

LIGNE CRG-FAME

RESUME

INDICE DE QUALITE

L'activité et la qualité de la ligne est illustrée à la fois par la production scientifique et par la demande de temps de faisceau aussi bien sur le temps national qu'international. Le nombre d'articles et d'actes de colloques est en constante augmentation depuis l'ouverture de la ligne (2005 :15 articles+5 actes de colloque **2006 :16 articles + 6 actes de colloque**, et le nombre déjà important d'articles sous presse, ou déjà sorti depuis janvier, laisse bien augurer pour 2007 (9 articles). La demande de temps faisceau est également toujours croissante, la pression étant de l'ordre de **3 sur le temps CRG, de l'ordre de 8-9 sur le temps ESRF**.

HIGHLIGHTS

Deux exemples scientifiques sont mis ici en avant, dans le domaine des sciences de l'environnement (**M. Schlegel et al. GCA 2006**), domaine de recherche représentant plus de la moitié environ des activités de la ligne.

Ce travail porte sur l'identification des sites de fixation cationique des argiles jouant principalement un rôle clef dans de nombreux processus environnementaux, médicaux et cosmétiques. Leur étude utilise toutes les caractéristiques de la ligne : la polarisation du rayonnement X et la possibilité de travailler sur des concentrations très faibles à 10K. Il met ainsi clairement en évidence les différents sites de fixation du Zinc sur une argile « commune » la montmorillonite en fonction du taux de recouvrement.

Le deuxième exemple est du ressort de la physique (**C. Laulhé et al., highlight ESRF 2006 et PRB 2006**).

Les résultats présentés ont pour objectif d'éclaircir le rôle des corrélations entre les propriétés structurales et physiques dans une famille de matériaux ferroélectriques de solution solide BaTiZrO₃. Ces relaxeurs présentent une polarisation non macroscopique mais local lié aux déplacements cationiques à l'échelle nanométrique. La structure cristallographique déterminée par diffraction X est une structure pérovskite identique à BaTiO₃, il n'y a donc pas changement de structure macroscopiquement. Pour expliquer la formation de ces nano domaines polaires la spectroscopie X, méthode d'analyse locale, s'impose. Pour suivre la déformation induite par la substitution du Zr dans BaTiO₃, une étude au seuil du Zr et du Ti a été réalisée. Il est montré clairement que les octaèdres de Zr restent rigides et tendent à se ségréger en petit domaine quelque soit le taux de substitution. Ces domaines de Zr doivent induire une contrainte sur les octaèdres de Ti et ainsi induire la polarisation.

DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES SPECTROSCOPIQUES

Après avoir consacré une bonne partie de nos efforts ces dernières années à l'amélioration de l'optique, nous poursuivons notre amélioration sur les nouvelles méthodes d'analyse à travers deux projets, le développement d'un **spectromètre X haute résolution** par cristaux analyseurs et la **micro-spectroscopie X**.

La détection de fluorescence par le biais de cristaux analyseurs a été largement testée depuis 2-3 ans. Un état des lieux des nouvelles possibilités techniques, et par là-même

scientifique, apporté par ce mode de mesure est présenté dans le §5.1. Il est ainsi possible de réaliser sur la ligne des expériences de spectroscopie haute résolution, (séparation de $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $k_{\beta 2}$...), du RIXS voir même du Raman inélastique. **Un spectromètre est en développement et a fait l'objet d'une demande financière mi lourd auprès de l'INSU.**

Le projet micro-spectroscopie X est en voie d'achèvement. La première expérience acceptée par le comité de programme (Jean Cauzid, 30.02.751) a été mise en œuvre ; les premiers résultats obtenus sont présentés dans le §5.2 de ce rapport. Une expérience in situ sur une inclusion fluide a permis de suivre l'évolution de la spéciation. Il reste toujours à finaliser l'environnement échantillon, ce qui fait l'objet du principal investissement financier de la ligne demandé pour 2007.

ACTION DE FORMATION ANGD INSU FAME+

L'organisation annuelle d'une formation pour les utilisateurs de la ligne, FAME+ (Formation en Absorption X pour la Maîtrise de l'Expérience et le Pilotage d'une Ligne Utilisant un Synchrotron) se poursuit. **Un nouveau dossier a été monté dans ce sens avec la formation permanente du CNRS et a été accepté sous la forme d'une ANGD.** Cette année, une autre formation (ou initiation) au synchrotron a été mise en place pour les chercheurs en « matériaux du patrimoine » dans le cadre du GDR correspondant.

PERSONNEL

Côté personnel, nous nous retrouvons sans post-doc depuis fin décembre. Le remplacement de l'un d'eux, le poste de Vivian Nassif, est actuellement en cours ; il devrait être effectif cette année. William Del Net (AI CNRS) a rejoint l'équipe en août 2006, en remplacement de Jean-Jacques Menthonnex, en retraite en septembre 2005. Pendant environ 6 mois, l'accueil des utilisateurs a été assuré uniquement par les deux permanents.

Ce manque de personnel est difficile à gérer, il est impératif afin de ne pas handicaper le fonctionnement de la ligne de consolider cette équipe. **L'attribution d'un post-doc « récurrent » (ou d'un poste permanent) serait le bienvenu.**

1. Statistiques

1.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2006

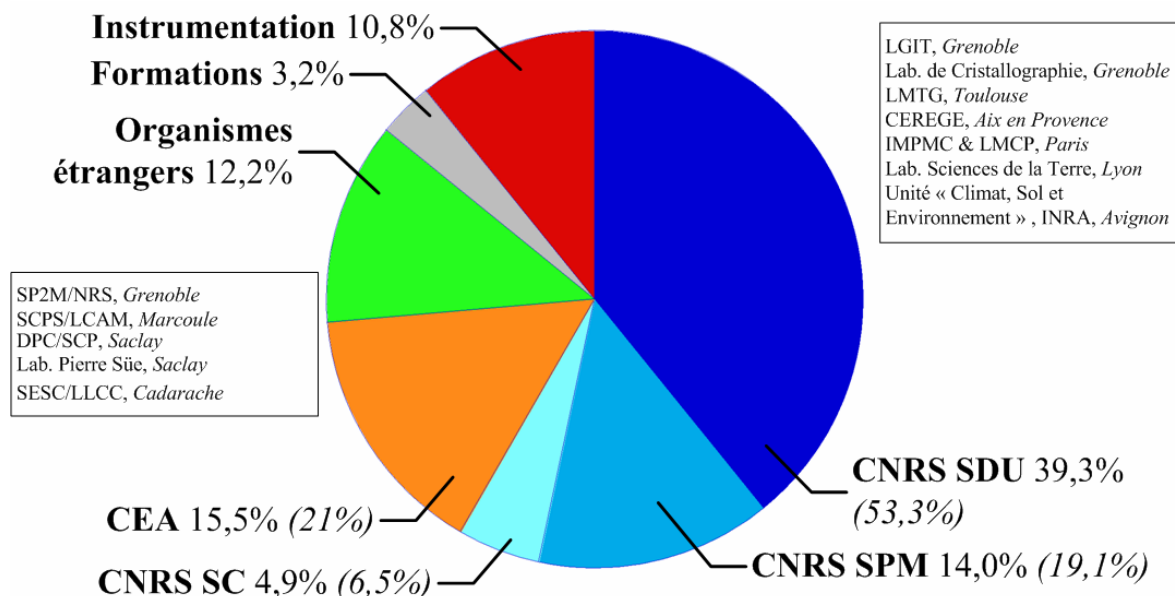


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME pour l'année 2006 (comités de programme CRG et ESRF indifféremment, instrumentation et enseignement). En italique : répartition en ne considérant que les différents départements du CNRS et le CEA.

1.2 Evolutions depuis 2002

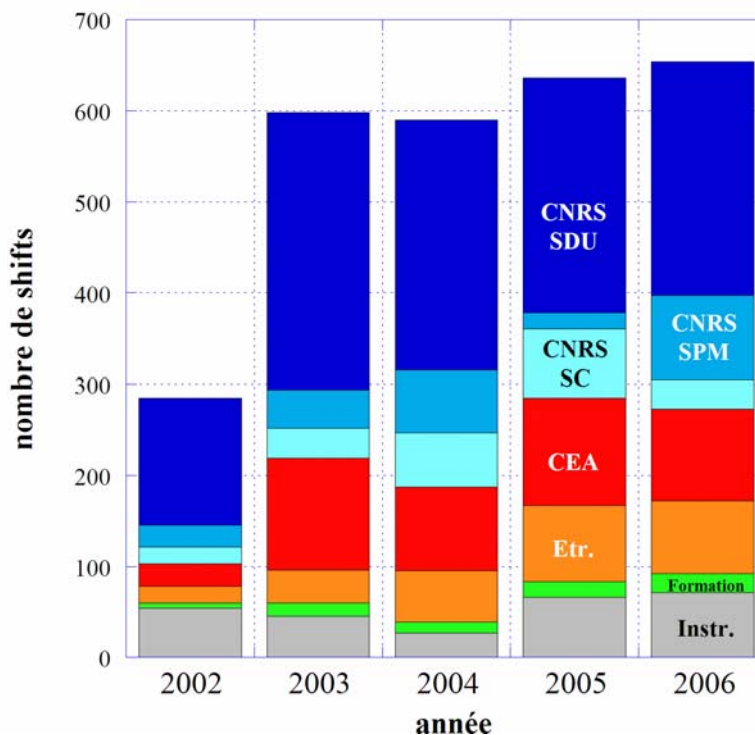


Figure 2 : Evolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2006 en fonction des organismes de recherche

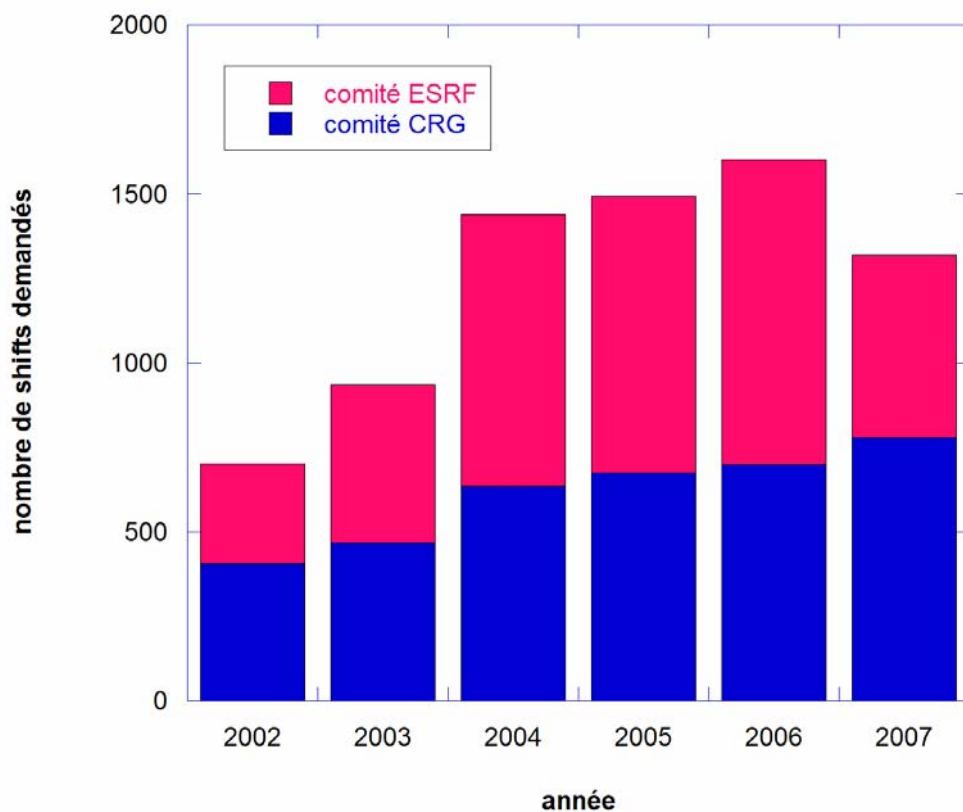


Figure 3 : Evolution des shifts demandés aux différents comités, CRG et ESRF (pour 2007, uniquement le 1^{er} semestre). 1 shift = 8heures de faisceau.

