %). La proportion de phyllosilicate et d'hydroalcalite zincifères (ZnKer / ZnHyd) est apparemment supérieure dans les rhizosphères (24-37 %) comparativement aux substrats non végétalisés (17-19 %). Bien que cette variation soit comparable à la précision de la méthode, estimée à environ 10 % du zinc total, elle est observée à la fois dans les 6 rhizosphères, ce qui indique que les plantes modifient également la proportion du zinc présent dans ce compartiment.

La fraction de ferrihydrite zincifère, dont l'abondance est d'environ 39 % dans le sédiment initial, diminue dans tous les échantillons pour atteindre des valeurs comprises entre 11 et 19 %. Enfin, la galvite et la franklinite, qui ont été identifiées sans ambiguïté par μ EXAFS, sont des formes très minoritaires.

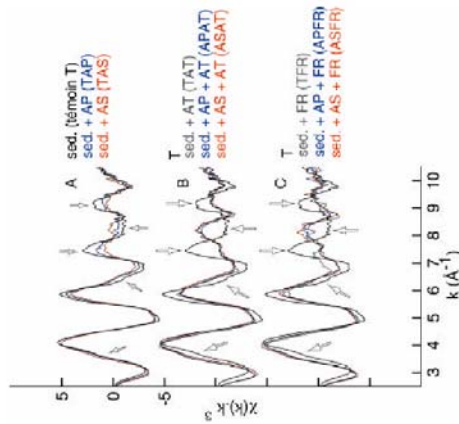


Figure 1 : Spectres EXAFS de poudre au seuil K du Zn des substrats sans plante (A), et des rhizosphères d'*Agrostis tenuis* (B) et de *Festuca rubra* (C). Les flèches indiquent les modifications spectrales induites par les amendements (AP, AS) et les plantes (FR, AT). La transformation du zinc est beaucoup plus complète dans les échantillons rhizosphériques que dans les substrats amendés.

DISCUSSION

Effet des amendements

La néoformation d'un phosphate zincifère dans les sédiments amendés (échantillons TAP et TAS) s'explique par l'apport de phosphore qui réagit avec le zinc libéré dans la solution du sol

suite à l'aération du sédiment (oxydation de ZnS). Cette phase minérale est beaucoup plus stable que ZnS dans les conditions de la surface, et elle contribue donc à diminuer la mobilité du zinc.

Effet des plantes

Les plantes ont accéléré de façon inattendue l'oxydation de ZnS. Ce phénomène est probablement dû à l'action combinée de plusieurs facteurs. L'enfoncement des racines dans le sédiment a aéré le milieu en augmentant sa porosité et en réduisant sa teneur en eau. En outre, le soufre est un nutriment essentiel pour les plantes. Donc ce phénomène a pu également contribuer à l'augmentation de l'oxydation de la sphalérite.

La formation du phosphate zincifère en l'absence d'amendement (TAT et TFR) peut s'expliquer par la dissolution des constituants phosphatés du sédiment sous l'effet des plantes (Hinsinger 1998, 2001). Une partie des ions phosphates ainsi libérés aurait précipité avec le zinc dissous.

Enfin, les plantes sont également suspectées de favoriser la formation de phyllosilicate et d'hydroalcalite zincifère (ZnKer / ZnHyd). Des travaux récents ont montré que les plantes, et les micro-organismes qui leurs sont associés, favorisaient la dissolution des silicates (Bormann et al. 1998 ; Hinsinger 2001 ; Egli et al., 2003). Il est possible que ce phénomène ait conduit à une augmentation de la concentration en silicium et aluminium dissous, favorisant ainsi la précipitation de ZnKer / ZnHyd.

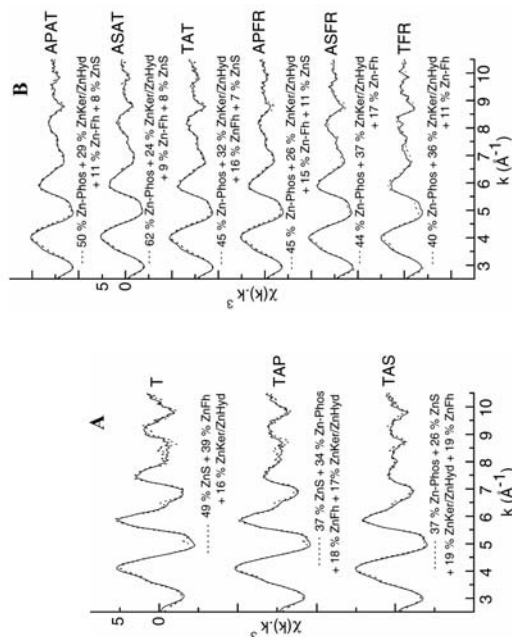


Figure 2 : Simulation des spectres EXAFS des substrats sans plante (A) et des rhizosphères (B).

CONCLUSION

Après deux années de traitement d'un sédiment contaminé par du zinc, les analyses EXAFS réalisées sur FAME ont montré que les plantes, en oxydant massivement ZnS, ont tout d'abord accéléré la libération de cet élément, rendant le sédiment potentiellement plus toxique. Cet effet néfaste des plantes est compensé par la solubilisation d'autres ions (P, Si, Al...) qui contribuent à la précipitation de nouveaux composés peu solubles dans les conditions d'équilibre avec l'atmosphère, à savoir un phosphate de zinc et probablement également un phyllosilicate et/ou de l'hydroalcalite zincifère. Au total, la phytostabilisation réduit la mobilité du zinc dans le sédiment. Ce travail démontre la complémentarité des techniques utilisées pour identifier (μ EXAFS) et quantifier (EXAFS) *in-situ* les constituants métalliques présents dans les matrices naturelles multiphasiques.

COMMUNICATIONS

Marcus M.A., Manceau A., Panfili F., MacDowell A.A. (2003) Probing Natural Systems With Combined Micro XAS, XRF and XRD. *XAS at Third Generation Sources: Highlights and Future Perspectives*. ESRF, Grenoble, 19-20 juin.

Bert V., Panfili F., Manceau A., Grondelot B., Laboudigue A. (2003) Phytostabilisation of metal-rich dredged sediments. *Workshop COST 837 'Phytoremediation of toxic metals'*, Stockholm, June 12-15.

Panfili F., Manceau A., Sarret G., Kirpichtchikova T., Marcus M., Bert V., Laboudigue A., Libert M. (2003) Direct and quantitative Zn speciation in a phytostabilized sediment. *7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, 14-19 June.

Panfili F., Sarret G., Manceau A., Marselle F., Laboudigue A. (2002) Mécanismes de fixation du zinc, du plomb et du cadmium par phytostabilisation dans des sédiments contaminés : étude de la rhizosphère. *Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilan et perspectives*. Maison de la Chimie, Paris, 12-13 Décembre.

Le traitement est réalisé dans un site pilote où le sol a été déposé dans trois casiers à raison de 3 l par casier, chacun d'entre eux contenant trois plantes tolérantes à forte biomasse : *Iris pseudacorus*, *Salix viminalis* et *Phragmites australis*. Ce dispositif nous permet de tester en parallèle deux types de traitements physico-chimiques susceptibles d'accroître la mobilité et la biodisponibilité des métaux : ajout d'un chélatant (citrate), et alternance de périodes d'hydromorphie et d'assèchement, le troisième casier servant de témoin.

En raison de la forte hétérogénéité du substrat pédologique, les phases porteuses du zinc et du cuivre sont tout d'abord identifiées par μ XRF, μ XRD et μ EXAFS à l'ALS, puis leurs proportions dans le volume sont déterminées à partir de l'enregistrement des spectres EXAFS de poudre sur FAME.

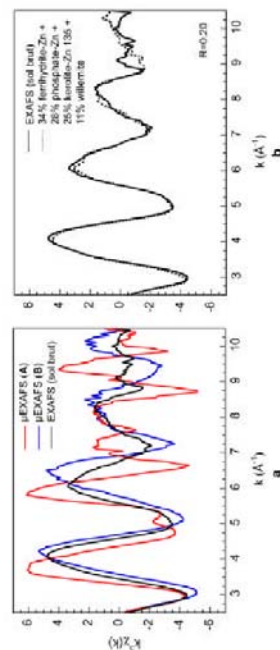
Résultats

Spéciation initiale de Zn et de Cu dans le sol avant phytoremédiation

- Le zinc

Les analyses en μ EXAFS ont révélé que le zinc est présent, dans la majorité des points analysés, sous forme de mélanges d'espèces. La multiplicité des phases porteuses, même à l'échelle de quelques centaines de μm^2 , amplifiée ici par le fait que le sol a été labouré (exploitation agricole) pendant de nombreuses années, justifie pleinement l'utilisation de cette technique ponctuelle qui permet d'obtenir un grand nombre de spectres individuels dont l'analyse statistique permet d'identifier les espèces sans ambiguïté. Quatre espèces zincifères ont été fermement identifiées par analyse en composante principale de 15 spectres μ EXAFS: un phosphate (modélisé par la forme inorganique dihydratée $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un oxyhydroxyde de fer (modélisé par Zn adsorbé sur la ferrihydrite), un phyllosilicate (modélisé par la kéroïlite zincifère $\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_0)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ avec $\kappa=1.35$) et un silicate de zinc anhydre Zn_2SiO_4 (willémite).

La comparaison du spectre EXAFS du sol total avec l'ensemble des spectres μ EXAFS montre que celui-ci est intermédiaire entre un pôle riche en phosphate, où le zinc est tétra-coordonné, et un pôle riche en phyllosilicate dans lequel le zinc est hexacoordonné (Fig. 1a). La figure la montre que le pôle ^{137}Zn est prédominant dans le sol total. Le spectre de poudre a été reconstitué de manière satisfaisante par une combinaison linéaire de quatre espèces préalablement identifiées par μ EXAFS, ce qui démontre la justesse de notre approche croisée par μ EXAFS et EXAFS de poudre (Fig. 1b). Dans le sol initial, le zinc est reparti entre 34% d'oxyhydroxydes de fer (ZnIFb), 28% de phosphate (ZnPh), 24% de phyllosilicate (ZnKer) et 11% de willémite.



EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Comité de Proposition
N° Projet Comité de Programme
30.02.610
CRG : 034

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :
Principe de la phytoremédiation dans une application réelle

LIGNE :	FAME			
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	X
	7 CERCLES	<input type="checkbox"/>	GM	<input type="checkbox"/>
	FIP	<input type="checkbox"/>	SUV	<input type="checkbox"/>
NUMBER OF RONS USED: 12 sites				
NOMBRE DE SENSORS EFFECTUES :				
STARTING DATE: Novembre 2002				
DATE DE DEMARRAGE :				
AUTHORS : AUTEURS: Tatiana Kirpichtchikova, Alain Manceau, Bruno Lanson, Géraldine Sarret				

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Rappel des objectifs

Le projet en cours porte sur les mécanismes de mobilisation, de transfert et d'immobilisation du zinc et du cuivre dans le système sol-plante, et plus particulièrement dans la rhizosphère au cours d'un traitement par phytoremédiation d'un sol contaminé. L'étude est menée en collaboration avec la société Site et Concept et comporte deux volets. Le premier consiste à identifier et quantifier les formes initiales du zinc et du cuivre dans le sol avant phytoremédiation. Le second volet a pour objectif de caractériser les changements de spéciation induits, d'une part, par la présence de plante et, d'autre part, par l'application de traitements chimiques visant à accroître la mobilité et la biodisponibilité des métaux. La finalité du projet est d'évaluer le potentiel d'une phytoremédiation active, dans une application réelle, avec un temps de traitement beaucoup plus court (1 an) comparativement à la phytoremédiation traditionnelle (~5-10 ans).

Matériel et méthodes

Le sol étudié provient de la zone maraîchère de la plaine de Pierrelaye. Il est pollué en zinc (1103 ppm), cuivre (290 ppm) et plomb (535 ppm), consécutivement à son irrigation pendant une centaine d'années par des eaux usées brutes (non clarifiées) de la ville de Paris. Les métaux lourds sont concentrés majoritairement dans les fractions fines du sol, la fraction inférieure à 2 μm contenant 41% de Zn, 38% de Cu et 46% de Pb.

Fig. 1 a) Comparaison du spectre EXAFS au seul K du zinc du sol brut avec deux spectres μ EXAFS, dont un est riche en phyllosilicate (A) et l'autre en phosphate (B). b) Reconstitution du spectre EXAFS du sol total par une combinaison linéaire de quatre espèces zincifères identifiées par μ EXAFS. La précision est estimée à $\pm 10\%$ du zinc total.

La solubilité du zinc dans chacune de ces formes a été évaluée en enregistrant les spectres EXAFS des fractions résiduelles obtenues par traitement chimique *ex situ* au citrate, à l'EDDS et à l'EDTA (Fig. 2). L'examen visuel des spectres montre que les trois traitements induisent des modifications spectrales similaires, notamment en ce qui concerne la symétrie de la troisième oscillation. La reconstruction de ces spectres avec les quatre espèces initialement présentes indique que le phosphate zincifère est absent dans les résidus, et donc qu'il a été extrait lors des traitements. Par ailleurs, les valeurs du rapport molaire Zn/P mesurées dans les solutions d'extraction (0.3 avec le citrate; 1.0 avec l'EDDS; 1.5 avec l'EDTA) sont compatibles avec la composition des phosphates de zinc organiques et inorganiques, ce qui renforce notre hypothèse. La forme phosphatée du zinc est donc la plus labile.

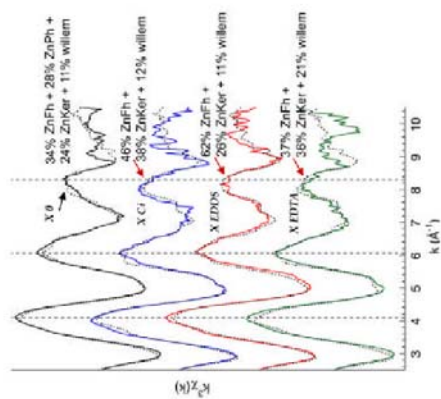


Fig. 2. Comparaison du spectre EXAFS du sol non traité (en noir) avec les spectres EXAFS des fractions traitées chimiquement avec du citrate (en bleu), de l'EDDS (en rouge) et de l'EDTA (en vert). Les spectres en pointillé sont des reconstructions.

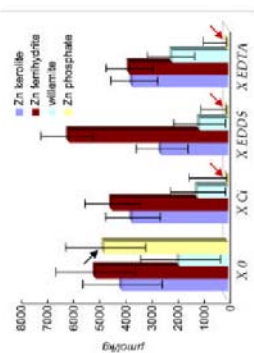


Fig. 3. Proportions des espèces de Zn dans le sol avant (X0) et après traitements chimiques (X C1, X EDDS, X EDTA). Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude estimée à $\pm 10\%$ de Zn total.