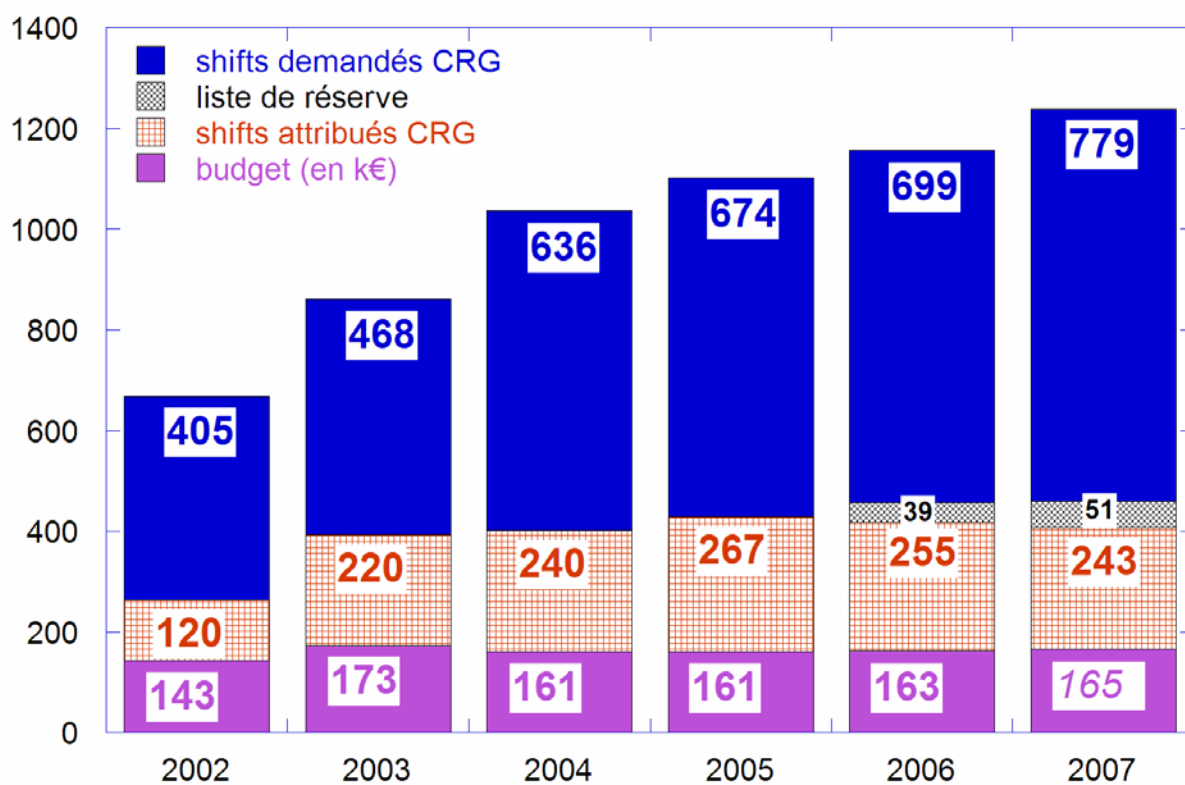


Figure 4 : Evolutions du budget (en k€), du nombre de shifts demandés et attribués par le comité français (première liste et liste de réserve). Pour 2007, il s'agit du budget demandé.

2.Exemples Scientifiques

Une présentation plus exhaustive des expériences est résumée dans les rapports d'expérience joints en annexe et les articles de la ligne regroupés dans la bibliographie.

2.1 Reactivity of natural clay particles: from Zn adsorption to heteronucleation of Zn phyllosilicate

Michel L. Schlegel¹ and Alain Manceau²

1 Laboratory for the Reactivity of Surfaces and Interfaces, CEA, France, 2 LGIT, Université Joseph Fourier and CNRS, France

Clay minerals such as montmorillonite are major reacting solids in soils. They can retain trace elements such as Zn, thereby reducing their bioavailability. The reactivity of these minerals results from their layered and defective structure: montmorillonite are built by the condensation of two silica tetrahedral sheets sandwiching one aluminium-containing octahedral-sheet. Structural truncation at the layer edges result in the presence of oxygen dangling bonds which can bind cations. Elucidation of the sorption mechanisms on these edges sites was recently achieved by polarized EXAFS spectroscopy [1]. For example, P-EXAFS spectroscopy demonstrated that Zn sorbed on the edges sites of montmorillonite is located in structural continuity to the aluminium-containing layers. Further combination of solution chemistry, polarized and powder EXAFS spectroscopy demonstrated that solution parameters such as the concentration of dissolved silicate ($[\text{Si}]_{\text{aq}}$), a parameter often neglected in sorption studies of trace elements, can play a key role in driving the retention mechanism of Zn (Fig. 1a). At "low concentration" of $[\text{Si}]_{\text{aq}}$, for example, simple sorption of Zn monomer occurs. Increasing $[\text{Si}]_{\text{aq}}$ up to $500 \mu\text{M}$, a common value in natural systems, leads to the format of Zn polymers. Analysis of P-EXAFS data (fig. 1b) demonstrated that Zn actually formed nuclei of Zn-rich phyllosilicate located at the layer edges of montmorillonite. This precipitation of Zn phyllosilicate likely results in a long-term efficient immobilization and reduced bioavailability of Zn.

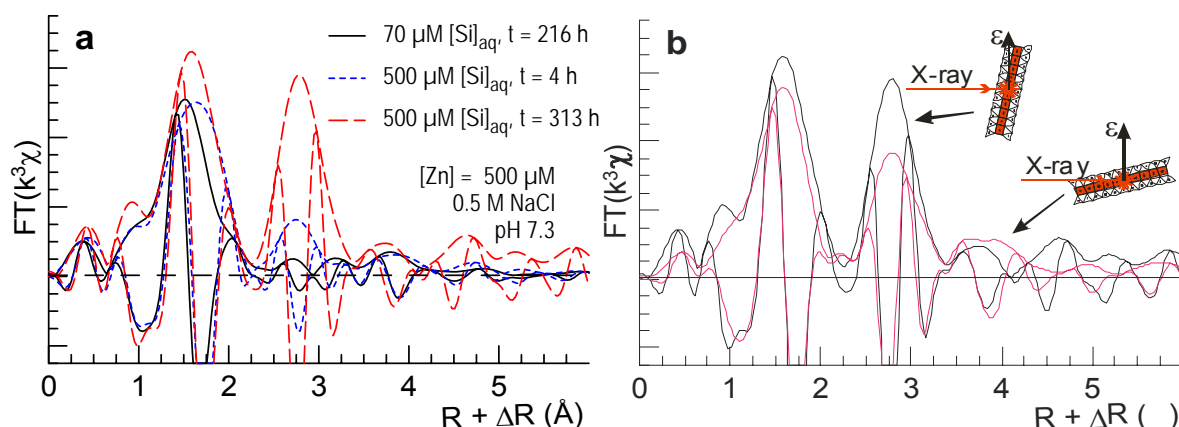


Figure 1: (a) Fourier transforms of Zn K-edge powder EXAFS spectra for Zn sorbed on montmorillonite. The number of neighbouring cations (peaks at $\sim 2.5\text{-}3 \text{ \AA}$) increases with increasing $[\text{Si}]_{\text{aq}}$ and reaction time. (b) Fourier Transforms of polarized EXAFS spectra for Zn sorbed on montmorillonite at high $[\text{Si}]_{\text{aq}}$ and 313 h of reaction time. The angular dependence reveals physical association of Zn phyllosilicate and montmorillonite particles

References: Schlegel M.L. and Manceau A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 901 (2006)

2.2 Study of size-effects on local polarisation in lead-free relaxor ferroelectrics $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

C. Laulhé¹, F. Hippert¹, J. Kreisel¹, M. Maglione², A. Simon², J.-L. Hazemann³, V. Nassif⁴

1 Laboratoire Matériaux et Génie Physique (CNRS-INP Grenoble), 2 Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS Bordeaux), 3 Laboratoire de Cristallographie (CNRS Grenoble), 4 DRFMC/SP2M/NRS (CEA Grenoble)

First discovered in 1959, the relaxor behaviour has become a major topic in materials science since the discovery of giant electromechanical responses in relaxor-based solid solutions [1]. The best properties are currently obtained with lead-containing relaxors (e.g. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$). However, their toxicity raises environmental concerns, and a significant research effort is also concentrated on lead-free relaxors [2], such as $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Below the critical temperature T_c , classical ferroelectrics present a macroscopic polarisation. In the perovskite ferroelectric BaTiO_3 , this polarisation is due to displacements of Ba^{2+} and Ti^{4+} cations with respect to the O^{2-} anions, which all occur in the same direction. Such displacements result in distortions with respect to the ideal cubic perovskite structure presented on **Figure 2-a**. With increasing temperature, a sharp and frequency-independent divergence of the dielectric permittivity is observed at T_c , which corresponds to a structural phase transition: the ideal cubic perovskite structure is recovered. On the other hand, relaxors are characterized by a broad and frequency-dependent maximum of the dielectric permittivity as a function of temperature, which is not linked to a structural phase transition. In relaxor ferroelectrics, the polarisation is not macroscopic but local [3], due to cationic displacements which are parallel on a nanometre scale only. Note that diffraction studies, which are sensitive to the average structure, suggest an apparent undistorted, ideal perovskite structure in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ relaxors at any temperature, because all local cationic displacements are averaged to zero.

The mechanism that leads to the formation of polar nanoregions in relaxors is still unclear. In most studied relaxors, an aliovalent cationic disorder (e.g. Mg^{2+} and Nb^{5+} in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) is related to a random fluctuation of charge and thus random local electric fields, which in turn break long-range ferroelectric correlations. On the contrary, the relaxor $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.5$) presents a homovalent $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ substitution on the octahedral sites, which cannot give rise to significant random electric fields. However, the difference in size of Zr^{4+} and Ti^{4+} cations ($r_{\text{Zr}^{4+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.18$) induces random elastic deformations, which could affect the displacement of the ferroelectrically active Ti^{4+} ions in their oxygen octahedra.

To investigate the local strain induced by the Zr atoms in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) experiments were carried out at the Zr *K*-edge in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ samples ($x = 0.25, 0.30, 0.35, \text{ and } 1$), on the BM30B-FAME beamline. The Fourier Transforms of the EXAFS signals of the $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ relaxor and the end-member compound BaZrO_3 are compared on **Figure 2-b**. In the *R*-range [1.2 – 2.3 Å], the analysis shows that the Zr-O distance measured by EXAFS is independent of x and equal to that measured in BaZrO_3 . On the other hand, the X-ray cubic cell parameter increases linearly with x (**Figure 3-a**). The ZrO_6 octahedra thus form rigid units, which do not fit to the average structure volume. In the *R*-range [2.5 – 4.5 Å], a careful analysis of the multiple scattering contributions reveals a buckling of the Zr-O-Zr bonds, which is not present in a perfect cubic structure (**Figure 3-c,d**). Although a partial accommodation to the average structure is probably obtained through the latter deformation, the Zr-Zr distance is still approximately 2% larger than the average (Zr/Ti)-(Zr/Ti) distance deduced from X-ray diffraction (**Figure 3-b**). Moreover, the chemical sensitivity of EXAFS allows us to evidence a tendency of Zr atoms to segregate in Zr-rich regions.

From our results, one can conclude that the ZrO_6 octahedra likely exert a significant tensile strain on the TiO_6 octahedra at the interface of the Zr-rich regions. This tensile strain may generate particular Ti^{4+} local displacements (and thus local polarity). In this scenario, fluctuating local structural strain could then lead to a particular local pattern of polar regions in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ relaxors, similarly to fluctuating charges in common relaxors.

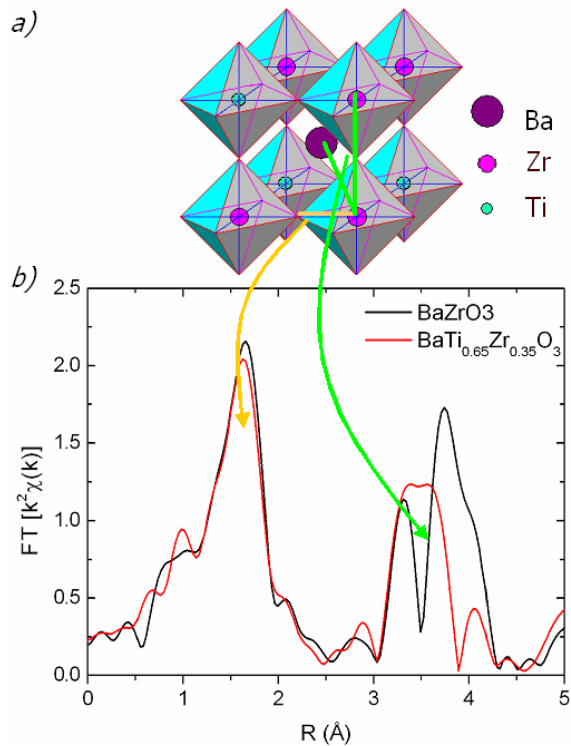


Figure 2: The ideal perovskite structure, consisting of corner-linked oxygen octahedra (a). Modulus of the Fourier Transform of the k^2 -weighted EXAFS signal for BaZrO_3 and $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ at the Zr K -edge (b).

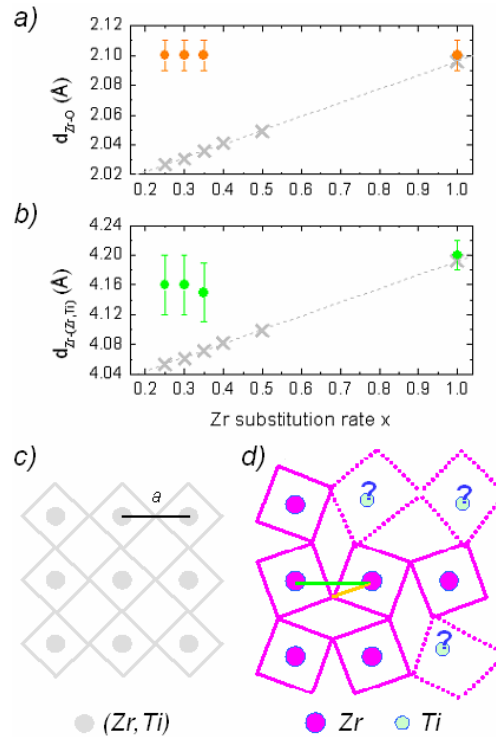


Figure 3: Evolution of Zr-O (a) and Zr-Zr distances (b) with x : EXAFS results (circles), compared to $a/2$ and a deduced from X-ray diffraction (crosses). Schematic top views of the structure of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ relaxors, according to either X-ray diffraction (c) or EXAFS (d).

References

- [1] S.E. Park and T.R. Shrout, J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997)
- [2] L. E. Cross, Nature **432**, 24 (2004); Y. Saito *et al.*, Nature **432**, 84 (2004)
- [3] L.E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241-267 (1987); Ferroelectrics **151**, 305-320 (1994)

C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J.-L. Hazemann, V.Nassif, Phys. Rev. B **74**, 014106 (2006)

3. Bilan du personnel impliqué dans la gestion de la ligne

Depuis janvier 2006, trois points sont à noter concernant le personnel impliqué sur FAME.

- William del Net est arrivé en août 2006, *via* un poste NOEMI (CNRS-SDU), en remplacement de Jean-Jacques Menthonnex en retraite depuis septembre 2005.
- le contrat de Vivian Nassif, post-doc CEA « Grenoble » depuis juin 2004, est arrivé à échéance fin mai 2006. Son rôle a été décisif sur deux points: l'accueil des utilisateurs et le développement de la microscopie X et les premières expériences en microfaisceau.
- le contrat d'Hervé Palancher, post-doc CEA « Cadarache » depuis janvier 2005, est arrivé à échéance fin décembre 2006. Par rapport à Vivian, Hervé n'était qu'à 50 % sur la ligne. Son rôle a été « d'être local contact » sur des expériences dont thématique de recherche était proche de ses compétences scientifiques et également d'amener des sujets scientifiques impliquant la microscopie X.

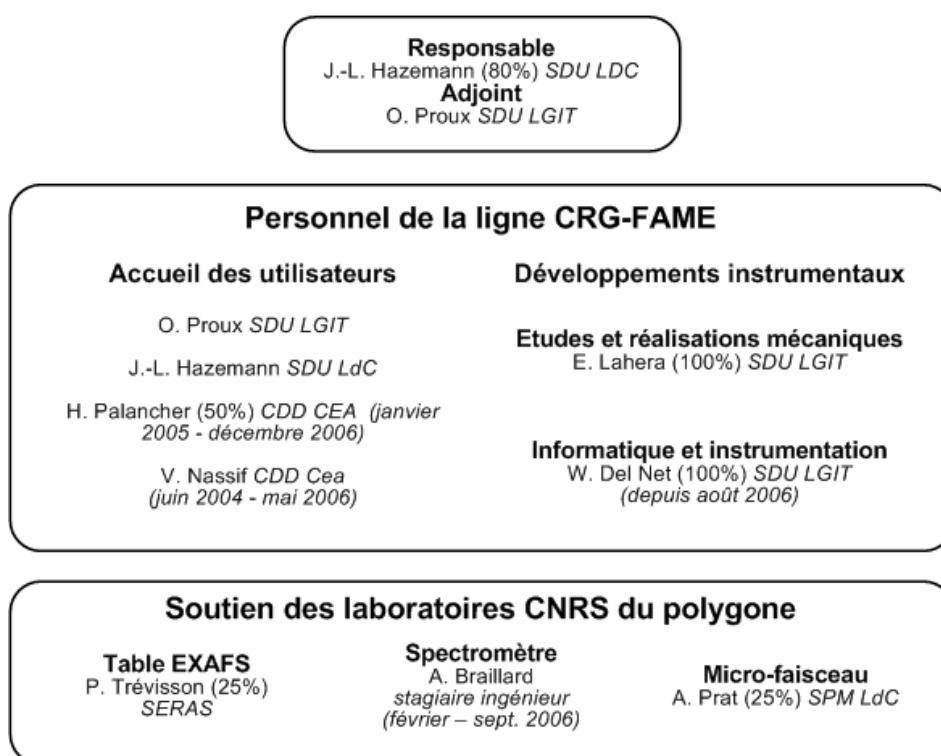


Figure 1: Organigramme de la ligne FAME pour l'année 2006

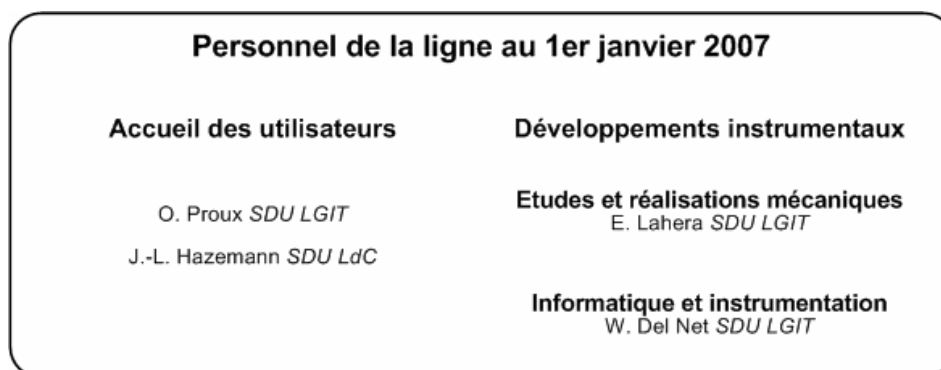


Figure 2: Personnel de la ligne FAME au 1^{er} janvier 2007

4. Bilan des actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2006

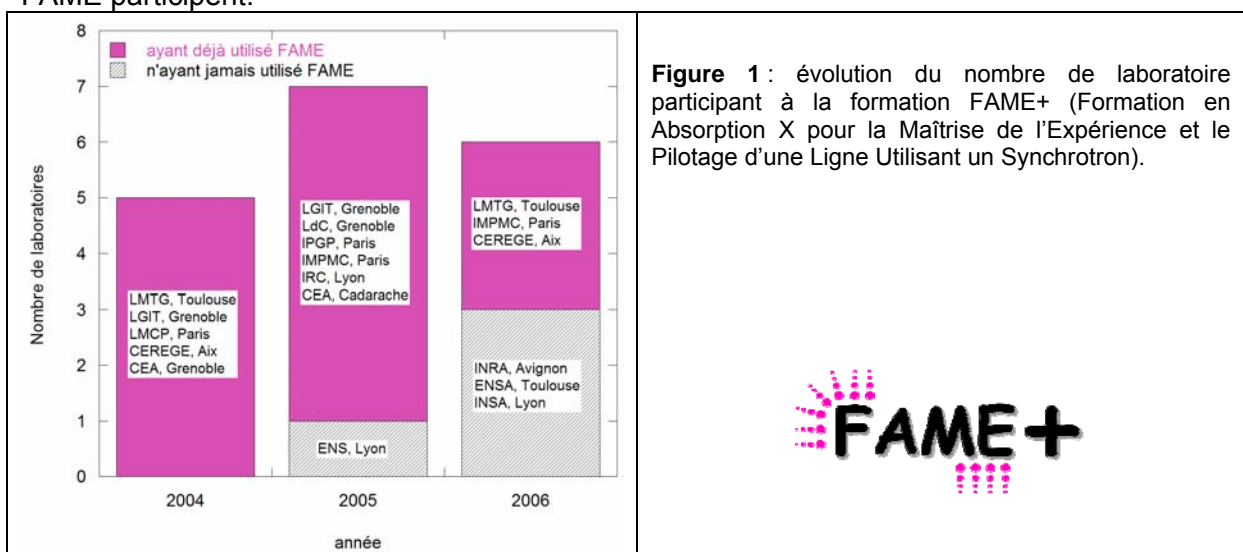
- des travaux pratiques pour les étudiants, dans le cadre universitaire (Master II) et dans le cadre de la formation européenne HERCULES.
- dans le cadre de la formation permanente du CNRS, l'atelier FAME+ pour les utilisateurs ou futur utilisateurs de la ligne, du 29 au 31 mai 2006.
- dans le cadre du GDR CNRS « Matériaux du Patrimoine et Synchrotron SOLEIL », une formation a été effectuée du 10 au 13 octobre 2006 conjointement sur D2AM et sur FAME. L'objectif de la formation était la mise en œuvre d'études proposées par les participants de manière à évaluer la faisabilité de chaque expérience et de montrer les potentialités de ces techniques synchrotrons.