• Le cuivre

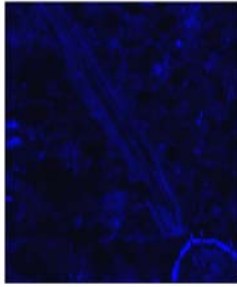


Fig. 4. Carte de fluorescence X du cuivre. L'objet au centre est un débris végétal. Les spectres μ EXAFS enregistrés sur plusieurs points de la carte correspondent à l'espèce photosensible (spectre en bleu sur la Fig. 5).

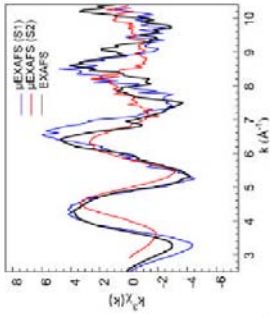
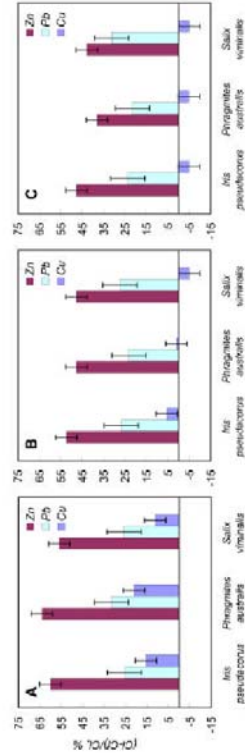


Fig. 5. Comparaison du spectre EXAFS (seul K de Cu) du sol total avec les spectres de deux espèces cuprifères identifiées par μ EXAFS.

L'analyse des lames minces du sol par μ XRF a relevé que le cuivre est principalement associé à la matière organique (Fig. 4). Les spectres μ EXAFS au seul du cuivre ont été enregistrés dans différentes régions de l'échantillon. Ils appartiennent à un système binaire dont les poles (S1 et S2) sont présentés sur la figure 5. La nature de ces deux espèces n'a pas encore été identifiée car nous manquons de standards pour les composés cuprifères. L'espèce majoritairement rencontrée dans l'ensemble des points analysés (S1 sur la Fig. 5) s'est avérée photosensible. Afin de contourner cette difficulté, les spectres μ EXAFS ont été enregistrés en déplaçant l'échantillon de quelques dizaines de microns entre deux enregistrements. La spéciation moyenne du cuivre a été mesurée à basse température (10 K) sur FAME. Le spectre EXAFS de poudre est très proche de celui de l'espèce S1, ce qui confirme que cette espèce est majoritaire et que l'abaissement de la température bloque sa transformation sous faisceau.

Evolution des teneurs en métaux dans le sol au bout d'un an de phytoremédiation

Au bout d'un an de traitement, la concentration des métaux lourds dans chacun des trois casiers du site pilote a fortement diminué par rapport à l'état initial (Fig.6). Le meilleur rendement épuratoire a été obtenu avec le citrate. Son application a extrait environ 60% du zinc, 30% du plomb et 20% du cuivre. Seul le traitement au citrate est efficace vis-à-vis de l'extraction de Cu, car sa concentration est inchangée dans les deux autres casiers.



Caterina Tommaseo (avril 2003) Mécanisme d'adsorption du nickel et du zinc sur la lithiophorite

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Communautaire Proposé | Numéro
N° Projet-Comité de Programme
ESRF : 30.02.622
ESRF : 4988
CRG : 045

PROJECT TITLE: TITRE DU PROJET:

Mécanisme d'adsorption du nickel et du zinc sur la lithiophorite

LIGNE :	FAME
INSTRUMENT :	<input type="checkbox"/> PETITS ANGLES <input type="checkbox"/> EXAFS <input checked="" type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> 7 CERCLES <input type="checkbox"/> G M <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> FIP <input type="checkbox"/> S UV <input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED: 9 shifts en 2003
NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES :

STARTING DATE: 2003
DATE DE DEMARRAGE :

AUTEURS : AUTHEURS : C. Tommaseo, B. Lanson, A. Manceau

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Rappels des objectifs

La lithiophorite est un composé lamellaire constitué par une alternance régulière de feuillets MnO_2 et $Al(OH)_3$ (Fig. 1). Le feuillet gibbsitique possède une structure dioctaédrique dans laquelle les sites vacants sont occupés par des ions lithium, ce qui confère à ce feuillet un excès de charge positive. Celle-ci est compensée dans le feuillet manganésifère par des substitutions $Mn^{3+} - Mn^{2+}$, La lithiophorite est un minéral abondant dans les sols acides et, en raison de sa structure morphométrique et de l'existence de sites cristallographiques de taille variable, elle contient le plus souvent des cations métalliques à l'état de trace, comme par exemple Ni, Zn et Cu. Manceau et al. (2002, 2003) ont montré que ce minéral était la principale phase d'accueil du nickel dans les sols, et que cet élément se substitue aux ions Mn^{2+} dans le feuillet MnO_2 . L'affinité du nickel pour la lithiophorite s'explique par la similitude des rayons ioniques des ions Ni^{2+} (0.69Å) et Mn^{2+} (0.65Å). Les autres sites sont soit trop petits ($r(Mn^{4+})=0.53Å$, $r(Al^{3+})=0.54Å$) ou trop grands ($r(Li^+)=0.76Å$) pour accueillir le nickel. Le zinc, quant à lui, peut se substituer au lithium lorsqu'il est en coordination octaédrique ($r^{(VI)}(Zn)=0.74Å$, $r^{(IV)}(Zn)=0.60Å$).

Le but de ce projet est de comprendre les mécanismes cristallochimiques d'incorporation du nickel et du zinc dans ce minéral. Pour cela, des lithiophorites dopées au Ni et Zn ont été synthétisées à des teneurs comprises entre 0.1% et 5% pondéral.

Résultats

RAPPORT D'EXPERIENCE 2003

Fig. 6. Diminution relative des concentrations de Zn, Pb et Cu par rapport à l'état initial dans les trois casiers du site pilote au bout d'un an de fonctionnement : (A) casier traité au citrate, (B) casier avec alternance de périodes d'hydromorphie et d'assèchement (C) casier témoin amossé périodiquement.

Perspectives

A ce jour nous avons caractérisé en détail le sol initial et évalué, au laboratoire, l'effet des traitements chimiques sur la spéciation du zinc et du cuivre. Durant ma dernière année de thèse (2004), nous étudierons les formes résiduelles du zinc et du cuivre dans les trois casiers du site pilote après un an et demi de traitement *in situ*. L'objectif de ce travail étant de définir un procédé de réhabilitation du site de Pierrelaye, sa réalisation nécessite de comparer les formes de ces deux éléments *avant* et *après* les différents essais de phytoremédiation.

En raison de la photosensibilité de certaines espèces cuprifères, les spectres EXAFS au seuil de Cu seront enregistrés à basse température, ce qui accroît la durée des expériences. Il faut noter également que les échantillons qui seront prélevés au printemps prochain dans les casiers seront bien plus dilués que leurs homologues de départ, comme le montre la figure 6. Nous envisageons également d'enregistrer des spectres de références dilués, notamment des complexes du cuivre avec des acides humiques et fulviques de compositions variables et à différents taux de complexation.

Nous estimons que 18 shifts sont nécessaires pour terminer ce travail.

Publication

Kirpichikhova T., Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of Zn, Cu and Pb in a truck farming soil contaminated by sewage irrigation. *Journal de Physique*, 107, 695-698.

Communication

Kirpichikhova T., Manceau A., Lanson B., Sarret G., Marcus M.A., Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of heavy metals (Zn, Cu and Pb) in soil contaminated by sewage irrigation. *XII International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, 26-30 Mai.

Pantfili F., Manceau A., Sarret G., Kirpichikhova T., Marcus M., Bert V., Labouquie A., Libert M. (2003) Direct and quantitative Zn speciation in a phytostabilized sediment. *7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, June 14-19.

Les résultats obtenus au seuil du nickel sont présentés dans les figures 2 et 3, et ceux obtenus au seuil du zinc dans les figures 4 à 6. Les spectres ont été enregistrés jusqu'à $14 - 16 \text{ \AA}^{-1}$ et sont tous de bonne qualité. Les spectres du nickel appartiennent à un système binaire. A basse concentration (NLi1), le spectre EXAFS est pratiquement identique à ceux mesurés sur des échantillons naturels de sol, mais de qualité nettement supérieure. Son analyse détaillée nous permettra de décrire précisément la structure locale du nickel dans le feuillet MnO_2 . On devrait par exemple être capable de déterminer l'ordre chimique des ions Mn^{2+} et Mn^{3+} à courte et moyenne distance autour des ions Ni^{2+} et de corréler cette information avec la symétrie du feuillet obtenue par diffraction des rayons X (symétrie hexagonale vs. orthogonale).

Dans les lithiophorites synthétiques, le zinc est tétra-coordonné (contrairement au nickel) et son environnement local est indépendant de la teneur en impureté. L'échantillon ZnLi1 a été préparé différemment des autres en substituant une partie des ions lithium par du zinc au cours de la synthèse. Celui-ci est alors partiellement hexacoordonné, et le spectre EXAFS de cet échantillon peut s'interpréter par un mélange de deux espèces (sites cristallographiques) : l'une tétraédrique située probablement à l'aplomb de lacunes du feuillet MnO_2 , l'autre octaédrique située dans le feuillet gibbsitique. Les ondes Zn-Mn et Zn-Al sont en opposition de phase, ce qui expliquerait la réduction du second pic de la TF de LiLi_2Zn (Fig. 6b).

Ces résultats seront présentés à l'AGU de San Francisco au mois de Décembre 2003.

Titre: Structural study of nickel- and zinc-doped layer type manganese oxides
Auteurs: C. Tommaso, A. Manceau, B. Lanson, G. Sposito
Résumé:

In order to understand better the mobility of trace elements in soils it is necessary to characterize the interactions of these elements with the reactive mineral components of soils. We have studied the intercalation processes of zinc and nickel in the oxide phases birnessite [layer type Mn(III,IV)O_2 oxide] and lithiophorite [$\text{MnO}_2\text{-Al(OH)}_2$ mixed-layer oxide], which are found in ferromanganese nodules common in lakes, shallow marine environments, and the oceanic floor. Previously it has been demonstrated that nickel is sequestered in soil ferromanganese nodules by substituting for Mn^{3+} in the manganese oxide sheet of lithiophorite and for Li^+ in the Al(OH)_2 sheet. In birnessite, on the other hand, Zn atoms are adsorbed in the interlayer above and below vacant octahedral sites, either tetrahedrally and/or octahedrally coordinated.

In our studies, Zn and Ni doped lithiophorite and birnessite with varying concentrations of the doped metals were synthesized in the laboratory to avoid the inherent complexity of natural samples. Different types of syntheses procedure had to be chosen for the birnessite and lithiophorite samples in order to insert the two metals into the structures of these phases. This reflects the differing insertion behavior of Zn and Ni and the corresponding different varieties of doped Ni and Zn in the birnessite and lithiophorite structures. Structural characterization of the Zn and Ni doped manganese oxides was performed with help of X-ray diffraction and EXAFS spectroscopy to determine precisely in which form and in which place in the structure the metals occur. The higher quality of the EXAFS spectra (k -values up to 16 \AA^{-1}) of our synthetic samples in comparison to those of natural samples allowed us to resolve interatomic distances that differed by less than 0.12 \AA . At low Ni concentration, nickel was found to substitute for Mn^{3+} in the MnO_2 layer as in natural soil lithiophorite. At higher Ni concentration, a second site is filled whose nature is not elucidated yet. Independently of its doping concentration, Zn was found to be tetrahedrally coordinated. The only exception to this trend was observed after replacing in the synthesis procedure for lithiophorite a certain percentage of Li by Zn. In that case Zn can be intercalated in the structure both tetrahedrally and octahedrally coordinated.

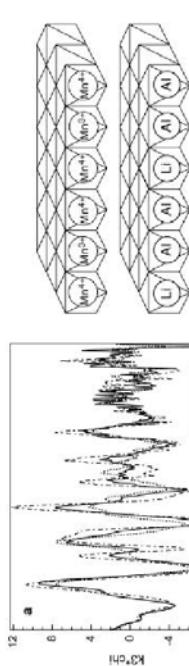


Fig. 1

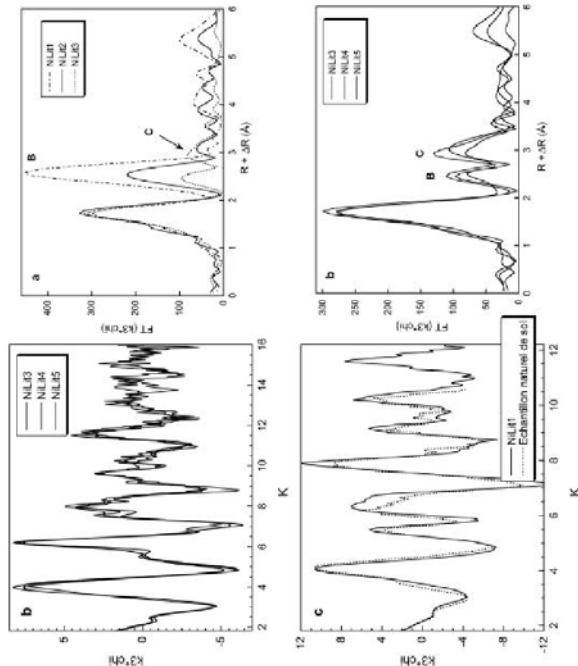


Fig. 2

Fig. 3. Le pic B correspond à la paire Ni-Mn et est caractéristique de la substitution Ni-Mn^{3+} . Le pic C témoigne de l'incorporation du nickel dans un autre site à haute concentration.

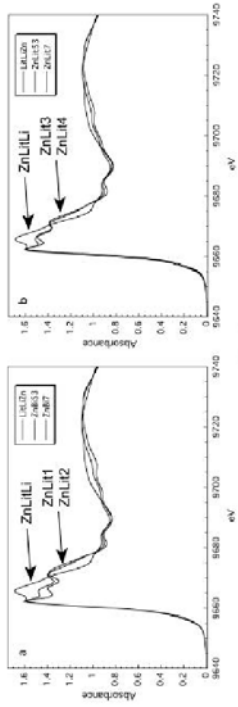


Fig. 4

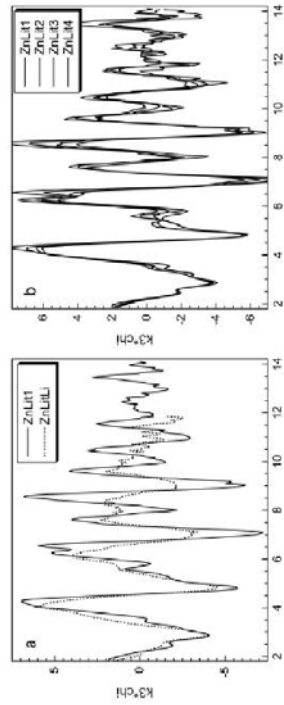


Fig. 5

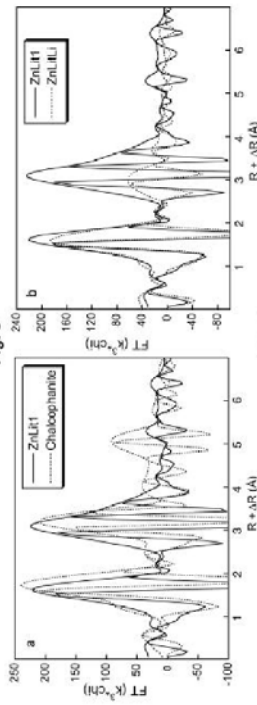


Fig. 6

Fig. 4. Spectres XANES des lithiophorites zincifères. Le zinc est uniquement tétra-coordonné, sauf dans ZnLiLi1 où il est partiellement octa-coordonné.

Fig. 5. A l'exception de ZnLiLi1, l'environnement local du zinc est identique dans tous les échantillons, et donc indépendant de la teneur en zinc.

Fig. 6. a) Absorption faite des distances interatomiques, l'environnement local du zinc est semblable à celui de la chalcophanite (cf. figure 7a). Il est donc probable que le zinc soit également à l'aplomb de lacunes, comme dans la chalcophanite. La différence des distances interatomiques s'expliquerait alors par le changement de coordination du zinc. b) La faible amplitude du second pic de la TF de ZnLiLi1 peut s'expliquer par un mélange de sites. La fraction du zinc tétra-coordonné serait également à l'aplomb de lacunes (comme dans les autres échantillons), mais la fraction hexa-coordonnée serait dans le feuillet Al(OH)₃, comme dans les échantillons naturels (Fig. 7b).

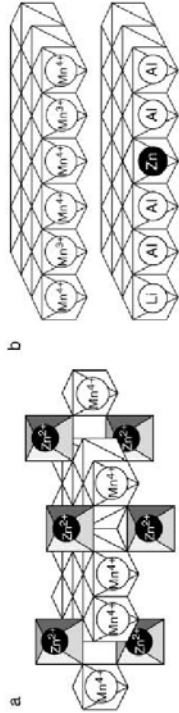


Fig. 7. a) Structure de la chalcophanite. Le zinc est octa-coordonné et situé à l'aplomb des sites vacants du feuillet MnO₂. b) Substitution du zinc dans le feuillet Al(OH)₃ de la lithiophorite naturelle. Le zinc en coordination octaédrique occuperait ce site dans l'échantillon ZnLiLi1.

Denis Testemale (avril 2004) Etude XAFS de solutions aqueuses de chrome en conditions supercritiques et de l'oxyde d'uranium dans l'eau supercritique.

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Chimie des Systèmes
N° Projet: Chimie des Préparations
30.03.2004 à 30.03.24

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

XAFS study of chromium water solutions in supercritical conditions
and
XAFS Study of Uranium oxide in supercritical water

LIGNE : DZAM FAME

INSTRUMENT : P ETITS ANGLES FAME

7 CERCLÉS G M

F I P S U V

NUMBER OF RUNS USED
NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 15 shifts

STARTING DATE
DATE DE DEMARRAGE : 24 avril en 28 avril 2003

AUTHORS : AUTEURS : Testemale D., Hamezanne J.L., Proux C., Argonne J.R., Gaspard J.C.

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

30 shifts ont été attribués pour l'ensemble de ces deux projets. Pour des raisons de modification de la ligne, installation des 220, modification du système cryogénique du monochromateur, nous avons repoussé au plus tard le projet sur le chrome. Il devrait être programmé en février. Nous avons ainsi privilégié le projet de fin de thèse de Denis Testemale sur l'uranium. Les résultats font l'objet d'un chapitre de sa thèse.

Résumé des principaux résultats :
Solution d'uranyle en conditions supercritiques

Contexte scientifique :

L'uranium sous sa forme soluble constitue évidemment un risque pour l'environnement et ce risque est encore accru pour les autres actinides nettement plus dangereux. Or, la majeure partie des déchets nucléaires est vitrifiée et enfouie dans des zones de stockage dites « sèches ». Dans ces réservoirs, des fluides sous pression et température peuvent circuler et ainsi venir drainer l'élément toxique et réagir avec celui-ci. Pour mieux cerner le comportement de ces matériaux avec un fluide sous HP et HT, une étude par XAS a été entreprise. Le but est de suivre à la fois la cinétique de dissolution, la solubilité et les changements structuraux associés à la modification des conditions de température et de pression du liquide. Ce projet a débuté par des expériences d'EXAFS sur de l'uranium naturel, dans le but d'étudier sa solubilité en domaine supercritique et de suivre la modification de sa sphère de solvatation. Il a été montré que la solubilité augmente de deux ordres de grandeur au voisinage du point critique.

Dissolution of U3O8 (270 bar)

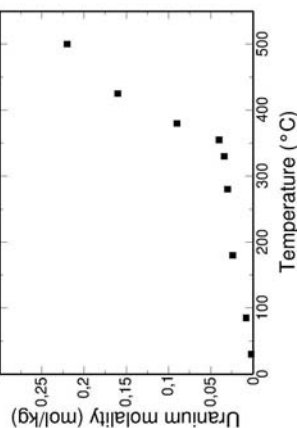


Figure 1 : Evolution de la dissolution d'uranite dans une solution aqueuse à 300 bar de la température ambiante jusqu'à 500°C. Deux ordres de grandeur sont atteints pour les conditions supercritiques par rapport à l'ambiante.

Nous avons ensuite démarré l'étude d'une solution aqueuse d'uranyle dans le but de comparer le comportement de liaisons de type différent. La structure de l'ion uranyle en solution aqueuse est connue: il s'agit de deux Oxygène axiaux liés à l'uranium par liaison covalente, et de 5 atomes d'Oxygène (provenant d'une molécule d'eau) dans le plan équatorial, liés beaucoup plus lâchement à l'Uranium. Nous souhaitons caractériser l'évolution de ces deux types de liaisons quand on passe en conditions supercritiques et que l'on change donc la nature du milieu solvant.

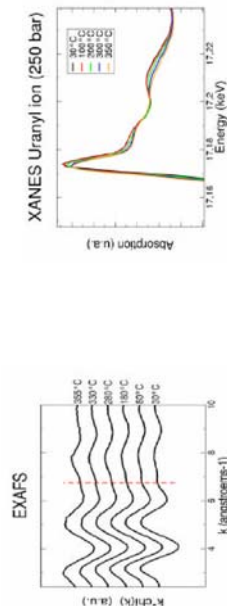


Figure 2 : spectres EXAFS et XANES d'une solution de nitrate d'uranyle à 250 bar, de l'ambiante à 350 °C. Nous observons sur la figure 2, une évolution des spectres XANES et EXAFS de la solution d'uranyle en conditions supercritiques. Une analyse quantitative permet d'attribuer ces effets à un changement de structure dans le plan équatorial uniquement. Ici aussi comme pour As(OH)₃ les liaisons covalentes axiales ne sont pas affectées par l'évolution du solvant. La couche équatoriale passe d'une structure à 5 voisins d'oxygène à une structure similaire à celle du nitrate d'uranyle solide où deux types de voisins oxygène coexistent. Cette similarité structurale avec celle du solide est confortée par l'observation d'une précipitation observée effectivement vers 350 °C figure 3).

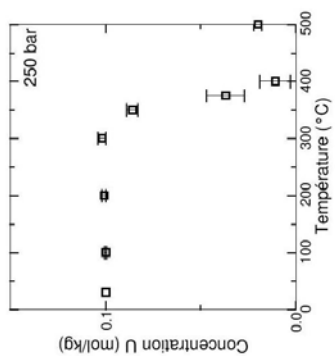


Figure 3 : Evolution de la concentration en uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle (0.1 m initialement, 250 bar) calculée à partir du saut d'absorption.

L'analyse XANES confirme cette évolution structurale et indique la coexistence d'ions uranyle encore hydratés et d'autres en interaction avec les ions nitrates dont les proportions relatives évoluent avec la température (plus la température augmente moins il y a d'espèce hydratée).

Mechanism of Nd, and Lu sorption on silicates and layered silicates by EXAFS spectroscopy

M. L. Schlegel, I. Pointeau; CEA de Saclay

Scientific background and Aims of the experiment

Operation of nuclear power plants generate large amounts of fission and activation products, such as transuranian radionuclides (RNs). The final disposal of these RNs in spent fuel or processed nuclear waste in deep geological repositories is now contemplated, but safety issues have yet to be resolved, such as the exposition of future populations to long-lived isotopes. To limit this threat, several countries have decided to line these underground repositories with geochemical and engineered barriers. These barriers are foreseen to delay RN migration in the geosphere, essentially by RN retention at the surface of these solids. However, a reliable assessment of this retention hinges on a thorough characterization of the molecular mechanisms of RN immobilization at mineral-water interfaces. Because of comparable electronic properties related to the presence of f-shells, lanthanides are considered good analogues of trivalent actinides such as Am(III) and Cm(III), and therefore are used to decipher the possible molecular-scale mechanism of actinide retention.

The mechanism of Nd and Lu adsorption by silica was probed to understand how silicate minerals such as quartz (α - SiO_2) and opal (amorphous SiO_2) may influence the fate of these elements in the natural systems. Figure 1 shows that the amplitude and position of the Fourier transform (FT) modulations for Nd and Lu vary only slightly as pH increases from 6 to 9. This result indicates that the environment of sorbed elements is hardly affected by the change in pH. Also, the amplitude maxima and imaginary parts for Lu-sorbed silica are shifted toward lower apparent distances than for Nd, a decrease in line with the decrease in ionic radii from Nd(III) ($r = 1.109\text{\AA}$) to Lu(III) ($r = 0.977\text{\AA}$) [1]. Current spectral simulations suggest that the EXAFS contributions of cationic shells at $R + \Delta R \sim 2.6$ and 3\AA may be modeled by assuming Si atoms only at distances of, e.g., ~ 3.0 and 3.2\AA from the Nd absorbing atom. Such short Nd-Si distances suggest that Nd binds to edges of Si tetrahedra, as observed in Nd silicate solids [2].

To determine the nature of lanthanide sorption on layered silicates, powder EXAFS spectra were collected for of Nd- and Lu-sorbed hectorite ($(\text{Mg}_{0.7}\text{Li}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) prepared at pH 6 and 0.5 M NaClO_4). Comparison of FTs for powder spectra reveals obvious spectral dissimilarities for Nd (Figure 2a) or Lu (Figure 2b) when adsorbed either by silica, or by the clay phase. For example, the FT maxima near 3\AA for the silica-sorbed samples are shifted toward much higher values (i.e., $\sim 3.5\text{\AA}$) for the hectorite-sorbed samples. These spectral variations reveal distinct crystallochemical environments, confirming that distinct sorption mechanisms operate for lanthanide sorption on silica or on clay minerals. The molecular mechanism of Nd and Lu retention was further investigated by polarized EXAFS (p-EXAFS) experiments on self-supported film of Nd- and Lu-sorbed hectorite. Figure 3 shows that the amplitude and, sometimes, the position of oscillation extrema of EXAFS spectra for Nd-sorbed hectorite significantly vary with the experimental α angle between the clay platelets and the electric field vector \mathbf{e} of the X-ray beam. A

ESRF Experimental Report

ESRF Experimental Report

comparable angular dependence was observed for Lu, and this result indicates that the environments of sorbed lanthanides are anisotropic, as expected if the sorbed cations bond directly the clay structure [3-6]. Future structural interpretation of these spectral variations will take into account the occurrence, in the p-EXAFS formula for the $L_{2,3}$ edge, of a cross-term generating and apparent dependence on α of both the number of neighbor atoms and the distance of backscattering shells [7]. The angular dependence will thus be resolved, and the crystallochemical environment of the sorbed lanthanide extensively characterized, by spectral simulations in the next months.

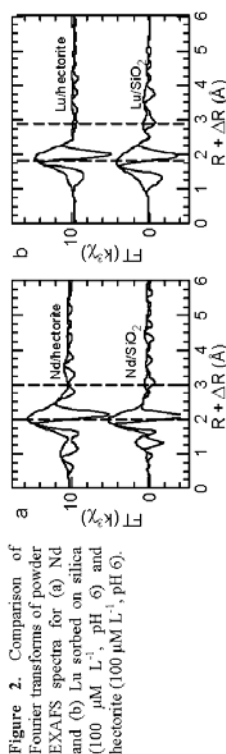


Figure 2. Comparison of Fourier transforms of powder EXAFS spectra for (a) Nd and (b) Lu sorbed on silica ($100\text{ }\mu\text{M L}^{-1}$, pH 6) and hectorite ($100\text{ }\mu\text{M L}^{-1}$, pH 6).

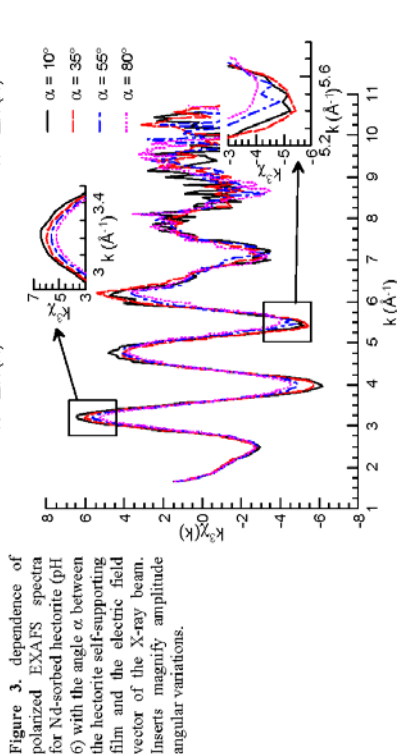



Figure 3. dependence of polarized EXAFS spectra for Nd-sorbed hectorite (pH 6) with the angle α between the hectorite self-supporting film and the electric field vector of the X-ray beam. Inserts magnify amplitude angular variations.