4.1 A.N.G.D. FAME+

4.1.1 Bilan des précédentes formations

Pour la 3^{ème} année consécutive, trois jours de formation ont été menés sur la ligne dans le cadre d'une A.N.G.D en partenariat avec la formation permanente du CNRS. Au total, 13 personnes ont demandé à suivre la formation, de 6 laboratoires différents. Le nombre de personnes initialement prévu était de 12, nous avons décidé d'accepter ces 13 candidatures. A noter que cette formation s'est retrouvée programmée en même temps que la formation « Initiation à la spectroscopie d'absorption X » organisée à Montpellier du 29 mai au 2 juin. Cela a affecté sans doute le nombre de demande (il y en avait 22 en 2005). L'ensemble des stagiaires est très satisfait, cette formation répondant bien à leurs besoins tant sur la forme (travaux pratiques dans les conditions « réelles » d'une expérience à l'ESRF, jusqu'à l'hébergement à la maison d'hôtes) que sur le fond.

L'invitation à un séminaire national du CNRS¹ a été également pour nous l'occasion de présenter FAME+ aux différents acteurs de la formation du CNRS et ainsi de faire le point sur ces trois années. L'un des objectifs initiaux que nous avons précisé lors de la définition du projet en 2004 était d'ouvrir, de faire connaître la ligne à l'ensemble de la communauté. La figure 1 schématise l'évolution du nombre de laboratoires participant à la formation FAME+ dans les 3 sessions. Si en 2004, tous les laboratoires « représentés » utilisaient déjà la ligne, la parité est atteinte en 2006 où 3 laboratoires n'ayant jamais fait d'expériences sur FAME participent.



¹ Proux O. et Hazemann J.-L. " FAME + : grands équipements en sciences de la terre et expérience internationale", *Séminaire CNRS Ingénierie de la formation en sciences de l'Univers et de la Planète*, La Rochelle (6-8 Novembre 2006)

La conséquence principale de cette ouverture de la ligne pendant la formation est la nécessaire adaptation du programme. Nous avons ainsi intégré des cours et travaux pratiques sur les bases de l'analyse EXAFS pour introduire l'analyse XANES.

4.1.2 Poursuite de la formation

Pour 2007, une demande de continuation de la formation dans le cadre de la Formation Permanente CNRS a été faite.

Durée et rythme de la formation. Parmi les remarques formulées par les précédents stagiaires, l'une porte sur le caractère dense de la formation. Pour essayer d'y remédier, nous avons décidé 1) d'étaler la prochaine formation sur 4 jours, 2) de prévoir une après-midi de libre le 3^{ème} jour (pour permettre par exemple de faire une excursion dans le Vercors ou en Chartreuse), 3) de commencer les cours une demie heure plus tôt le matin pour avoir deux heures de pause à midi.

Lieu de rencontre entre les stagiaires. Afin de faciliter les échanges, un temps de présentation des sujets de recherche, des attentes des chercheurs/doctorants vis-à-vis de l'absorption X... a été réservé, pour ceux qui le désirent. Un créneau d'une heure et demi / deux heures permettra à environ 6-10 personnes de présenter leurs travaux sous forme de présentations orales d'une dizaine de minutes.

Nouveau cours / renouvellement. Nous avons souhaité cette année présenter une nouvelle forme d'analyse des spectres d'absorption X, par la méthode dite des « ondelettes »². Cette technique permet une approche qualitative de l'analyse, préalable aux simulations et sera réalisée par le développeur du programme (Manuel Muñoz, LGCA Grenoble).











	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	3 ^{ème} jour	4 ^{ème} jour		
8h30-9h00		Analyse EXAFS via les « ondelettes » 	Sécurité	Analyse EXAFS 		
9h00-9h30		Introduction au TD XANES	Réglage de la ligne		Réglage de la ligne	
9h30-10h00			Pause	Pause	Pause	
10h00-10h30	Accueil	Introd. au pilotage de la ligne 	Réglage de la ligne	Calculs XANES 	Analyse EXAFS 	Réglage de la ligne
10h30-11h00	Généralités sur l'optique					
11h00-11h30						
11h30-12h00	Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner		
12h00-14h00	Théorie de l'EXAFS	Calculs XANES 	Sécurité	Atelier : rédaction d'un projet d'expérience	Evaluation	
14h30-15h00			Réglage de la ligne		Réglage de la ligne	Analyse EXAFS 
15h00-15h30	Système de détection	Pause		Temps libre	Réglage de la ligne	Analyse EXAFS 
15h30-16h00		Pause	Pause			
16h00-16h30	Présentation des utilisateurs	Calculs XANES 	Réglage de la ligne	Temps libre	Réglage de la ligne	Analyse EXAFS 
16h30-17h00						
17h00-17h30						
17h30-18h00						

Figure 2 : planning prévisionnel pour 2007

² Muñoz M., Argoul P., Farges F. (2003) Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach. *American Mineralogist*, 88, 694-700

4.2 Etude des matériaux du patrimoine

Les lignes CRG BM30 et BM02 ont conjointement participé à l'action de formation organisée les 10-13 octobre 2006 par le GDR 2762 "Matériaux du Patrimoine et Synchrotron SOLEIL" (http://www.gdr2762-cnrs.fr/article.php?id_article=146). Cette formation a reçu 7 équipes-projets, avec une proportion significative d'étudiants en thèse. L'objectif de cette action était de réaliser des mesures-tests en diffraction et absorption des rayons X, sur des échantillons et des cas d'études précis proposés par les participants eux-mêmes, et tirés de problématiques archéologiques ou objets d'art. Pour chaque cas, il s'est agi d'évaluer la faisabilité de l'expérience et de montrer les modes opératoires et les capacités des techniques synchrotron EXAFS et DRX, en particulier vis-à-vis d'expériences susceptibles de se développer sur SOLEIL et les CRG.

Le contact avec les lignes (une première pour nombre de participants) a directement été orienté vers les échantillons et les problématiques propres à chaque équipe. Ceci a permis d'appréhender directement les difficultés de préparation des échantillons, le positionnement de l'objet, la localisation du faisceau et du point d'analyse, et l'évaluation du temps nécessaire à l'analyse.

Les discussions avec les responsables des lignes ont permis d'évaluer la faisabilité des mesures et ont apporté des informations quant aux futures élaborations des projets d'expérience et demandes de temps. De plus, les différentes équipes ont fréquemment interagi, s'assistant parfois mutuellement sur les lignes de faisceau.

4.2.1 Liste des équipes-projets

Aze, Vallet, Detalle (CICRP Marseille)	Altération des pigments au plomb dans les peintures murales
Pacheco, Ben Amara (IRAMAT Bordeaux)	Etude de céramique glaçurée islamique médiévale
Echard (Musée de la Musique Paris)	Etude des micro-particules silicatées présentes dans des vernis d'instruments de musique anciens
Biron, Lahlil, Galois (C2RMF Paris)	Retrouver les modes de production des verres opaques utilisés au cours de l'Histoire, par l'étude des cristaux opacifiants d'antimoniate
Bourgarit, Burger (C2RMF Paris)	Reconstruction des procédés des premières métallurgies de réduction de sulfures de cuivre en Europe Occidentale par diffraction des rayons X sur des scories
Dejoie (cristallo, Grenoble)	Synthèse et caractérisation de nano-composites organo-minéraux : du pigment « Bleu Maya » aux nouveaux hybrides colorants
Rocca, Hollner (LCSM Nancy)	Etude de la dégradation du patrimoine culturel métallique

4.2.2 Quelques thématiques

1) **Altération des pigments au plomb dans les peintures murales** (S. Aze, J-M. Vallet, V. Detalle, CICRP/LP3/LRMH/CRMCN) *Travail soumis dans Phase Transitions 2007*

Ce projet s'intéresse aux mécanismes d'altération des pigments au plomb (minium, céruse) dans les œuvres du patrimoine et en particulier, au vieillissement naturel du minium dans les peintures murales. Différentes phases plombifères issues de l'altération du pigment ont été mises en évidence : oxydes, carbonates, sulfates (Aze, 2005). L'EXAFS en faisceau focalisé

est importante pour déterminer la distribution des composés au sein de la couche picturale, caractéristiques du mode d'altération et de l' « histoire » environnementale et chimique de la peinture. Les premières mesures sur BM30 (EXAFS et XANES au seuil LIII du Plomb) ont permis de distinguer PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 et $PbSO_4$ sans ambiguïté. La mesure sur β - PbO (massicot) montre une décoloration sous faisceau (dégâts d'irradiation): cet aspect parfois « invasif » de l'analyse des couches de peinture est un point sensible. Des sections transversales contenant un fragment de minium noirci montrent des spectres de très bonne qualité, similaires à ceux de la référence β - PbO_2 .

2) Synthèse et caractérisation de nano-composites organo-minéraux : du pigment « Bleu Maya » aux nouveaux hybrides colorants (C. Dejoie, E. Dooryhée, P. Martinetto Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) *ESRF Newsletter*, déc. 2006, p. 11.

L'objectif consiste à étudier la structure de complexes hybrides, obtenus par encapsulation d'un colorant moléculaire dans une matrice nano-poreuse inorganique rigide, et analogues au pigment Bleu Maya. Le pigment Bleu Maya (présent sur de nombreuses fresques et objets décorés de Méso-Amérique, 800 ap. JC) consiste en l'incorporation d'indigo dans une matrice argileuse, permettant d'associer couleur de l'un et caractéristiques minérales de l'autre (résistance chimique, stabilités thermique et mécanique). Des mesures EXAFS ont été réalisées au seuil K de Br (13.47keV) du di-bromo-indigo inséré dans une zéolithe MFI, afin d'examiner l'environnement de Br dans la matrice zéolithique.

3) Reconstruction des procédés des premières métallurgies de réduction de sulfures de cuivre en Europe Occidentale par diffraction des rayons X sur des scories (E. BURGER et D. BOURGARIT, C2RMF).

Cette étude s'intéresse à la chaîne opératoire des premières métallurgies du cuivre à partir de minerais sulfurés ($CuFeS_2$, Cu_5FeS_4) pendant la protohistoire (4e-2^e millénaire av JC) en Europe Occidentale. La caractérisation des déchets de métallurgie (scories), issus en particulier de 5 sites de la fin du Chalcolithique (-3000 av. JC) au Bronze Final (1300-1000 av. JC), et constitués d'une matrice vitreuse dans laquelle ont cristallisé principalement des silicates de fer (fayalite Fe_2SiO_4 , des pyroxènes $(Ca,Mg,Fe)_2Si_2O_6,...$) et/ou des oxydes de cuivre et de fer (cuprite Cu_2O , magnétite Fe_3O_4 , etc.). L'objectif consiste à déterminer les rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} pour remonter aux conditions redox (pO_2) du procédé. Pour la 1^{ère} fois, 2 scories archéologiques ont été analysées au seuil du fer. Après optimisation de la préparation des pastilles de poudre de scorie (diluée 10 fois dans le nitrure de bore), nous montrons la présence d'une large gamme de composition en Fe^{2+}/Fe^{3+} et des formes de précipité très variables.