References
 [1] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751-767 (1976).
 [2] M. In, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **274**, 75-78 (1984).
 [3] M.L. Schlegel, A. Manceau, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **215**, 140-158 (1999).
 [4] M.L. Schlegel, A. Manceau, et al., *Am. J. Sci.* **301**, 798-830 (2001).
 [5] R. Dahn, A.M. Scheidegger, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **249**, 8-21 (2002).
 [6] R. Dahn, A.M. Scheidegger, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1-15 (2003).
 [7] E.A. Stern, Theory of EXAFS, in: *X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, (D.C. Koningsberger and R. Prins, eds.), Chemical Analysis, **92**, pp. 3-51, Wiley-Interscience, New York (1988).

		Experiment title: Résistance de bactéria to selenium oxyanions Résistance chez les bactéries aux oxyanions du sélénium	Experiment number: 30-02-626
Beamline: BM 30B	Date of experiment: from: 02/07/2003 to: 08/02/2003	Date of report: 15/09/2003	
Shifts: 18	Local contact(s): Olivier Proux	Received at ESRF: Received at ESRF	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Barbara GOUGET*, Richard COLLINS* and Marie-CARRIERE*, CEA-CNRS, Laboratoire Pierre-Sue-Sclay, 91191 Gif sur Yvette, France Géraldine SARRET* and Nicolas GEOFFROY*, Groupe de Géochimie de l'Environnement, LGH/IRIGM, Université Joseph-Fourier BP 53, F-38041, Grenoble cedex 9, France			

Experimental

The bacteria were grown in solution. For the selenate experiments, SeO_4^{2-} was added at OD = 0.3 and 1, and aliquots of suspension were sampled every day during 10 days. For the selenite experiment, SeO_3^{2-} was added at OD = 0.3, 1 and 3, and aliquots of suspension were sampled every hour during the first 6 hours, and then every day during 6 days. For each sampling, the bacteria and the solution were separated by centrifugation. Total Se concentrations in the bacteria were measured by ICP-MS.

The monochromator was a Si(220) double crystal recently installed on the beamline. Se K-edge XANES spectra were recorded in fluorescence mode using a 30-element Canberra detector. For some samples especially the most diluted ones, a photo-oxidation of Se was observed under the beam. In that case, the quick-EXAFS mode was used. XANES spectra were calibrated by setting the maximum of the white line of $\text{Se}(0)$ at 12.6592 KeV, and normalized using two polynomial functions. The spectra were then simulated by linear combinations fitting (LCF) using Se reference compound spectra. Given total Se concentration in each sample, the percentages of each Se species were converted into molar concentrations.

Results

I. Model compounds

Figure 1 shows the XANES spectra for various organic and inorganic Se compounds. The peak position varies as a function of the oxidation number, but also as a function of Se chemical environment. Selenium sulfide and alkyl di-Se present approximately the same peak position. There is an energy shift between of about 1eV between alkyl di-Se and alkyl Se compounds, and of about 4 eV between alkyl Se and compounds where Se is double bonded to C. Hence, these species may be identified in unknown samples as far as they do not occur as a complex mixture.

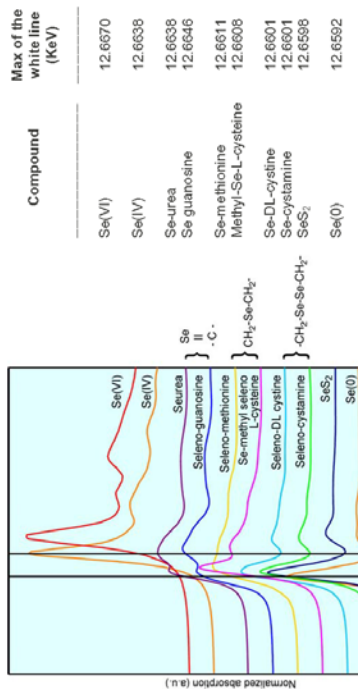


Figure 1. Se K-edge XANES spectra for reference compounds and position of the maximum of the white line.

II. Accumulation and bioreduction of selenate by *R. metallidurans* CH34

Right after the introduction of selenate in the growing medium, a distribution of Se is observed : 79% of Se(VI) , 12% of Se(IV) and 12% of organic Se (Fig. 2). At $t = 12\text{h}$, selenate is still present as a minor species (10%), but it is not detected at longer contact times. At $t > 24\text{h}$, the predominant species is organic Se. The LCFs show that alkyl Se is the predominant species. However, there is a variability in the XANES spectra recorded between 24h and 240h, which indicates that different organic Se species are formed. Moreover, some spectra such as $t = 90\text{h}$ (Fig. 2), which were not correctly simulated using our library of reference compounds. No

Introduction:

The bacteria *Radstonia metallidurans* CH34 is a microorganism characteristic of metal-contaminated biotopes, which can resist to a wide range of metals including Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , and CrO_4^{2-} . Recently, we showed that it could also resist to selenite (SeO_3^{2-}) by reducing it into elemental selenium (monoclinic form) which was accumulated inside the cell (Roux et al., 2001). This bacteria can reduce selenate as well, as shown in a previous experiment (LS 2141). The oxidized forms of Se selenite and selenate (SeO_3^{2-}) are highly soluble and toxic, whereas the reduced form Se(0) is insoluble and much less toxic. This ability to reduce toxic oxyanions into stable forms is the basic principle of bioremediation, a soft remediation method for the cleanup of contaminated soils and effluents. *Radstonia metallidurans* CH34 is a good candidate for bioremediation: thanks to its resistance and bioreduction capacities. It is also a good model to study the genetics of resistance and bioreduction since its genome is entirely sequenced. However, very little is known on the molecular mechanisms of selenite and selenate bioreduction, and this knowledge is required for the development of bioremediation techniques.

A first experiment on the mechanisms of selenite and selenate bioreduction by this bacteria *Radstonia metallidurans* CH34 was conducted in February 2003 (experiment LS 2141). We showed that selenate was accumulated in much smaller amount than selenite (7 $\mu\text{g Se per g of protein}$ compared to 210 for selenite) and was reduced into selenite and then into organic Se. However, the exact nature of this organic compound was unknown. For selenite bioreduction, no intermediate was detected. For both oxyanions, we showed that the reactions take place in the bacteria.

In the present experiment, the spectra of various reference compounds (alkyl di-Se: $-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{Se}-\text{CH}_2-$, alkyl Se: $-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{CH}_2-$, Se bound by a double bond to C, ...) were analyzed in order to better characterize the organic Se compounds associated with the bacteria, and to evaluate the sensitivity of XANES spectroscopy on these molecules. The bioreduction of selenate was studied at long contact time in order to determine whether organic Se is subsequently reduced into Se(0) . The bioreduction of selenite was studied at short contact time in order to detect and possibly identify possible organic intermediates. For both oxyanions, the same experiment was repeated at various optical densities (OD) in order to test the influence of the bacterial population and growing stage on the bioreduction.

elemental Se was detected. Consequently, selenite detected at the beginning of the reaction is not reduced into elemental Se, as it is observed in cultures exposed to selenite. A possible interpretation of this phenomenon is the inhibition of the reaction "organic Se \Rightarrow Se(0)" by selenate.

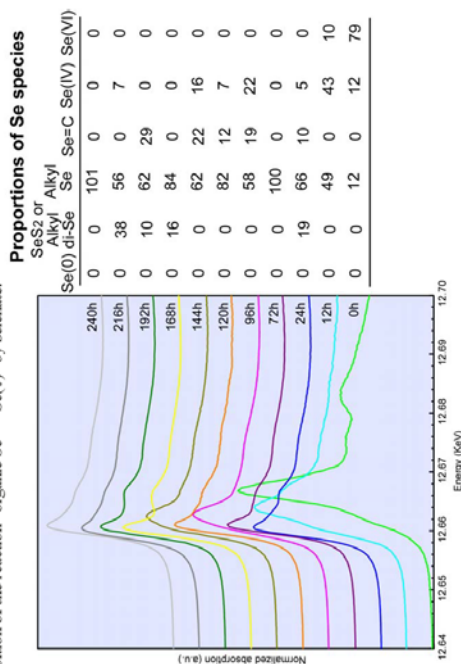


Figure 2. Se K-edge XANES spectra for *R. metallidurans* CH34 exposed to 2 mM selenate introduced at OD=0.3, and proportions of Se species determined by linear combination fitting using reference spectra. The uncertainty is estimated at $\pm 10\%$ for organic species, and $\pm 5\%$ for Se(VI) and Se(VI).

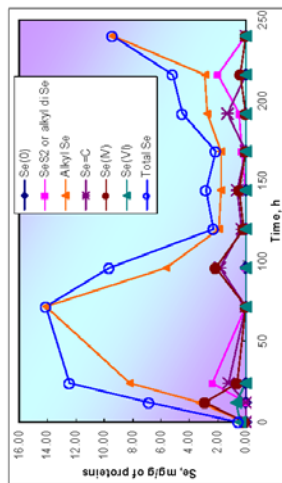


Figure 3. Concentrations of the various Se species present in the bacteria *R. metallidurans* CH34 exposed to 2 mM selenate, calculated from the XANES results (Fig. 2) and from the total Se concentrations.

Figure 3 shows that Se concentration reaches a maximum 72h after the introduction of the contaminant, decreases until 170h and then re-increases. A similar profile was observed when selenate is introduced at OD = 1. It suggests an efflux of Se after 170h.

The comparison of the two OD showed that the bioreduction is faster at high OD (not shown).

III. Accumulation and bioreduction of selenite by *R. metallidurans* CH34

Unlike selenate, selenite is accumulated up to very high concentrations. Selenite is detected in the bacteria during the first hour (Fig. 4). The bacteria reduces it into organic Se (alkyl Se, alkyl di Se and possibly SeS₂)

and elemental Se (major species, Fig. 5). As for selenate, the kinetics of the bioreduction is accelerated at high OD (not shown).

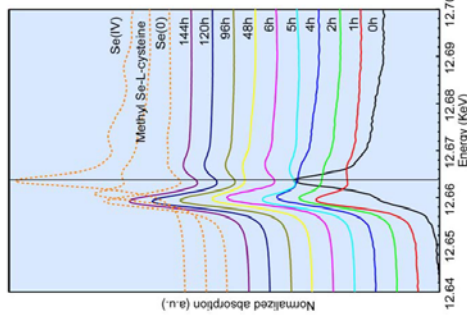


Figure 4. Se K-edge XANES spectra for *R. metallidurans* CH34 exposed to 2 mM selenite, introduced at OD = 0.3.

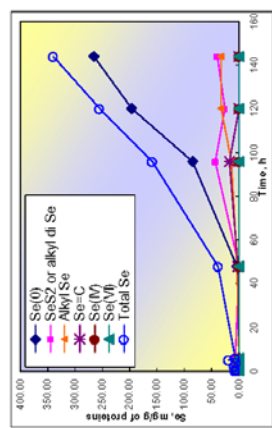


Figure 5. Concentrations of the various Se species present in the bacteria *R. metallidurans* CH34 exposed to 2 mM selenite, calculated from the XANES results (Fig. 4) and from the total Se concentrations.

Conclusions and perspectives

BM30B proved particularly adapted to study diluted samples containing several hundreds of ppm of Se. This experiment showed the great sensitivity of XANES spectroscopy for organic and inorganic Se compounds and provided new insights on the mechanisms of selenite and selenate bioreduction by the bacteria *R. metallidurans* CH34. An article presenting these results is in preparation. The results showed that alkyl Se are the major organic Se species synthesized by the bacteria. However, other organic transient species could not be identified. It is planned to record other Se reference compound spectra in order to better characterize these species. In addition, we plan to expose the bacteria to both selenite and selenate in order to test the hypothesis of the inhibition of the reaction "organic Se \Rightarrow Se(0)" by selenate. Se compounds released in the nutrient solution after 150h by the bacteria will be studied.

Bibliography

Roux M., Sarret G., Pignon-Paintrand L., Fontcaive M., and Coues J. (2001) Mobilization of Selenite by *Leptostromia metallidurans* CH34. *Appl. Environ. Microbiol.* 67(2), 769-773.



Experiment title: Study of the In incorporation inside AlGaN:In Étude de l'incorporation de l'In dans AlGaN:In		Experiment number: 30.02.614
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 09/07/2003 to: 12/09/2003	Date of report: 14/10/2003
Shifts: 9	Local contact(s): Xavier BIQUARD	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): XAVIER BIQUARD*, CEA-Grenoble - DRFMC/SP2M/NRS BRUNO DAUDIN, CEA-GRENOBLE - DRFMC/SP2M/NRS DENIS JALABERT, CEA-GRENOBLE - DRFMC/SP2M/SiNaP5 EVA MONROY, CEA-GRENOBLE - DRFMC/SP2M/NRS EDITH BELLET-AMALRIC, CEA-GRENOBLE - DRFMC/SP2M/SGX		

Report:

Overview

The allocated beamtime was just sufficient to realize most of the study described in our proposal and we have recorded room-temperature fluorescence EXAFS and XANES spectra at the In K-edge (27.94keV) using the 30-element energy-resolved detector. It was the first time that FAME was used to reach such a high energy edge. The beamline mirrors M1 and M2 were thus escaped, and the monochromator directly received the full incoming X-ray beam. Therefore, the front slits had to be closed to 1.5x40 mm² to make the monochromator's LN₂ cooled first crystal temperature stable around -141°C. Studied samples are made of AlGaIn epilayers doped with different amount of In and deposited onto a thick GaN substrate. Therefore, the fluorescence detector was completely saturated with Ga K emission lines, and two 6μ filters of Cu and Co were used to desaturate the detector. Also, the Compton diffusion was very intense, so that for In content around 2%, it was difficult to record correct XAS datas. Finally, we had a lot of Bragg diffraction peaks superimposed on absorption spectra. Therefore, prior to data acquisition, we have extensively used quick-EXAFS scans to adjust X-ray incident angle on sample to minimize the number of (annoying) Bragg peaks.

Studied samples

As reference, we used a metallic In foil, In(9%):GaN (E338) and In(8%):AlN (S1447). We were able to record good quality XAS spectra for 4 samples: In(2%):Al(41%):Ga(57%):N (S1352), In(7%):Al(24%):Ga(69%):N (S1264), In(11%):Al(36%):Ga(53%):N (S1251) and In(14%):Al(22%):Ga(64%):N (S1249).

Results

Figure A and B shows the comparison of all recorded EXAFS data: EXAFS oscillations and pseudo-radial distribution. Clearly, there is a major change in second nearest neighbors nature with the amount of incorporated Indium.

1. As awaited, In:GaN (E338) and In:AlN (S1447) are completely different since 12 second neighbors of Ga are replaced by 12 Al: less intense EXAFS oscillations and dropping more rapidly.
2. The S1352 (2% In) look neither like In:GaN (E338) or In:AlN (S1447)
3. The S1264 (7% In) and E338 are very similar: 7% of In inside AlGaIn look like In:GaN
4. The S1251 (11% In) and S1249 (14% In) are very different from E338. Back-scattering by the second nearest neighbors shell is much less intense: part of the 12 Ga may have been substituted by Aluminum or some In have specifically incorporated inside Al shell.

As detailed analysis is still under way, no clear conclusion are yet available. Nevertheless, we may reject the hypothesis of an In incorporating preferentially with a Ga surroundings shell independently of the Al presence, since the S1352 (2% In) doesn't look like the E338, but the S1264 (7% In) does. Clearly, In incorporation site depends on both Ga and Al.

Figure A: Comparison of recorded EXAFS oscillations

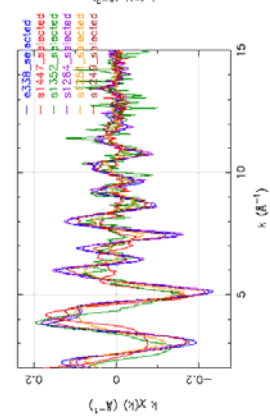
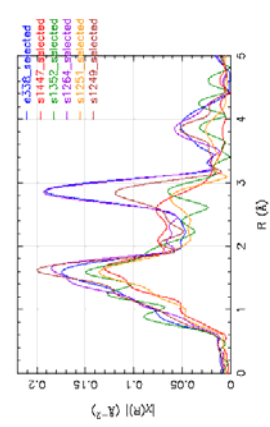


Figure B: Comparison of all pseudo-radial distributions



Soils have been sampled from areas with different levels of contamination. Soils from these two areas were situated at different distances from old industrial pyrometallurgical plants. Cd concentration in P1 and P2 samples is 80 and 270 ppm respectively. Even if Cds was present in the initial industrial dust, the comparison between P1 and P2 fourier transforms (FT) (figure 1) with FT of reference compounds suggests that the first coordination sphere of Cd is composed by oxygen atoms. Indeed, the Cd-O distance is generally lower than the Cd-S i.e 2.3 instead of 2.5 Å. The modelling has confirmed the presence of 6 oxygen atoms.

In the case of the P2 sample, the comparison between FT of the different fraction reveals the variety of Cd fixation sites. Thus, the physical separation of the different fractions of the soil can be considered as a reliable technique to study natural samples. The identification of the nature of the Cd atomic sites from the different samples is still under progress. But we can give first interesting results.

In the case of the organic fraction, the position of the first peak and the result of the modelling indicate that oxygen atoms form the first coordination sphere. This point suggests that the thiol functions of the organic matter have no role in the complexation of Cd.

Figure 2 presents the modulus and the imaginary part of the FT of the organic fraction of the P2 sample and the FT of the Cd-acetate.

Even if the intensity of the FT moduli is different, the two imaginary parts of the FT are in phase in the 1.4-2.6 Å range. Since carbon atoms are present in the second coordination sphere of Cd-acetate, carboxylate groups can complex cadmium in the organic fraction. EXAFS modelling are under progress to confirm or not the presence of carbon.

In the case of the inorganic fraction, the height of the peaks of the second coordination sphere is low and the position of the peaks are different from inorganic reference compounds like Cd(OH)₂, CdO. This result suggests that Cd do not form oxide or hydroxide and is not strongly incorporated in minerals. Cd can be adsorbed at the surface of Fe oxides for example or in the inter-lamellar space of clay particles.

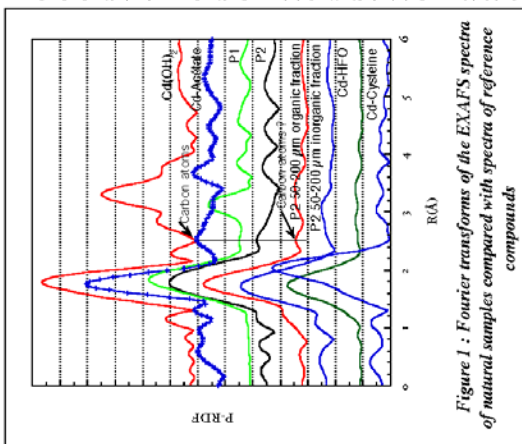


Figure 1 : Fourier transforms of the EXAFS spectra of natural samples compared with spectra of reference compounds

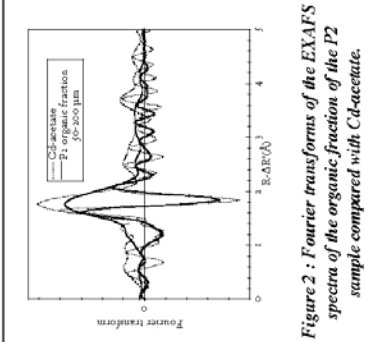



Figure 2 : Fourier transforms of the EXAFS spectra of the organic fraction of the P2 sample compared with Cd-acetate.

 Experiment title: Consequense of the bioalteration precesses of the organic matter on the speciation and biodisponibility of heavy metals in soils (case of Cd)	Experiment number: 30-02-611
	Date of report: 06-10-03
Beamline: BM30B FAME	Date of experiment: from: July 16 th to 22 th , 2003
Shifts: 9	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):
 Jérôme ROSE^{*1}, Jean-Marie GARNIER¹, Jérôme BALESDENT²,
¹CEREGE, Physico-chimie des interfaces Européole de l'Arbois BP 80 13545 Aix-en-Provence France; ²Laboratoire d'Ecologie Microbienne de la Rhizosphère, UMR CNRS/CEA 163, DEV/M, CEA, GEN de Cadarache, 13108 Saint-Paul les Durance.

Report:
 Whether a pollution is diffuse (like in the case of agricultural pollution), or punctual it is essential to anticipate the risk of transfer of metallic pollutants to the living organisms, to the vegetation, and to the solutions of the soils. Fixation phases present in the soils determine the concentration of free ions in solution and therefore the biodisponibility. Among the fixation phases, organic matter and organic phases play a preponderant place in the retention of heavy metals. But organic phases are not static in soils but in transitory regimes in a biological cycle. The hypothesis of this project is that transitory organic compounds appearing during the humification process possess a higher capacity to fix heavy metal than final organic products. The aim of our project is to determine the speciation of cadmium in different fractions of soils from the Aubry region (North of France) to study the role of transitory organic matters and compare with inorganic products.

Cd K-edge XAS experiments have been carried out on the new XAS CRG French beamline (FAME). The Si(220) monochromator was used and the samples were recorded in the fluorescence mode due to the low cadmium concentration in the samples, with a multi-channel fluorescence detector. The configuration of the beamline with the Si220 monochromator and the improvement in the cooling system of the monochromator result in a high stability of the beam and a low signal/noise ratio. The signal/noise ratio was high enough to scan samples with Cd concentration as low as 70 ppm.

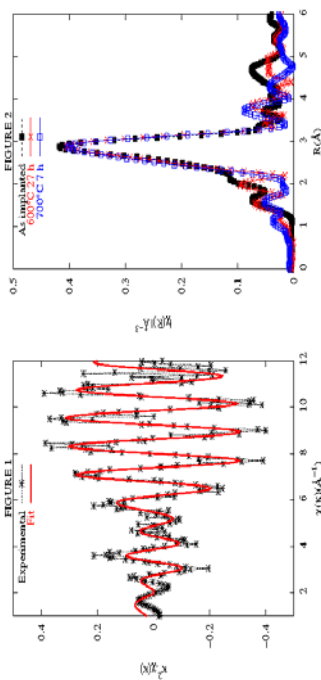
The major difficulty of our study is the heterogeneity of the natural samples. Different cadmium fixation sites can exist, organic or inorganic. Therefore we decided to determine the Cadmium speciation on different organic or inorganic granulometric fractions. We used physical separation techniques (granulometric, density, magnetic) in order not to modify the cadmium speciation. This separation has for purpose to record XAS spectra on fractions that present less heterogeneity than the initial raw sample.



Experiment title: Local environment of iodine implanted in zirconium		Experiment number: 32-02-631
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 23 July 2003 to: 28 July 2003	Date of report: 15 October 2003
Shifts: 18	Local contact(s): Olivier PROUX	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): *Philippe MARTIN, CEA Cadarache *Gaelle CARLOT, CEA Cadarache Michel RIPERT, CEA Cadarache Philippe GARCIA, CEA Cadarache Thierry PETIT, CEA Cadarache Alain CHEVARIER, Institut de Physique Nucléaire de Lyon Nathalie MONCOFFRE, Institut de Physique Nucléaire de Lyon		

Report:

The aim of this study is to analyse the mechanisms involved in iodine migration in zirconium. We had undertaken an experimental study [1] to determine the diffusion coefficient of iodine in zirconium for temperatures ranging between 400 and 600°C. We obtain an activation energy for the diffusion of ^{127}I in Zr of $2.9 \pm 0.3 \text{ eV}$ at $^{-1}$ which leads to, for example, a diffusion coefficient of $10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 600°C. In his review, Hood [2] identifies an activation energy range relative to the diffusion of impurities via a vacancy mechanism. Our results fall in this range. We analysed at the iodine K-edge (33.17 keV), α -zirconium samples implanted at a dose of $5 \times 10^{16} \text{ iodine} \cdot \text{cm}^{-2}$ which leads to an average concentration of 3.0 at.% on the first 400 nanometers. After implantation, we performed vacuum annealing (10^{-5} Pa) in the temperature range 600-800°C. The spectra were collected in fluorescence detection mode at 10 K to improve their quality. The whole data analysis have been performed using the IFEFFIT code. We did not correct the EXAFS signal from the multi electron excitation described by Buotempo *et al.* [3]. We assume that distortions introduced by the additional excitations of the fourth shell electron (4d and 4p) are masked by the statistical noise. To illustrate this, EXAFS oscillations with best fit results of as implanted sample are shown in figure 1. In figure 2, we can observe the Fourier transform corrected by phase shift of k^2 -weighted EXAFS spectra ($3 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$) of 600°C 27 hours and 700°C 7 hours annealed samples compared to the as implanted one. A first coordination shell centred at $\sim 3 \text{ \AA}$ is clearly seen and does not evolve with the thermal treatment. The same observation is true of all the other annealed samples.



The main peak in the Fourier Transform is due to an I-Zr bond, but can not be reproduced by only one distance. We have to introduce two coordination shells in our fitting model. In order to explain the low diffusion coefficients, we have proposed a iodine/zirconium substitution diffusion mechanism [1]. But this behaviour implies that each I atom is surrounded by 12 Zr atoms at 3.2 Å. The fit results show that I atoms are surrounded by 1.5 ± 0.3 Zr atoms at $2.92 \pm 0.01 \text{ \AA}$ and 1.5 ± 0.3 Zr atoms at $2.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Furthermore, the absence of I-I bond of 2.7 Å characteristic of molecular iodine confirms the absence of iodine aggregates in all the samples. This environment excludes the presence of ZrI_4 or ZrI_3 but is very close to the ZrI_2 one. Whereas in our TEM measurements no occurrence of another phase than α -zirconium have been detected. Among the zirconium iodides with oxidation states below +3, the cluster phase Zr_6I_{12} and its several polytypes such as α - ZrI_2 , β - ZrI_2 and γ - ZrI_2 have been characterised [4]. The first two ones are formed at temperature lower than 800°C while γ - ZrI_2 is obtained at higher temperature.

In our data, the iodine environment is very close to the β - ZrI_2 one, even in the as implanted spectrum. This result could imply that iodine atoms react immediately with zirconium atoms in order to form a Zr_6I_{12} polytype cluster which is very stable under our annealing conditions [4]. It seems to be valid for all iodine atoms because coordination numbers are equal to the ones expected for pure β - ZrI_2 . Thus, the EXAFS results presented here imply that diffusion mechanisms for iodine in zirconium appears to be more complex than supposed. A reduction/segregation enhanced diffusion seems to take place rather than a vacancy/substitution.

References

[1] G. Carlot, "Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydratation", 2000, PhD Thesis, LYCEN 2000-157, Université Claude Bernard Lyon I.
 [2] G. M. Hood, J. Nucl. Mater., 159 (1988) 149.
 [3] U. Buotempo, A. Di Cicco, A. Filippini, M. Nardone and P. Postorino, J. Chem. Phys., 107 (1997) 5720.
 [4] D.H. Gutherie and J.D. Corbett, Inorg. Chem. 21 (1982) 1747.

Georges Calas et Laurence Galois - Cristallochimie d'éléments de transition dans des vitrocéramiques, des verres et des minéraux.

Le programme des expériences que nous avons réalisées porte sur l'environnement du vanadium dans des matériaux composites (vitrocéramiques) et de du chrome dans des minéraux. Ces runs ont été réalisés du 05 Septembre 2003 au 09 Septembre 2003 sur la station BM30 "FAME" de l'ESRF.

D) Le Vanadium

La première partie de cette étude a été envisagée afin de comprendre la relation entre l'environnement du vanadium et les propriétés de coloration, d'inertie chimique et de résistance aux chocs thermiques qui caractérisent certaines vitrocéramiques transparentes dans lesquelles on connaît mal le rôle d'impuretés comme le vanadium. Cet élément, en effet, peut présenter plusieurs degrés d'oxydation (+3, +4 et +5) et être inséré dans la matrice vitreuse ou dans les cristaux de la vitrocéramique et dans des sites cristallographiques différents.

Seule la spectroscopie d'absorption des RX (EXAFS, XANES et prépics) peut permettre de discriminer, à la fois les différents environnements, les degrés d'oxydation et la phase qui contient cet élément.

Les mesures XANES, EXAFS et prépics ont été réalisées pour la première fois sur la station BM 30 "FAME" à l'ESRF au seuil K du vanadium (5465 eV).

Trois étapes ont été étudiées sur les matériaux composites: la vitrification du matériau d'origine, et l'évolution de l'environnement du vanadium au cours de la nucléation à basse température et la cristallisation à haute température des phases cristallines souhaitées.

Un spectre au seuil K du vanadium réalisé sur le verre d'origine (ou verre mère) est présenté sur la Figure 1.

La résolution en énergie et le rapport signal sur bruit sont excellents, au niveau du prépic notamment. Cette résolution est de première importance pour ces expériences. En effet, il est possible à partir des transitions avant seuil d'obtenir des informations sur la coordination et le degré d'oxydation du vanadium dans le matériau étudié.