4) Etude de la dégradation du patrimoine culturel métallique (E. ROCCA , S. Hollner, Laboratoire de Chimie du Solide Mineral - NANCY

La corrosion d'éléments du patrimoine technique et industriel pose le problème de la conservation d'un très grand nombre d'objets métalliques dont certains ont des dimensions importantes. Plusieurs études portent sur le développement de nouvelles stratégies de conservation préventive non toxiques et facilement applicable sur des objets complexes. Ces nouvelles protections doivent être réversibles et ne pas entraîner de changements d'aspect de surface

Des mesures électrochimiques ont montré que le traitement du fer avec une solution de carboxylates ($CH_3(CH_2)_nCOONa$ avec $7 \leq n \leq 14$) réduit fortement sa vitesse de corrosion et sa sensibilité à la corrosion localisée en condition atmosphérique. Les études précédentes ont montré que ce procédé de passivation de la surface est souvent associé à la précipitation de carboxylates métalliques. Nous avons ici tenté d'identifier l'environnement local du fer dans des couches de passivation à base de carboxylates, par comparaison avec les spectres XAS de carboxylates de fer en poudres artificiellement synthétisées.

5. Aspects techniques

5.1 Spectromètre « cristaux analyseurs »

5.1.1 Contexte

Nous avons effectué des tests dès décembre 2003 (cf. rapport d'activités 2005) pour voir s'il était possible d'utiliser sur FAME un autre type de détecteur, complémentaire du détecteur solide Canberra, un cristal analyseur courbe. Le principe de ce type de détection est simple : le cristal est orienté de manière n' à avoir en conditions de Bragg que les photons désirés, les photons ainsi diffractés étant focalisés et collectés sur un détecteur non-résolu en énergie. La résolution du système (fonction principalement de deux paramètres, la nature des plans diffractants et le rayon de courbure du cristal) est de l'ordre de l'eV, contre environ 150 à 300eV pour un détecteur solide.

Ce type de montage tend à se développer sur les lignes de rayonnement synchrotron, pour trois raisons principales :

- scientifique, ce type de détection permet de faire des mesures impossibles à faire avec un détecteur « classique »,
- technique, le système est robuste, d'une mise en œuvre relativement simple avec une partie électronique limitée et basique (mouvements des moteurs, détecteur non résolu en énergie),
- financière, le coup d'un tel montage est bien inférieur à celui d'un détecteur solide Germanium ou Silicium (400k€ pour un détecteur Canberra Germanium 30-éléments neuf, sans son électronique).

Les différentes séries de tests ont permis de valider la configuration optimale permettant d'implanter sur l'instrument FAME un spectromètre X comportant 5 cristaux. L'étude globale du système ainsi que son implantation a ainsi pu être réalisée cette année, rejoignant ainsi les recommandations sur ce sujet de l'audit européen effectué par l'ESRF.

Les caractéristiques de ce type de détecteur, principalement sa résolution, vont permettre de progresser dans deux voies : i) s'affranchir de la fluorescence des constituants d'une matrice et ii) améliorer très significativement les informations sur la structure électronique des éléments sondés. Plusieurs nouvelles possibilités scientifiques vont pouvoir s'ouvrir aux utilisateurs de la ligne et du futur spectromètre :

- les mesures de fluorescence sur des éléments dilués dans une matrice dont les constituants principaux sont excités seront possibles (EXAFS), la concentration limite de mesure sera abaissée,
- la résolution du seuil d'absorption sera beaucoup plus précise (XANES haute résolution, cf rapport d'activités 2005),
- l'étude très fine du spectre d'émission radiative de l'élément sera possible en fonction de l'énergie des photons incidents (mesures RIXS, Résonnant Inelastic X-ray Scattering)

5.1.2 Eléments dilués dans une matrice « fluorescente »

Toutes les améliorations de l'optique de la ligne (flux, stabilité) se traduisent notamment par une diminution de la limite de détection par rapport à l'ancienne implantation sur CRG-IF (1994-2002). La figure 1 schématise l'évolution de cette limite de détection en fonction de l'énergie de seuil de l'élément sondé. Celle-ci est de l'ordre de 10-20ppm pour les échantillons « biologiques » (étude d'un élément absorbant dans une matrice légère), de l'ordre de 100-200ppm pour des échantillons naturels (étude de la spéciation d'un élément trace dans un sol par exemple). La différence de limite de concentration entre ces deux types d'échantillons est due au fait que, pour les échantillons naturels, la détection du signal de l'élément trace est limitée par la fluorescence des éléments majoritaires constituants la

matrice (bien souvent le Fer, mais également par exemple le Titane), le détecteur de fluorescence utilisé pour ces mesures ayant un taux de comptage total maximum relativement limité (environ 80 000 coups total par seconde et par élément, la fraction du nombre de coups propres à l'élément d'intérêt pouvant être très faible). Plus l'élément trace étudié a une énergie de seuil proche de celle d'un constituant majoritaire de la matrice, plus l'étude sera délicate (et plus la limite de concentration sera mauvaise). A l'inverse, lorsque l'énergie de seuil de l'élément étudié est suffisamment éloignée, il est possible de filtrer la fluorescence non-désirée, et ainsi rabaisser la limite de détection.

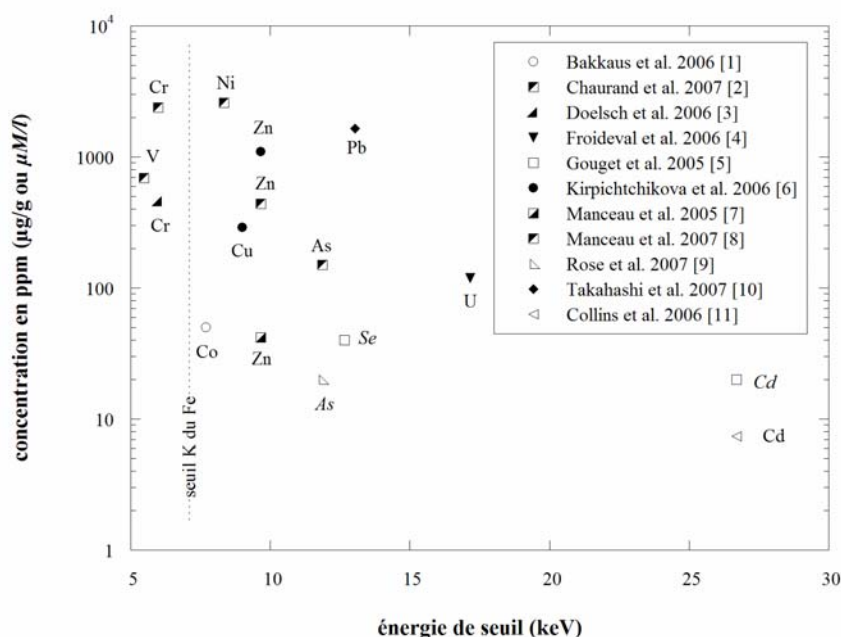


Figure 1: Concentrations limites des expériences d'absorption X sur FAME dans les domaines de la biologie (symboles ouverts) et des sciences de l'environnement (symboles pleins).¹⁻¹¹

Les concentrations en partie par millions (ppm) correspondent à des µg/g ou des µM/l. Ces valeurs expérimentales sont obtenues pour des études EXAFS, à l'exception des références 2 et 5 (études XANES).

Système de détection :
détecteur solide 30 éléments (Canberra).
Résolution : 300eV
Temps de mise en forme : 125ns

L'un des moyens pour pouvoir s'affranchir des signaux de fluorescence « parasites » qui limitent le niveau de détection sur l'instrument FAME, est d'utiliser un cristal analyseur. La sélectivité en énergie d'un tel type de détecteur se fait en orientant le cristal de manière à n'avoir en conditions de Bragg que les photons d'énergie désirée, et en collectant les photons ainsi diffractés sur un détecteur, résolu ou non en énergie, à fort taux de comptage. Ce type de détection se fait donc en sélectionnant en énergie « optiquement » puis en collectant, contrairement au détecteur solide qui collecte puis sélectionne en énergie « électroniquement ».

Un test de faisabilité a été effectué avec succès en avril 2005 (échantillon A. Manceau LGIT, Grenoble) pour un échantillon de Goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) contenant du Cuivre. Les spectres obtenus par les deux systèmes sont présentés figure 2. La différence de qualité entre les spectres provient de la différence de temps d'acquisition, de l'ordre de 16h avec le cristal analyseur et d'1 heure avec le Canberra.

¹ Bakkaus *et al.* (2006), soumis dans *New Phytologist*

² Chaurand *et al.* (2007), *Journal of Hazardous Materials* sous presse

³ Doelsch *et al.* (2006), *Environmental Science & Technology* **40** 7602-7608

⁴ Froideval *et al.* (2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** 5270-5284

⁵ Gouget *et al.* (2005), *Radiochimica Acta* **93** 683-690

⁶ Kirpichtchikova *et al.* (2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** 2163-2190

⁷ Manceau *et al.* (2005), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** 4007-4034

⁸ Manceau *et al.* (2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** 95-128

⁹ Rose *et al.* (2007), rapport d'expérience 30.02.667

¹⁰ Takahashi *et al.* (2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* sous presse

¹¹ Collins *et al.* (2006), rapport d'expérience 30.02.657

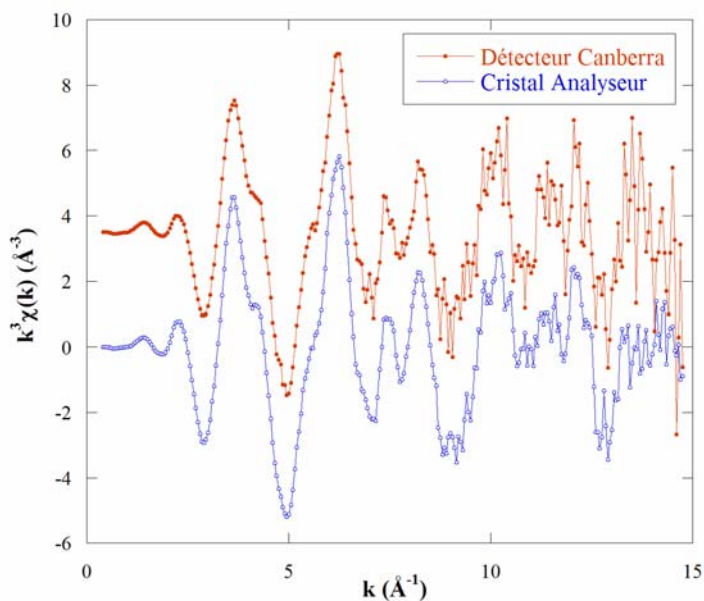


Figure 2 : Spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil K du Cu d'un échantillon de Goethite contenant 2000ppm de Cuivre. Mesures en fluorescence à l'aide d'un cristal analyseur (résolution de l'ordre de 2 eV) et du détecteur Canberra (300 eV).

5.1.3 Nouvelles possibilités scientifiques

En plus de l'amélioration de la résolution des seuils d'absorption X, cette nouvelle technologie de détection va améliorer les mesures des spectres d'absorption X dans certains cas précis, mais également ouvrir la voie vers de nouvelles techniques associées.

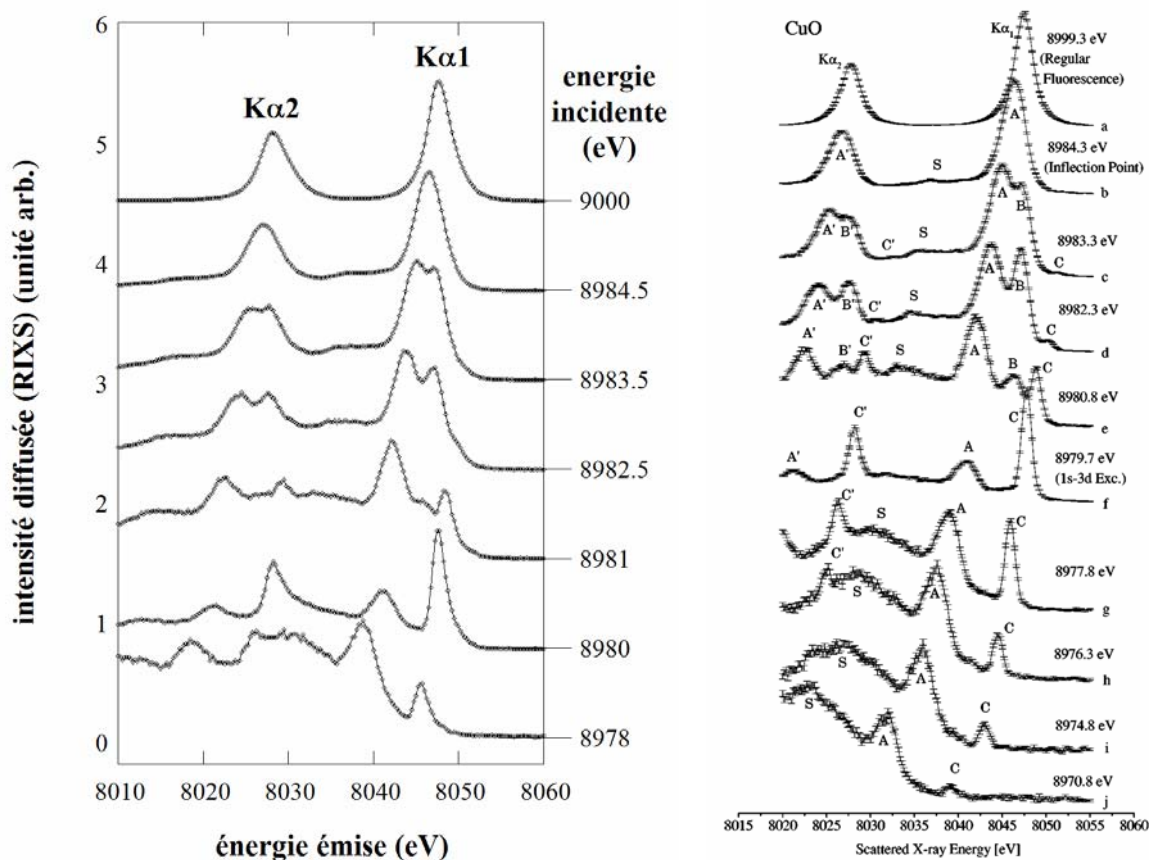


Figure 3 : spectres RIXS normalisés pour une pastille de CuO. Comparaison avec les résultats de Hayashi et al.¹² obtenus avec une résolution totale de 1eV, légèrement meilleure que pour nos mesures (1,4eV)

¹² Hashashi H. et al. (2002) *Phys. Rev. B* **66** 033105

Mesures RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering)

Le principe du RIXS est l'étude fine des raies d'émission d'un élément, pour différentes énergies de photons incidents de part et d'autre d'un seuil d'absorption. L'étude de ce spectre d'émission permet de sonder très finement la structure électronique de cet élément, beaucoup plus finement que lors d'une mesure « classique » de XANES qui peut être vue comme une intégrale, pour chaque énergie incidente, du spectre d'émission.

Un test de faisabilité a été réalisé sur FAME (figure 3). Les résultats obtenus pour l'oxyde de cuivre CuO corroborent ceux trouvés dans la littérature, montrant que notre instrument possède les caractéristiques (flux de photons sur l'échantillon, résolution de l'énergie des photons incidents ($\sim 0,4\text{eV}$ dans ce cas) et détectés ($\sim 1,3\text{eV}$)) requises pour ce type de mesure.

Spectres d'absorption X en diffusion Raman inélastique (XRS)

Dernière possibilité, pouvoir faire des mesures de Diffusion Inélastique X dite « Raman ». Cette mesure de diffusion X repose schématiquement à la fois sur la diffusion X inélastique et sur l'absorption X. Lorsque les photons incidents d'énergie $h\nu$ diffusent dans l'échantillon, deux types de diffusion opèrent :

- la diffusion élastique, les photons diffusés conservent leur énergie $h\nu$
- la diffusion inélastique, les photons diffusés ont une énergie $h\nu' < h\nu$.

Lors du processus de diffusion inélastique, une partie de l'énergie des photons incidents est donc transférée à l'échantillon. Cette énergie transférée varie de 0 (diffusion élastique) jusqu'à environ 500-1000 eV dans le domaine en énergie incidente utilisé durant ces tests (entre 8000 et 10000eV). Lorsque cette énergie transférée correspond à une énergie de liaison d'un élément constituant l'échantillon diffusant, une discontinuité apparaît dans le spectre du diffusé. Cette discontinuité correspond au seuil d'absorption de l'élément considéré au seuil correspondant à cette énergie.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir étudier des seuils d'éléments légers (C, O, N...) en utilisant des photons de hautes énergies. Par rapport à des mesures effectuées directement à l'énergie du seuil d'absorption (entre 400 et 600 eV), les avantages et inconvénients de cette technique sont les suivants :

- possibilité d'utiliser des environnements d'échantillons relativement absorbants (système haute pression / haute température par exemple),
- possibilité d'étudier des liquides,
- section efficace du processus d'interaction faible : les expériences demandent beaucoup de temps d'acquisition.

Nous avons testé cette technique sur FAME, et étudié le spectre d'absorption X de l'oxygène de l'eau au seuil K ($O_{1s}=543\text{eV}$). Nous avons effectué cette mesure 3 fois, dans différentes configurations expérimentales correspondant à différentes résolutions de l'analyseur (figure 4) et comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux de littérature. L'amélioration de la résolution du détecteur a été obtenue en définissant très précisément à la fois la forme du faisceau incident au niveau de l'échantillon et la forme du faisceau diffracté par le cristal sur le détecteur. Ces optimisations ont été effectuées en utilisant différentes paires de fentes.

En ce qui concerne les mesures effectuées sur FAME, l'amélioration de la qualité des données avec le perfectionnement du montage est flagrante : meilleure statistique et meilleure définition du seuil d'absorption, qui va de pair avec l'amélioration de la résolution de l'appareillage. Par rapport aux spectres de la littérature, notre spectre mesuré en septembre 2006 ($\Delta E=1,4\text{eV}$) possède des caractéristiques intermédiaires entre ceux obtenus par Bowron et al.¹³ ($\Delta E=2\text{eV}$) et par Wernet et al.¹⁴ ($\Delta E=1\text{eV}$). L'épaulement dans le seuil (A) est bien marqué, la présence des deux bosses après seuil (B et C) est moins nette.

¹³ Bowron D.T. *et al.* (2000) *Phys. Rev. B* **62** R9223-R9227

¹⁴ Wernet Ph, *et al.* (2005) *J. Chem. Phys.* **123** 154503

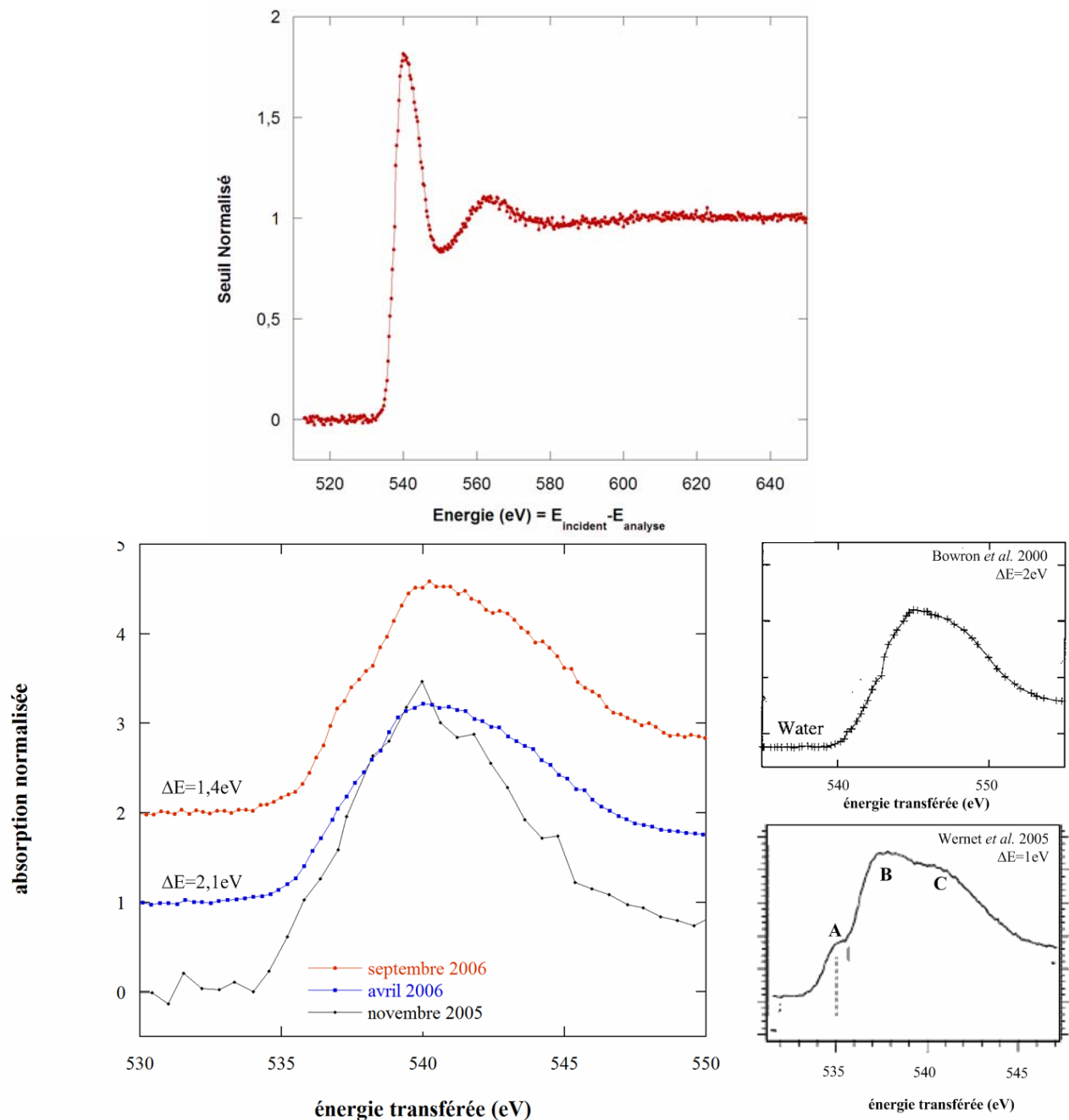


Figure 4: Spectre d'absorption X de l'eau au seuil K de l'oxygène (tps d'acquisition: 24h / spectre). Figure de gauche : spectres mesurés sur la ligne FAME. Novembre 2005 : montage incomplet (tous les mouvements ne sont pas motorisés, ce qui exclu une parfaite optimisation). Avril 2006 : montage presque complet (tous les mouvements sont motorisés mais l'absence de fentes devant le détecteur ne permet pas d'affiner la résolution en énergie). Septembre 2006 : montage complet. Figures de droite : spectres de la littérature.¹³⁻¹⁴

5.1.4 Etude technique

Il n'existe pas de spectromètre « clef en main », un développement technique a donc été nécessaire. L'étude technique de ce spectromètre a fait l'objet d'un stage de six mois par un élève ingénieur (Aurélien Braillard, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besançon), sous la direction conjointe de Jean-Louis Hazemann et d'Eric Lahera. Les principaux choix techniques faits et les besoins ont été approuvés lors des tests sous faisceau réalisés sur la ligne avec un prototype et dont les résultats sont présentés dans la première partie de cette demande. La conception a été réalisée à l'aide du logiciel de CAO 3D Catia.