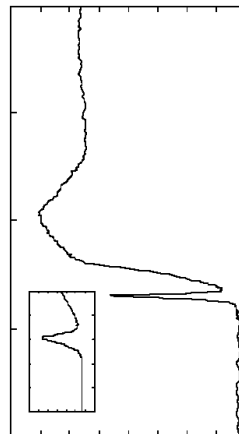


Figure 1: Spectre XANES au seuil K du vanadium dans le verre mère des vitrocéramiques et zoom de la partie avant seuil (prépic). Ce verre contient 800 ppm de vanadium total.

La seconde partie des mesures a été effectuée sur le verre au cours de la céramisation (nucléation et cristallisation) en fonction de la température. La transformation des spectres est visible sur la figure 2 qui montre l'évolution du matériau après 5h, 24h, 49h, 96h et 500h de céramisation. L'intensité du prépic diminue sans qu'il change de position et le seuil est modifié au cours de la céramisation. La vitrocéramique étudiée a été ensuite comparée avec des céramiques de références (Fig. 3).

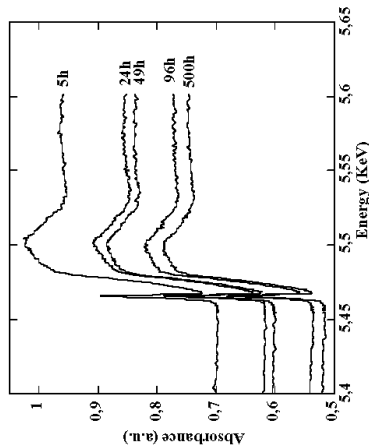


Figure 2 : Evolution des spectres XANES au seuil K du vanadium, lors de la céramisation de la vitrocéramique entre 5h et 500h.

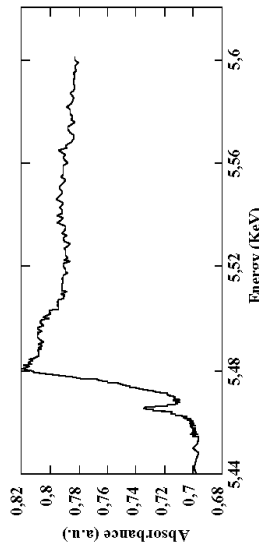
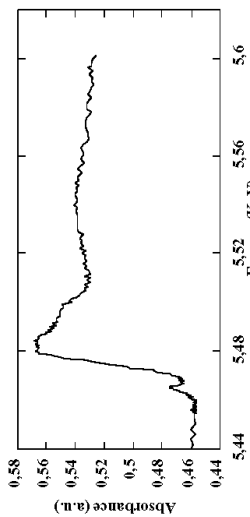


Figure 3: Spectres XANES et prépics au seuil K du vanadium de deux échantillons de vitrocéramiques de concentration totale en vanadium inférieure (env. 500 ppm) de celle étudiée, après céramisation

Des différences importantes sont visibles au niveau du prépic et de la forme des structures du seuil dans les deux vitrocéramiques de référence par rapport à la vitrocéramique étudiée.

Un verre de jadéite (NaAlSi₃O₆) dopé avec 1% de vanadium, a été enregistré (EXAFS, XANES et prépics) comme référence de matériau vitreux contenant du V⁵⁺ (Figure 4a et 4b) afin de pouvoir calibrer la position du prépic et les structures de seuil si le vanadium est inséré sous forme V⁵⁺ dans la partie vitreuse de la vitrocéramique.

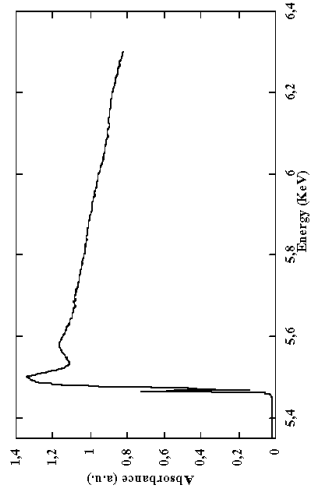


Figure 4a: spectre EXAFS du verre de jadéite dopé au vanadium. L'ensemble du spectre présente un rapport signal/ bruit excellent.

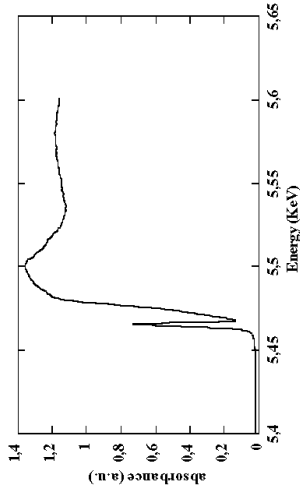


Figure 4b: Spectre XANES et prépic du verre de jadéite dopé au vanadium au seuil K du vanadium.

Trois minéraux naturels, deux roscoélites montrant une modification du degré d'oxydation du vanadium (+3 → +4, +5) et la vanadinite (+5) ont été enregistrés comme références cristallisées au seuil K du V pour identifier les degrés d'oxydation du vanadium dans la phase cristallisée de la vitrocéramique (Figure 5 et Figure 6, respectivement). Les modifications de degrés d'oxydation sont remarquablement mises en évidence grâce à la résolution en énergie.

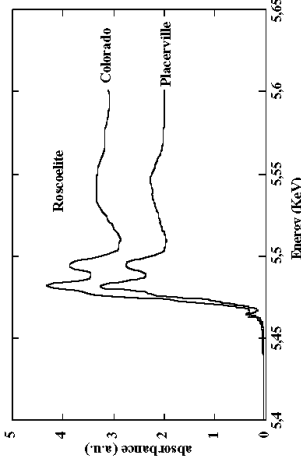


Figure 5a: Spectre XANES de deux roscoélites.

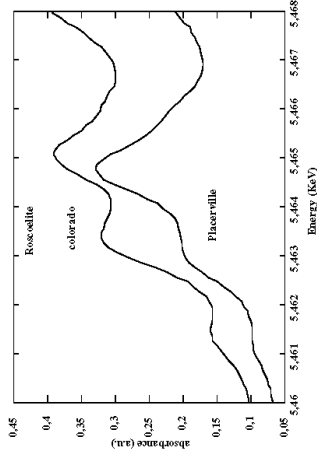


Figure 5b: Prépics des deux roscoélites montrant le passage de V^{3+} (Placerville) en un degré d'oxydation plus élevé (+4 ou +5) (Colorado). La résolution permet de résoudre les effets de champ cristallin sur V^{3+} et la présence de V^{4+} et V^{5+} .

La vanadinite a été utilisée comme référence de V^{5+} (Figure 6).

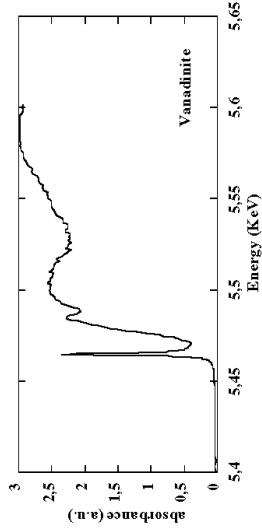


Figure 6 : Spectre XANES de la vanadinite (V^{5+}).

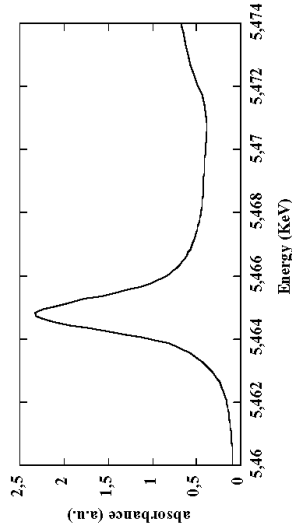


Figure 7: Prépic de la vanadinite dont la largeur est de 1.2 eV

II) Le Chrome

Pour illustrer la qualité du rapport signal / bruit et l'excellente résolution de la station BM30 "FAME", seront présentés des spectres de références minérales et de verres au seuil K du Cr (5989 eV).

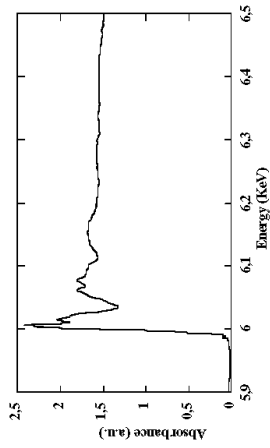


Figure 8 : spectre EXAFS d'un grenat pyrope (Ant Hill) (0.5% Cr_2O_3)

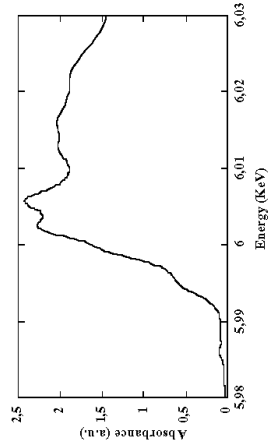


Figure 9: zoom du seuil du pyrope au seuil K du Chrome montrant la résolution des structures fines de seuil

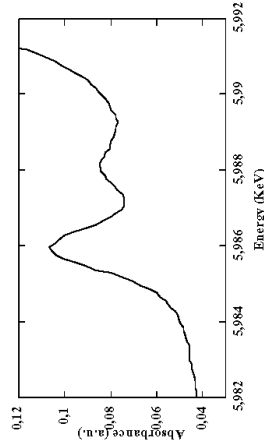


Figure 10: Zoom du prépic du pyrope au seuil K du Cr, comme pour V^{3+} la résolution permet de mettre en évidence les effets de champ cristallin sur Cr^{3+}

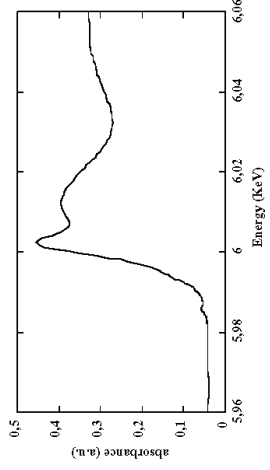


Figure 11: spectre XANES d'un verre de grenat grossulière au seuil K du Cr

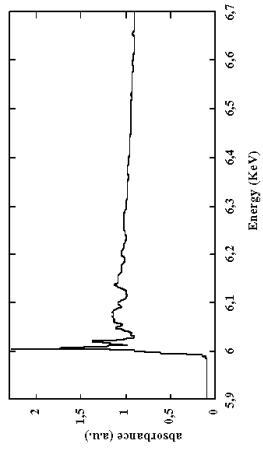


Figure 12: Spectre d'un spinelle (Mogok) au seuil K du chrome. (0.3% Cr_2O_3)

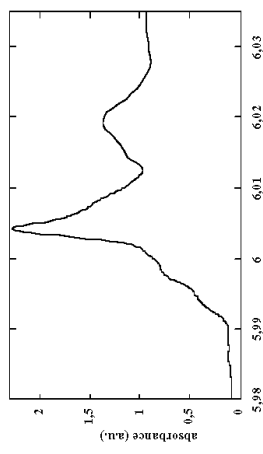


Figure 13: Zoom du seuil du spinelle (Mogok) au seuil K du chrome

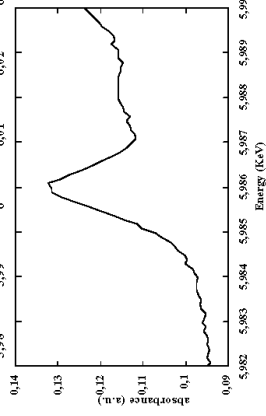


Figure 14: Prépic du spinelle de Mogok au seuil K du Cr.

FTIR-TDS [2-4 and reference therein]. Our goal with XANES-TDS is to investigate the structural changes that occur in the vicinity of the heme group during ligand migration and rebinding.

To better reproduce the experimental conditions used for FTIR-TDS experiments, we brought with us a four-window cold-finger cryostat from the laboratory in Ulm as well as the Nd:YAG laser for illumination. With the strong help of the beam line staff, we were able to quickly mount our cryostat with temperature controller and start our measurements. Our first aim was to optimize the front window of the sample holder that must be transparent to the x-rays and capable of dissipating the heat induced by x-ray and laser illumination. We tested many different materials and thickness, such as ultra pure Aluminum, Beryllium, Carbon and Copper. We could not use Beryllium or Carbon due to iron contamination that completely swamped the signal, while Copper or Aluminum gave rise to a large diffused signal. We switched back to kapton (already tested in the previous experiments) and aluminated mylar and we were able to reproduce successfully one of the photolysis protocols we wish to investigate in detail (protocol c listed above). The slow cooling protocol was obtained for different samples and in figure 1 and 2 we present the preliminary results from the L29W mutant of Mb. We also collected a first XANES-TDS, using a gradient of 1.2 K/min and an integration time of 600 s (that means that all the spectra collected are integrated over 12 K each). In figure 1, we plotted the CO spectrum (continuous line), the photolyzed spectrum obtained at 10 K (dashed line) and the photoproduct structure generated by cooling under illumination from 160 to 3 K. As expected, the sample illuminated under protocol c showed no significant rebinding between 10 and 170 K. This demonstrates that on the current beam line, BM30B, we were able to eliminate the problem of sample heating due to the x-ray beam we had previously at ID26. In figure 2 we plot the difference spectra between the CO bound species and the photoproduct at 10 K (continuous line) and the difference between the same bound species and the slow-cooling photoproduct after warming again to 100 K. In the same figure (thick line), we show the difference between these two photoproduct spectra. The signal arises from a relaxation process of the heme between 10 K and 100 K in the absence of CO rebinding.

The ultimate goal of the experiment is to investigate the structural changes in the vicinity of the heme during ligand migration and rebinding. Unfortunately, we were unable to obtain a fully photolyzed spectrum at low temperature (protocol a) nor a complete photolysis using protocols b or c, mainly because of heating during illumination. As the sample holder, laser source, cryostat, protein concentration, and the path length are the same used routinely in the laboratory in Ulm, we are confident that the cause of this problem is the window material of the sample holder. For the infrared measurements, we use two CaF₂ windows, each with a thickness of 2 mm. We replaced the rear window with a thin window of sapphire (to avoid the large numbers of Bragg peaks induced by calcium fluoride), but we are now convinced that it is necessary even to have an optical transparent window in front of the x-ray beam. This is necessary for more homogenous illumination of the sample and to confine laser absorption to the sample, avoiding, for example, large absorption of the laser light by the kapton foil at the wavelength of 532 nm. We attribute the difficulties in photolysis at low temperature to the heating of the front window during illumination.