En ce qui concerne les cristaux courbes proprement dits, nous avons profité des avancées techniques réalisés en détection de fluorescence dans le domaine de la diffusion inélastique, domaine qui requiert une très bonne résolution ($<500\text{meV}$). Abbay Shukla, Frédéric Gélébart et Emilie Collart (Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris) ont développés une technologie permettant de coller chimiquement des plaques fines de silicium sur un substrat courbe en verre.

Au vue des résultats préliminaires et de ce qui se fait sur d'autres lignes synchrotrons, nous avons donc fait le choix :

- de développer un spectromètre comportant 5 cristaux de manière à augmenter l'angle solide collecté, la géométrie choisie étant celle de Johann, géométrie classiquement utilisée sur des spectromètres du même type
- d'utiliser des cristaux à courbure fixe ($R=0,5\text{m}$) développés par l'IMPMC
- de collimater très finement les faisceaux incidents sur l'échantillon et sur le détecteur à l'aide de fentes.

Les deux mouvements principaux pour chaque cristal sont donc deux mouvements de translation horizontale et verticale, que nous avons complétés par deux mouvements angulaires, plus fins. Ces différents mouvements sont récapitulés figure 5.

Les mouvements de rotation permettent d'affiner l'angle d'incidence (θ_{cristal}) et la position latérale du faisceau diffracté (mouvement azimutal, γ_{cristal}). L'amplitude de ces mouvements est faible ($\pm 2^\circ$) mais la précision requise est importante ($<1/1000^\circ$). Nous avons donc fait le choix d'utiliser pour ces mouvements des charnières de type « point faible » couplé à des vérins de grande précision. Ce système a déjà fait ses preuves sur de précédents montages optiques de la ligne (mouvements du 2nd cristal du monochromateur de la ligne par exemple) et présente plusieurs avantages :

- coût global très inférieur à celui d'une platine de rotation,
- encombrement très réduit,
- pas de jeu mécanique au niveau de la charnière, que l'on rencontre par exemple dans les roulements à billes.

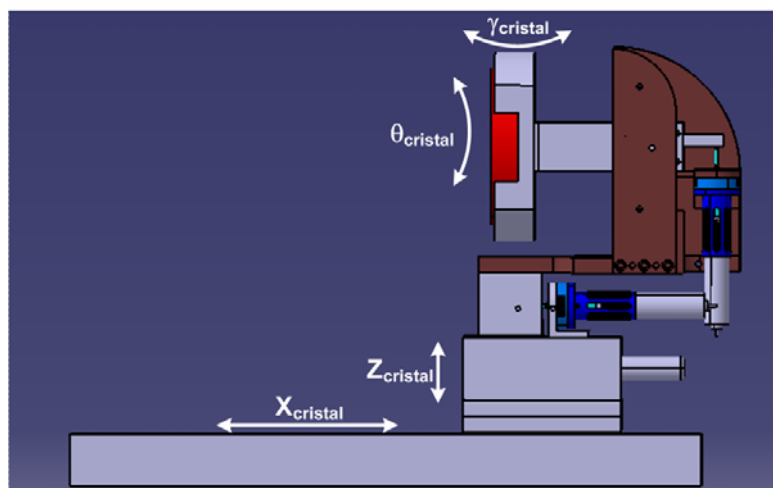
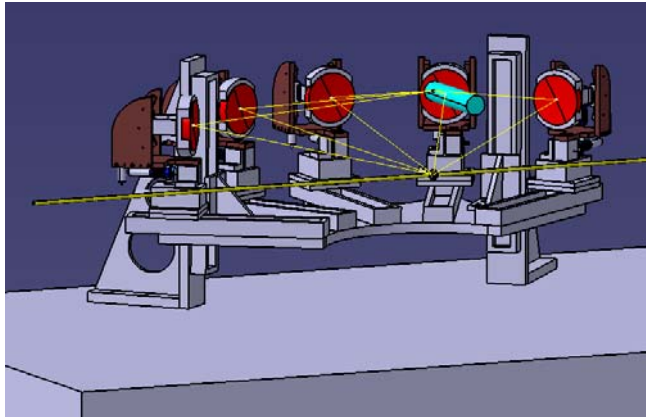


Figure 5 : mouvements d'un cristal courbe

L'amplitude des déplacements linéaires est assez grande : pour pouvoir faire varier l'angle d'incidence α de 0 à 45° , il faut une variation de -250mm en X_c et de $+250\text{mm}$ en Z_c . Les tests ont été réalisés avec des platines de translation MicroControl d'une précision d' $1\mu\text{m}$; ils nous ont permis de nous rendre compte que cette précision i) n'est pas nécessaire pour le déplacement horizontal, ii) l'est pour le déplacement vertical.

Etant donné l'amplitude des mouvements et les contraintes d'encombrement, et même en faisant abstraction de leur prix, nous avons ainsi vu qu'il n'était pas judicieux d'utiliser ce type de translation pour nos mouvements. Nous avons donc fait le choix de motoriser « grossièrement » (précision de l'ordre de $10\mu\text{m}$) les mouvements X_{cristaux} et Z_{cristaux} , en

bougeant l'ensemble des cristaux de la même manière par des systèmes de courroies, et de motoriser finement chaque cristal sur une course plus réduite (10mm), mouvement Z_{cristal} .



L'ensemble des 5 montages de cristaux courbes est positionné en éventail autour de l'échantillon à l'aplomb du détecteur. Ils sont fixés sur une plaque ajourée et translatés verticalement grâce aux rails situés sur les deux équerres. Deux mouvements de l'ensemble des cristaux sont à considérer, les translations horizontale et verticale X_{cristaux} et Z_{cristaux} .

Figure 6 : vue d'ensemble du projet

5.1.5 En conclusion

Les caractéristiques de ce type de spectroscopie vont permettre de faire progresser la recherche effectuée sur FAME dans deux voies : i) abaisser la limite de détection des éléments traces dans les sols en s'affranchissant de la fluorescence des constituants de ce même sol et ii) améliorer très significativement les informations sur la structure électronique des éléments sondés. Pour ce deuxième point, plusieurs possibilités vont en effet s'ouvrir aux utilisateurs du spectromètre :

- la résolution du seuil d'absorption sera beaucoup plus précise (XANES Haute Résolution, HR-XANES),
- l'étude très fine du spectre d'émission radiative de l'élément sera possible en fonction de l'énergie des photons incidents (mesures RIXS, Résonnant Inelastic X-ray Scattering),
- l'étude du profil de diffusion inélastique X (diffusion Raman inélastique, XRS) peut permettre de sonder les seuils d'absorption d'éléments légers dans des environnements absorbants.

Ces différentes techniques spectroscopiques, HR-XANES, RIXS et XRS, commencent à se développer de plus en plus sur les lignes d'absorption X. A l'ESRF, des résultats en HR-XANES ont déjà été obtenus sur la ligne ID26. Une future ligne du synchrotron SOLEIL, GALAXIES,¹⁵ sera dédiée au RIXS et à l'XRS. Sur FAME, nous avons montré que ces trois techniques étaient réalisables. Les temps d'acquisitions de la troisième, la Diffusion Inélastique X Raman, étant malgré tout relativement longs, nous ne pensons pas proposer cette possibilité aux utilisateurs, mais les tests déjà faits ou à venir pourront permettre de préciser et de progresser dans la définition, par exemple, du spectromètre installé sur le synchrotron SOLEIL.

¹⁵ Avant Projet Sommaire consultable sur le site internet de Soleil, <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/vie-scientifique/experiences/galaxies/APS-IXS.pdf>

5.2 Micro-focalisation

5.2.1 Contexte

Dans la continuité des précédents tests (cf précédent rapport), nous avons réalisé cette année deux séries de mesure au seuil K du Cuivre avec le système (presque) complet de double miroirs courbes, dans la géométrie Kirkpatrick-Baez. Ce travail de développement et de mise au point a pu se faire en collaboration étroite avec Jean Cauzid (ESRF, ID22), tant d'un point de vue technique que scientifique, ainsi que Karen Rickers (Hasylab) pour les expériences en température.

5.2.2 Conditions expérimentales

Pour les deux séries de mesure, l'échantillon et le dispositif micro-focalisant étaient positionnés sur une table fixe (BM28, CRG-XMas), ce qui a limité le domaine spectral sondé à la zone XANES. La taille du faisceau est de l'ordre de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ (à mi-hauteur), taille suffisante pour permettre de sonder des objets de la taille par exemple de ces inclusions fluides (Fig. 7 gauche). Les profils effectués tous les $5 \mu\text{m}$ (Fig. 7 droite) montrent clairement l'augmentation du signal de fluorescence au niveau des parois et du centre de l'inclusion (positions a et b) avant que le faisceau ne sorte de l'inclusion (position c). Pour la seconde série de tests, nous avons pu effectuer des mesures en température (Fig. 8).

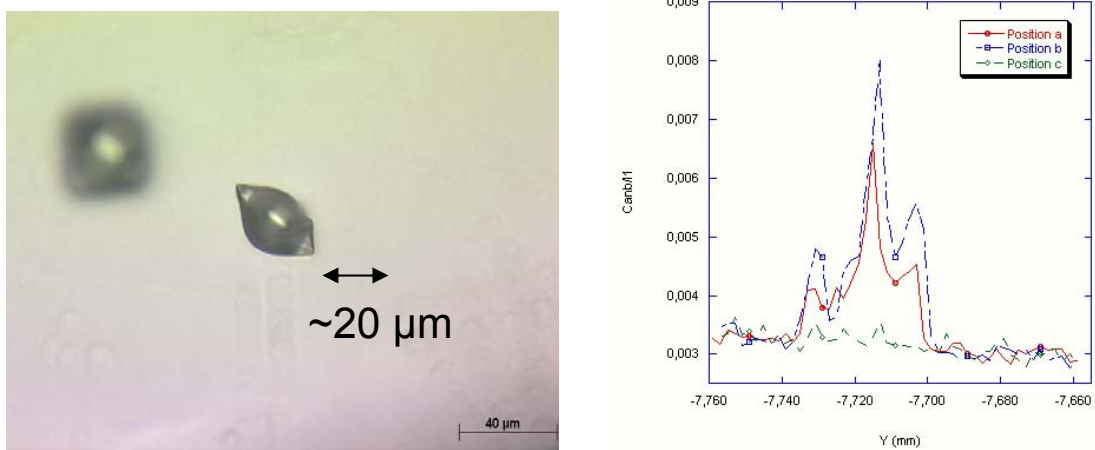


Figure 7 : Inclusion fluide sondée (Mole Granite, Australie), à gauche, et profils de fluorescence effectués selon l'axe des Y pour trois positions en X distantes de $5 \mu\text{m}$ (droite) – Jean Cauzid (ESRF)

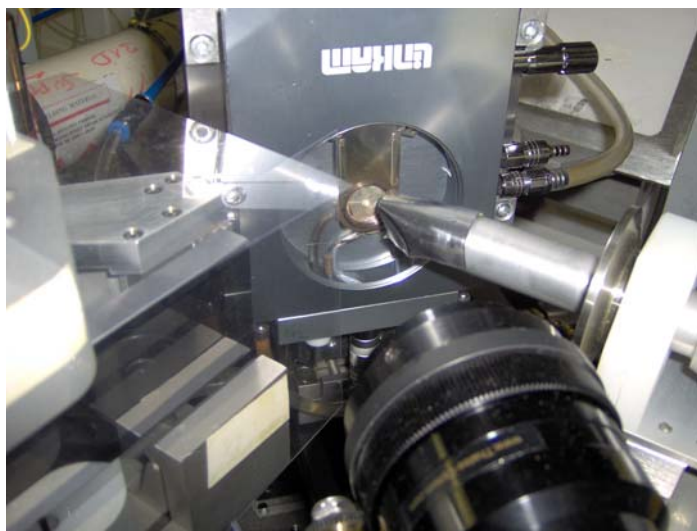


Figure 8 : environnement échantillon pour les mesures en température. De gauche à droite : l'extrémité du 2nd miroir vertical (qui permet une focalisation horizontale du faisceau), le four (Linkam, Hasylab) et le détecteur de fluorescence (Vortex, détecteur pool ESRF). En bas : microscope.