Experiment title: TDS-XANES of YQR myoglobin		Experiment number: SC 1370
Beamline: BM 30B	Date of experiment: from: 10 September 2003 to: 18 September 2003	Date of report:
Shifts: 21	Local contact(s): Olivier Proux	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Alessandro Arcovito*, Department of Biochemistry and Biophysics Arrhenius Laboratories, University of Stockholm Sweden, Stefano Della Longa*, Department of Medicina Sperimentale, University of L'Aquila Italy Don C. Lamb* Department of Chemistry, Ludwig-Maximilian-University Munich, Germany. Ulrich G. Nienhaus, Department of Biophysics University of Ulm, Germany Beatrice Vallone, Department of Biochemical Sciences "A. Rossi Fanelli", University of Roma La Sapienza, Italy		

Report:

The experiment SC 1370 at BM30B was a continuation of a previous experiment performed at ID 26 (CH 1405). The aim of the experiment is to combine a powerful tool, Temperature Derivative Spectroscopy (TDS), with XANES to study protein dynamics. With TDS, dynamic information is obtained from methods that traditionally require acquisition time of minutes and has mainly been applied to FTIR spectroscopy [1]. In a TDS measurement, the sample is initially perturbed from equilibrium (here we use laser irradiation under different illumination protocols to enhance the formation of particular photoproduct species). The temperature is subsequently increased linearly in time at a slow warming rate (0.3-1.2 K/min) and spectra are collected continuously, integrating over the minimum temperature range to obtain a good signal to noise ratio. Difference spectra are calculated from consecutive spectra and plotted as a function of temperature in a contour plot.

Myoglobin (Mb) is the paradigm for investigating conformational dynamics because its relative simplicity and photosensitivity of the iron-ligand bond, Fe-CO in our case. Upon photodissociation of CO at cryogenic temperatures, a nonequilibrium population of protein is generated with the ligand trapped in one of the possible docking sites inside the protein, or outside in the solvent matrix. We use three main photolysis protocols to select different myoglobin photoproducts: a) CO mainly trapped in the primary docking site (1s illumination at 10 K), b) CO mainly trapped in a secondary docking site (slow cooling under illumination at 3K/min between 140 K and 10K) and c) CO in the solvent matrix (slow cooling under illumination at 3K/min between 180 K and 10 K). The consequent relaxations induced by heating the sample is associated with migration of the ligand to cavities in the protein and with CO rebinding to the iron. CO migration in Mb has been extensively studied in previous work using

We discussed this problem with the beam line scientists of BM30B and decided to resolve this difficulty by building a sample holder specific for our needs. The sample holder consists of two sapphire windows, the one in front of the X-ray being as thin as possible (5 μm). We will test the sample holder in the laboratory in Ulm, before the start of a next session dedicated to the TDS-XANES.

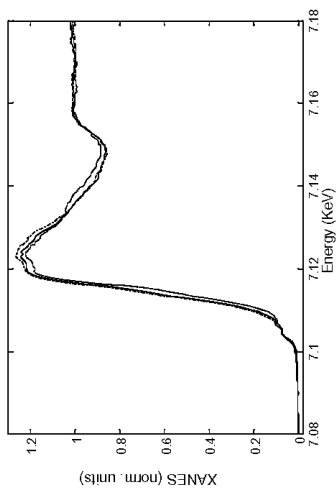


Fig 1: *Dotted line:* Mb-L29W CO bound species at 10 K. *Solid line:* Mb-L29W photolyzed at 10 K. *Dashed line:* Mb-L29W photolyzed species at 10 K after cooling under illumination from 160 K.

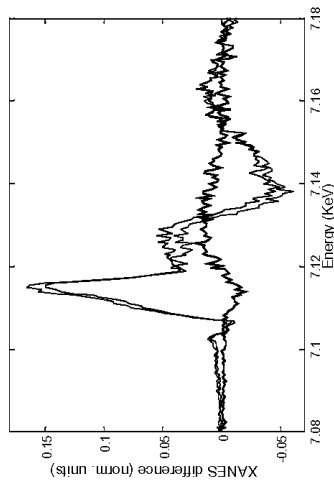


Fig 2: *Thin solid line:* difference spectra between photolyzed species at 10 K and CO bound species. *Dashed line:* difference spectra between photolyzed species under temperature gradient at 100 K and CO bound species. *Thick solid line:* difference spectra between photolyzed species at 10 K and sample photolyzed using protocol c at 100 K.

References

1. Berendzen, J. & Braunschweig, D. (1990) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 1–5.
2. Ostermann, A., Waschpky, R., Parak, F. G. and Nienhaus, G. U. (2000) *Nature* 404, 205–208.
3. Lamb, D. C., Nienhaus, K., Arcovito, A., Draighi, R., Miele, A. E., Brunori M., and Nienhaus, G. U. (2002) *J. Biol. Chem.* 277, 11636–11644.
4. Lamb DC, Arcovito A, Nienhaus K, Nienhaus K, Minkow O, Draighi F, Brunori M, Nienhaus GU (2003) *Biophys. Chem.* in press.



Experiment title: Test of a single KB mirror in the vertical plane		Experiment number: IHR
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 10/10/2003 to: 14/10/2003	Date of report: 20/10/2003
Shifts: N.A.	Local contact(s): Xavier BIQUARD	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): XAVIER BIQUARD* OLIVIER ULRICH* FAME TEAM		

Report:

Experimental setup

ID30 lend us a single KB mirror (see picture 1) that was mounted horizontally on the EXAFS table in place of the sample, on the goniometric craddles. This single KB mirror is a 10 mm thick rectangle of 30x170 mm long silica (not Si monocystal) furnished by General Optics with Pt coating exhibiting 0.7 µrad of longitudinal slope error on 163mm, less than 1Å of roughness, and may be bended using two picomotors that were commanded by a New Focus 8752 electronic pack. It is worth noting that for a given requested movement, these picomotors do not yield the same displacement: it is estimated that this displacement is 2 times greater when pushing (positive direction, bending the KB more) that letting the KB unbend itself (negative direction).

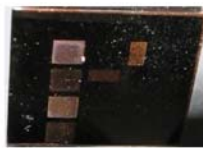
ID22 lend us a knife edge (see picture 3), made of several 1cm wide Copper squares deposited on a Si wafer. As the edge of these Copper squares are less than 0.2µm wide, the knife edge was scanned through the X-ray beam to mesure its size.



Picture 1: KB mirror installation



Picture 2: source slit

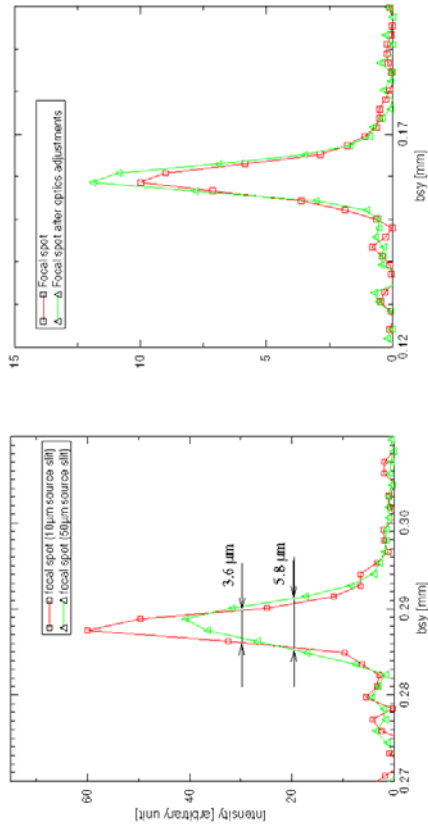


Picture 3: knife edge

The goal of the present experiment was to demonstrate the feasibility of a microbeam on FAME with height lesser than 10 µm, 5 µm being the objective. Therefore, we decide to limit the accepted X-ray beam in the vertical plane to 12.5 µrad (vg1=0.3 at 24m) **but not** in the horizontal plane since we accepted 1.3 mrad (hg2 =40mm). Horizontally, the focus point as defined by the curvature of the second cristal of the monochromator was kept onto the KB center. The vertical focus point defined by the mirror M2 was kept 2420 mm before the KB center (10.15 m after M2) onto a slit that acts as our **real source** for the mirror (see figure 2). This slit was mounted on a translation stage (bsx) and its aperture was manually adjusted to 50 and 10 µm for the present experiment. Moreover, vg5 slit was closed to 0.095 mm to limit diffusion by air (see after). The knife edge was also mounted on a translation stage (bsy) that was clamped at 160 mm after the KB mirror. Therefore, the demagnification factor was 15.6. Experiments were conducted at the fixed energy of 11.4 keV (must be > 8.9 keV to allow for copper fluorescence detection), and the KB mirror inclination was fixed at 3 mrad (28 keV critical energy). The 30-element detector was used to detect the knife edge's copper fluorescence (500 ns shaping time).

Results

Main results: with a 50 μm source slit, we were able to generate a microbeam of 5.8 μm height. With a 10 μm source slit, we got down to 3.6 μm . The position stability of the microbeam is found to be better than 0.5 μm .



The vertical FWHM of the beam incoming on our source slit was 90 μm (testkb.14Oct03/ scan 127), so that using a 50 μm source slit enabled 50% of the beam to pass through and a 10 μm source slit 10%.

1. We find out (the hard way) that air diffusion has to be avoided as much as possible. In our case, we had about 2.2m of air that we were able to reduce to 0.5m ... and our microspot size dropped from 9 μm to 5.8 μm !
2. Theoretical microbeam size should be 50/15.6=3.2 μm with a 50 μm source slit, but we may reasonably say that the remaining 0.5m of air do contribute a lot to the microbeam enlargement
3. The total intensity going through these 5.8 μm , was $I_0=0.18 \cdot 10^{-6}$ (au) (testkb.14Oct03/ scan 117)
4. When not using the KB mirror and with almost no vertical limitation (vg1=3 mm, 125 μrad), the total available intensity on a 90 μm height spot is $I_0=1.36 \cdot 10^{-8}$ (au) (testkb.10Oct03/ scan 252)
5. Therefore, the KB mirror has enhanced by a factor 1.8 the density of photons inside a 5.8 μm height microspot.

Future improvements

Have no more air on the trajectory of X-ray beam, that is have KB mirror and knife edge under He => factor 1.8 in spot size.

Considering that only 150 mm out of the total 170mm are useful, the KB mirror vertical acceptance is 186 μrad . Therefore, the full incoming flux may be refocalized and vg1 may be opened to 3mm: factor 9.

The horizontal acceptance may be increased to 2mrad: factor 1.5.

No need for vg5 to intercept the beam => factor 3.

DEMANDE D'ÉQUIPEMENT CNRS 2004

Département des Sciences de l'Univers

Nouvelle électronique numérique pour le détecteur de fluorescence

I - OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

Pourquoi travailler avec un faisceau de taille micrométrique ?

De plus en plus d'applications nécessitent d'avoir une taille de faisceau sur l'échantillon la plus faible possible. Actuellement, cette taille est de 150 μm en horizontal (focalisation par le 2nd cristal du monochromateur) et de 80 μm en vertical (focalisation par le 2nd miroir). Cette taille peut être malgré tout trop importante dans de nombreux cas, lorsque l'échantillon est inhomogène (cas des échantillons « naturels », nodules, sols, roches...) ou de part la spécificité de son environnement. Le design de la ligne a donc été conçu de manière à permettre l'implantation d'un système optique permettant d'obtenir un micro-faisceau d'environ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ sans perte de flux, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en utilisant des fentes. Des expériences d'absorption X sur de nouveaux types d'échantillons pourront être ainsi réalisées sur FAME :

- échantillons inhomogènes, nodules, échantillons météoritiques, roches magmatiques et métamorphiques...
- échantillons très petits, monocristaux « microniques », cellules végétales...
- échantillons dans un environnement spécifique, dans une enclume diamant par exemple (plus la taille du faisceau est petite, plus on peut se permettre de diminuer la taille de diamants au niveau du point d'impact et donc se permettre d'atteindre des pressions élevées).

Les rapports d'expérience et les demandes spécifiques des utilisateurs valident d'ailleurs ce projet initial du développement de cette micro-focalisation. Ces demandes, ces besoins sont nécessaires aux thématiques scientifiques d'équipes de laboratoires impliqués sur la ligne depuis longtemps, le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique de Grenoble (dont font partis trois membres de l'équipe)ⁱ, le Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris, le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement de Marseille pour n'en citer que quelques uns, mais également de laboratoire intéressés plus spécifiquement par un micro-faisceau, dont le Laboratoire Pierre Süe de Saclayⁱⁱ et d'autres laboratoires de l'Observatoire de Grenoble, avec lesquels nous avons fait des expériences préliminaires.

Avancement du projet de micro-focalisation sur FAME

De nombreux laboratoires ont déjà des thématiques scientifiques nécessitant l'utilisation d'un micro-faisceau et l'ouverture de la ligne par l'intermédiaire du comité de programme des CRG permet d'élargir toujours plus son accès à l'ensemble de la communauté des Sciences de l'Univers.

Des tests ont été réalisés sur la ligne, pour vérifier la faisabilité d'une expérience de micro-focalisation sur un tel type de ligne de lumière (aimant de courbure 0.8T) et se rendre compte des besoins et des contraintes techniques que cela impose. Nous avons de plus effectué des expériences sur une ligne existante de micro-XAS (ALS Berkeley 10.3.2). Les deux responsables de cette demande ont ainsi pu se familiariser avec les particularités de cette technique à travers différentes expériences^{iii,iv}. Un état de l'art des dispositifs similaires existants sur des synchrotrons de la dernière génération a ainsi pu être effectué. Le stade de la réalisation du projet est donc maintenant arrivé.

II - DESCRIPTION DE L'EQUIPEMENT DEMANDE

L'appareillage demandé est l'un des éléments constituant la future station de micro-XAS.

La construction de la ligne CRG-FAME a été effectuée en permettant d'économiser environ 150 k€ sur l'ensemble du budget initialement alloué par le CNRS (principalement l'INSU), le CEA, le Ministère de l'Education Nationale et la Région Rhône-Alpes. Ainsi, une partie de la construction de la station de micro-XAS est à ce jour budgétisée, l'optique. Un cahier des charges précis va être rédigé avant de lancer un appel d'offres pour l'achat de cet élément central de la station.

Système actuel de détection de fluorescence

Les contraintes géométriques d'un appareillage de micro-focalisation (distance entre l'optique et l'échantillon la plus courte possible) font que l'actuel détecteur de fluorescence résolu en énergie présent sur la ligne (détecteur Canberra 30 éléments en Ge) est beaucoup trop encombrant. De plus, l'électronique analogique associée ne permet d'enregistrer simultanément qu'une seule fluorescence (*via* pour chaque élément un Single Channel Analyzer ,SCA). Ce détecteur, très performant et encore inégalé pour l'étude des éléments dilués, n'est pas le mieux adapté aux mesures de micro-XAS de part la taille de sa fenêtre d'entrée. Un nouveau détecteur avec une zone de détection plus petite (13 éléments) et donc un « nez » plus petit serait nettement plus adapté pour s'approcher au plus près de l'échantillon.

Nouvelle électronique plus performante

Pour pallier à l'inconvénient intrinsèque de l'électronique actuelle, nous souhaiterions avoir, à la place de chaque SCA, un DXP (Digital X-ray Processor) fabriqué par XIA (X-Ray Instrumentation Associates)

2 modes de fonctionnement

Cet appareil traite directement les signaux issus des 13 préamplificateurs du détecteur, les numérise puis effectue les opérations de filtrage et d'accumulation du spectre dans autant d'Analyseurs Multicanaux (MCA). De fait, ce système peut fonctionner en 2 modes.

1) Chaque signal MCA est enregistré pour chaque élément, en chaque point d'un spectre, quel qu'il soit (spectre XAS ou carte de fluorescence). La mémorisation de l'ensemble de ces spectres autorisera un post-traitement beaucoup plus efficace et fin que celui actuellement fait.

2) Différentes régions (correspondant à différentes énergies de fluorescence) sont définies dans le spectre du MCA : lors d'un balayage de l'échantillon, les intensités de fluorescence, proportionnelles à la quantité d'élément absorbant, peuvent être enregistrées séparément. Une cartographie chimique est ainsi réalisée.

Meilleure séparation des intensités des pics de fluorescence

L'ensemble du spectre de photons émis par l'échantillon (photons de fluorescence, diffusés élastiquement et inélastiquement) étant enregistré, les contributions des différentes énergies de fluorescence peuvent être séparées en ajustement les pics correspondants par une fonction Gaussienne ou Lorentzienne. La séparation des différentes contributions entre elles et le retrait du fond continu sont ainsi beaucoup plus précis que lorsque l'on utilise notre électronique analogique actuelle (seuls des niveaux haut et bas en énergie sont définis, l'intégration du nombre de coups prenant en compte les photons de fluorescence et le fond continu).

Correction du temps mort et taux de comptage

Cette électronique possède un atout supplémentaire par rapport à notre électronique analogique actuelle : il est possible de corriger précisément le signal mesuré du temps mort du détecteur. Ainsi, on s'affranchit des effets de non-linéarité du détecteur lorsque le nombre de photons (quelque soit leur énergie) collecté par chaque élément du détecteur devient trop important. Ce type de correction permet d'augmenter très nettement le taux de comptage du détecteur (jusqu'à 600 000 cps par seconde et par voie pour la constante de temps la plus faible, 0,125 μ s) et est très utile lorsque l'échantillon est très inhomogène. Localement, la concentration en un élément donné peut en effet être très élevée, le pic de fluorescence associé à cet élément augmentant alors fortement.

Description de l'électronique

Etant donné le coût de cette électronique et le fait qu'un détecteur 13 éléments serait plus adapté à l'expérience de micro-focalisation, l'électronique demandée comporte 14 DXPs (3 cartes 4 entrées, 1 carte 2 entrées). A ces DXPs, s'ajoutent les différentes cartes permettant de les piloter et de les interfacer.

Ce système est un standard à l'ESRF. C'est pourquoi, toutes les démarches pour acheter ce produit se font par l'intermédiaire de son groupe détecteur. Notre électronique sera ainsi compatible avec tous les environnements détecteurs de l'ESRF, et réciproquement. Ainsi, en cas de panne de notre électronique ou de notre détecteur, il nous sera alors possible de profiter directement de leurs appareillages (comme nous le faisons déjà pour des applications ponctuelles) avec un minimum de temps d'installation.

III - COUT DE L'EQUIPEMENT

Le coût global de l'appareil demandé est de 92 460 \$ soit **79.120 k€**(cours au 13 octobre 2003)

ⁱ cf. par exemple l'article de revue : Manceau, A., Marcus, M.A., and Tamura, N. "Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques", in *Appl. of Synchr. Rad. in Low-Temp. Geochem. and Environ. Science*. P. Fenter and N.C. Sturchio, Eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, Washington, DC., **49** (2002) 341-428

ⁱⁱ Mosbah M. *et al.*, "Micro-XANES with synchrotron radiation: a complementary tool of micro-PIXE and micro-SXRF for the determination of oxidation state of elements. Application to geological materials", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **158** (1999) 214-220


ⁱⁱⁱ Isaure M.P. *et al.* "Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ PIXE, μ SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (2002) 1549-1567

^{iv} Manceau A. *et al.*, "Zn speciation in a soil of the Ohio River basin by combining x-ray fluorescence, absorption and diffraction at micrometer scales of resolution", *accepté dans Geochimica et Cosmochimica Acta*

Documents annexes: liste des devis

Détecteur Canberra : déclaration du sinistre et devis de réparation

ASSURANCES & CONSEILS
SAINT-HONORÉ



ASSURANCES SAINT-HONORÉ

GROUPE
LCF ROTHSCHILD

COPY
FOR INFORMATION ONLY

E.R.S.F. SYNCHROTRON
BP 220
38043 GRENOBLE CEDEX

A l'attention de Rénata WIRSCH

Paris, le 24 novembre 2003

Affaire suivie par
Danielle BALAGNY
☎ 01.44.71.50.21
✉ 01.44.71.50.99
Sinistres Entreprises IARD
dabalagny@cch.fr

ACCUSE DE RECEPTION SINISTRE

NOS/REF : 1010320232 VOS/REF :	
POLICE 375036765882	DATE DU SINISTRE 28/10/2003
ADRESSE DU RISQUE CRG FAME (ligne de lumière BM30B EH 1)	
NATURE DU SINISTRE DOMMAGES ELECTRIQUES	
FRANCHISE: 18459,00 € -	EXPERT :SERI/LACROIX WALTER MARTIN LYON (tel. 0478895394)
OBSERVATIONS	
Nous vous informons saisi le Cabinet SERI/LACROIX/ WALTER MARTIN/LYON qui ne manquera pas de vous indiquer ses jour et heure de passage dans vos locaux.	

Danielle BALAGNY

22, avenue Matignon - 75008 Paris
Tél. : 01 44 71 30 60 - Fax : 01 47 42 28 94
Télex : 290553 - Internet : www.assurances-saint-honore.fr
Covisage d'Assurances S.A. à Domicile et Comité de Surveillance au capital de 295 735 € - R.C.S. Paris 3 344 609 895 - APE 472 2
Garantie Exécutive et Assurance de responsabilité civile conformes aux articles L. 530-1 et L. 530-2 du Code des Assurances.
N° TVA Intracommunautaire : FR23 344 609 895

A
CANBERRA

Devis SAV N° DV030683LM

Mr ULRICH
CEA GRENOBLE

Date : 27/11/2003
Réf.Cde Client :

17 rue des MARTYRS
BP BP .
38054 GRENOBLE CEDEX 9

Devis : Euro
Nos références : TS 0303375LM

Matériel	Modèle	N° de Série
Détecteurs germanium 30 #éléments		

Raisons du Dépannage : 6 éléments en panne

Désignation	Qté	PU Brut	Mt HT
* MAIN D'ŒUVRE : Forfait de réparation du détecteur 30 #éléments comprenant : - Remplacement des éléments défectueux - remontage de l'ensemble - tests de bons fonctionnement des tous les éléments	1	138 461,00	138 461,00
* PORT / EMBALLAGE : Transport et assurances entre le site et Aubagne (récupération/livraison)	2	457,00	914,00
* PORT / EMBALLAGE : Forfait aller retour pour le transport/assurance entre l'usine et l'agence	1	500,00	500,00

Observations : Garantie 1 an, pièces et main d'œuvre, dans le cas d'un retour pour le même type de panne, intervention prévue à partir de la première semaine d'août 2004, pour une durée de 12 semaines. Devis valable 2 mois.

Monnaie d'achat utilisée :

Montant HT (Euro)	139 875,00
TVA 19,60% soit	27 415,50
Net à payer Euro	167 290,50
Net à Payer FF	1 097 353,75

CANBERRA EURISYS S.A.
4, avenue des Frères - 73067 St Quentin Valmeinier Cedex - France - Tél : +33 (0)1 39 48 57 70 - Fax : +33 (0)1 39 48 57 80
S.A. au capital de 15 365 700 EUR - SIRET 344 609 895 - Acte de création : 10/06/1993 B - www.canberraeurisys.com

Devis Cristaux (prix pour un seul) et mécanique associée :

EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY
INSTALLATION EUROPEENNE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON



DATE: 25.09.2003

REF: AK/030925/BM30B

FROM : A. Kaprolat
TO : Sylvie Hervet
COPY : J.-L. Hazemann, C. Morawe, Jean-Pierre Vassalli, M. Rigolet
SUBJECT : Budget transfer for manufacture of a Si crystal

The Optics Group manufactured a Si monochromator crystal for FAME.

Would you please debit FAME's budget line 91 11 00 with the amount of EUR 5.400,00 and credit the Optics Group's budget line 31 57 30?

Axel Kaprolat
CRG Liaison

MICRO-MECANIQUE
Z.I de l'Argentière
6, impasse du Charmant Som
38380 SASSENAGE
Tél : 04.76.27.46.02
Fax : 04.76.53.55.04
arnaud.BRUNCOSME@wanadoo.fr
SIRET : 44038949200016
APE : 285D

CNRS CRISTALLOGRAPHIE

25, RUE DES MARTYRS

Devis N° D 2 003 316

38042 GRENOBLE CEDEX
FRANCE

Révisé : A PRAT/E.LAHERA

Date : Lundi 24 Novembre 2003

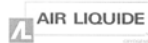
Référence	Désignation	Quantité	P.U. HT	Montant HT
3B	CORPS VERIN BENDER	4,00	120,00	480,00
4A	EXTREMITE DE SOUFFLET	8,00	60,00	480,00
6B	ENTRETOISE BENDER	4,00	110,00	440,00
BJ02010	TILT TABLE	4,00	1 000,00	4 000,00
AXE TILT	AXE TILT	2,00	390,00	780,00
POUSSOIR PRAT	POUSSOIR	2,00	385,00	770,00
PLAQUE BENDER	PLAQUE BENDER	2,00	450,00	900,00
PLAQUE PRAT	PLAQUE	2,00	170,00	340,00
SUPPORT VERIN	SUPPORT VERIN	2,00	437,00	874,00
MACHOIRE PRAT	MACHOIRE PRAT	4,00	458,00	1 832,00
POUSSOIR CNRS	POUSSOIR	4,00	165,00	660,00
PORTE JAUGE	PORTE JAUGE	2,00	190,00	380,00
RESSORT PRAT	RESSORT PRAT	4,00	185,00	740,00
BJ02012	DISTANCE PLATE	4,00	54,00	216,00
AXE DE RESSORT	AXE DE RESSORT	4,00	14,00	56,00
PION PRAT	PION PRAT	2,00	10,00	20,00
SUPPORT MOTEUR	SUPPORT MOTEUR	4,00	120,00	480,00
	DELAI : 2 MOIS			
	VALIDITE DE NOTRE OFFRE 30 JOURS			

Net HT : 13 448,00

Total taxes : 2 635,81

NET A PAYER 16 083,81 €

Devis vanne cryogénique motorisée :



AIR LIQUIDE Division Matériel Cryogénique
Parc Gustave Eiffel - 8, av. Gutenberg - Bussy St Georges
77007 MARNE LA VALLEE CEDEX 3 - FRANCE
TEL : (33) 01 64 76 15 20 FAX : (33) 01 64 76 16 99
TELEX : ALDMC 694 102 F
www.airliquide.com

M. Stéphane LEMASSON
Service LSV
Tel : +33 1 64 76 15 29
Fax : +33 1 64 76 16 93
e-mail : stephane.lemasson@airliquide.com

DEVIS n° 2K3-114 TER

E.S.R.F
BP 220
38043 GRENOBLE
M : TORRECHILLAS / LAHERA
Tel : +33 (4) 04 76 88 21 83
Fax : +33 (4) 04 76 88 23 13

Bussy saint Georges, le 01/07/03

Référence : BM30
Objet : Implantation vanne motorisée.

Cher monsieur,

Conformément à votre demande du 4 juillet 2003 relative au projet cité en référence, nous avons le plaisir de vous soumettre la proposition commerciale suivante (nous vous confirmons également que ce devis annule et remplace nos précédentes propositions).

1) DESCRIPTION DE LA FOURNITURE

□ Implantation vanne de régulation sur tronçon N°4 sur séparateur de phases LN2.

- Fabrication d'un ensemble de ligne de transfert superisolée sous vide DN10 PN6 TTI LN2.
- Longueur totale rigide DN10 : 04.50 ml
- Longueur totale flexible DN10 : A définir
- Nombre de tronçons : 02
- Nombre de liaisons Johnston : 02
- Nombre de coudes : 08
- Nombre de tés sous vide : 01
- Nombre de soupapes de sécurité : 01
- Nombre de vanne de régulation cryogénique DN10PN6 LN2 : 01
- Superisolation sous vide de l'ensemble vanne : 01
- Servomoteur pneumatique de régulation : 01
- Positionneur incorporé, signal 4/20 Ma : 01

Prix de Cession de l'ensemble : 13838 €

- Fabrication d'un ensemble de ligne de transfert superisolée sous vide DN10 PN6 TTI LN2.
- Longueur totale rigide DN10 : 04.50 ml
- Longueur totale flexible DN10 : A définir
- Nombre de tronçons : 02
- Nombre de liaisons Johnston : 02
- Nombre de coudes : 08
- Nombre de tés sous vide : 01
- Nombre de soupapes de sécurité : 01
- Nombre de vanne de régulation manuelle multi-tours DN10PN6 LN2 : 01
- Superisolation sous vide de l'ensemble : 01

Prix de Cession de l'ensemble : 9898 €



DEVIS n° 2K3-114 TER

- Emballage, transport, assurance.
AL - Marné la vallée / ESRF - GRENOBLE : 290 €

2) DELAI DE LIVRAISON

Huit semaines à réception de commande

3) GARANTIE

Tous nos équipements sont garantis 1 an à compter de la date de livraison sous réserve du respect des procédures d'installation et d'utilisation de la ligne.

4) CONDITIONS COMMERCIALES

- Validité de l'offre : 3 mois
- Tous les prix s'entendent hors taxes et départ-usine Bussy-Saint-Georges
- Conditions de paiement : à définir

Nous vous remercions de l'intérêt que vous avez témoigné à l'égard des produits d'Air Liquide DMC et espérons que cette offre satisfera pleinement vos attentes. N'hésitez pas à nous faire-part de vos commentaires, nous restons à votre écoute et à votre entière disposition pour tout complément d'information.

Nous vous prions d'agréer, Messieurs, l'expression de nos salutations distinguées.

Stéphane LEMASSON
Responsable service ligne de transfert