5.2.3 Résultats

Le principal objectif de cette expérience est de sonder la spéciation du cuivre et son environnement local dans des fluides hydrothermaux « naturels ». Les inclusions fluides sont directement représentatives des fluides crustaux. Une connaissance précise de leurs compositions chimiques donne des informations cruciales pour comprendre les processus géologiques ayant conduit à la formation de ces cristaux. Lors de la remontée des fluides, un processus d'ébullition ou d'effervescence peut se produire, ce qui va conduire à la séparation des composés volatiles soit sous la forme vapeur, soit sous la forme liquide, conduisant à la formation de deux types d'inclusion. Ces inclusions sont homogènes à la température de piégeage (300-600°C) mais peuvent former en se refroidissant à la température ambiante de nouvelles phases hétérogènes (solides, liquides ou gaz). La figure 9 représente une vue d'une coupe d'un échantillon de quartz ayant piégé des inclusions (Karen Rickers, HasyLab). En rouge, l'inclusion fluide « vapeur » étudiée. La concentration en cuivre de l'inclusion est de l'ordre de 500-1000 ppm.



Figure 9 : Inclusion fluide « vapeur » Yankee Lode sondée. Image au microscope optique utilisé pour le positionnement de l'échantillon sur la ligne -

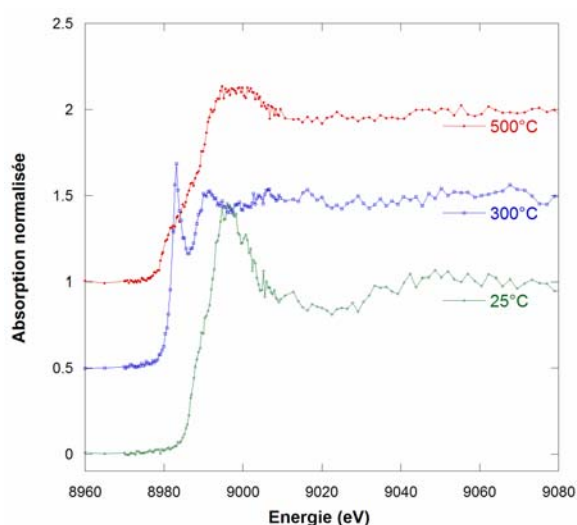


Figure 10 : Spectres XANES obtenus au seuil K du cuivre en fonction de la température

Les spectres obtenus (Fig. 10) vont permettre une étude XANES, par comparaison avec des composés modèles.¹⁶ Si des mesures à l'ambiante et à 300°C avaient déjà été effectuées,¹⁷ aucune mesure à une température aussi élevée que 500°C, température de piégeage de l'inclusion, n'est reportée dans la littérature à ce seuil.

5.2.4 Conclusions

Ces résultats sont vraiment nouveaux et importants, tant d'un point de vue expérimental (concentration sondée) que scientifique. De nouvelles mesures sont d'ors et d'à programmées en 2007 pour finir le commissioning du système KB dans sa configuration définitive (avec tous les mouvements des miroirs pour une parfaite optimisation de leur position, l'ensemble étant sur une table asservie en position). Un dernier point reste à développer : le porte-échantillon. Tous ces tests ont été effectués avec un assemblage hétérogène de platines de translation empruntés, un porte-échantillon plus compact (pour pouvoir se rapprocher un peu plus du dernier miroir et donc diminuer la taille du faisceau sur l'échantillon) devra être développé.

¹⁶ J.L. Fulton et al. / Chemical Physics Letters 330 (2000) 300±308

¹⁷ Mavrogenes J.A., Berry A.J., Newville M. and Sutton S.R., "Copper speciation in vapor-phase fluid inclusions from the Mole Granite, Australia", American Mineralogist **87** (2002) 1360–1364

5.3 Projets

Pour continuer cette présentation des aspects techniques de la ligne, deux études techniques ont été réalisées pour continuer d'améliorer la ligne, au niveau de l'échantillon.

5.3.1 Détection des faisceaux transmis

Pour continuer l'amélioration de la détection des faisceaux transmis, une nouvelle mouture du système développé par Eric Lahera a été conçu (Fig. 11). Deux diodes, situées de part et d'autre du faisceau, collectent le faisceau diffusé par le gaz présent dans le montage. Par rapport à l'ancien système, les principales différences sont entre autres le changement de l'orientation des diodes Si (longueur dans l'axe du faisceau) pour gagner en efficacité, l'intégration directe des fenêtres kapton permettant de n'avoir que les diodes à l'air, le reste du dispositif étant sous vide. De plus, la connectique va être changée, pour remplacer les traditionnels BNC par des connecteurs Fischer plus performants.

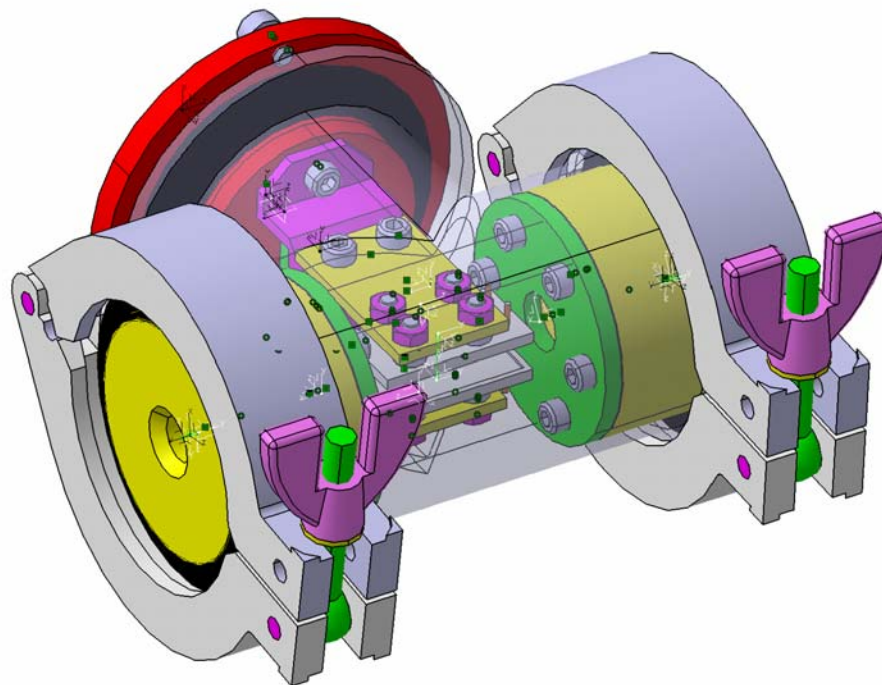


Figure 11 : Projet d'un nouveau porte-diodes (P. Trévisson, SERAS)

5.3.2 Table d'expérience

L'environnement échantillon a également été repensé. Les actuelles fentes de délimitation de faisceau sont précises mais très encombrantes. De plus, l'alignement de l'ensemble des constituants est souvent problématique. Nous avons donc fait le choix de repositionner tous les éléments sur deux rails optiques de part et d'autre de l'échantillon, en changeant les fentes « SERAS » par des fentes développées par l'ESRF et construit sous licence par JJ-Xray. Une étude d'un nouveau manipulateur d'échantillon, plus compact que l'actuel, a de plus été réalisé. Enfin, l'ensemble de ces constituants repose sur un nouveau « marbre », deux fois plus grand que le précédent et qui pourra ainsi recevoir le dispositif de micro-focalisation. L'ensemble de ces éléments est représenté Fig. 12.

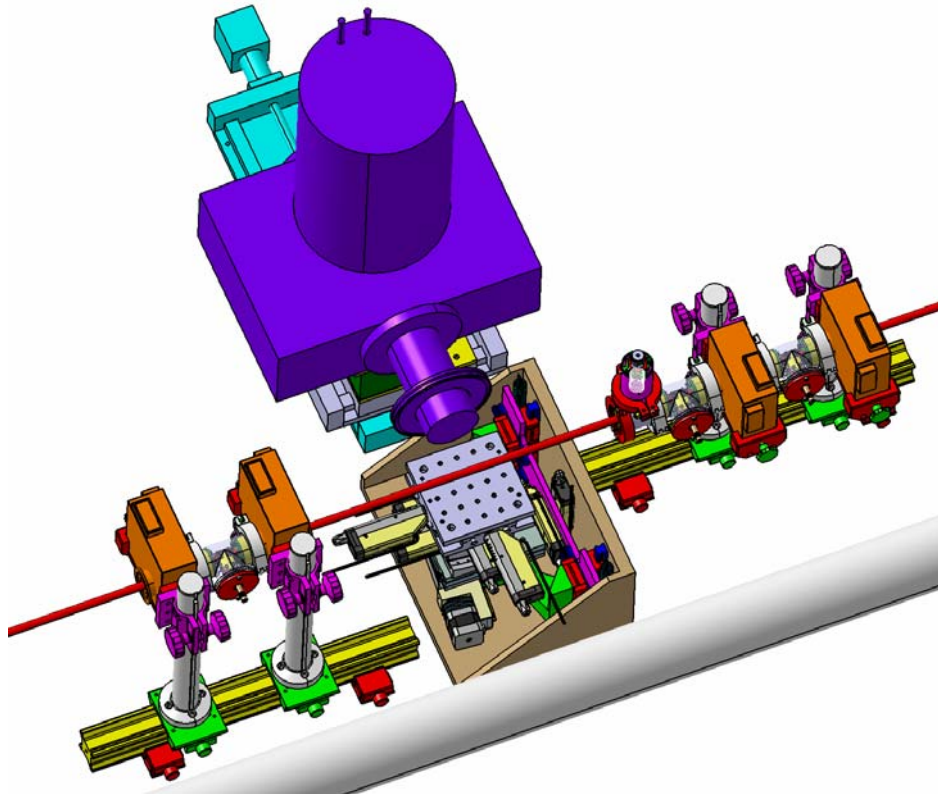


Figure 12 : Projet d'un nouvel environnement échantillon : fentes JJ-X-ray, diodes et manipulateur d'échantillon (P. Trévisson, SERAS)

5.4 Un point sur le détecteur solide de fluorescence

Différents incidents sur le détecteur Canberra ont émaillé 2006.

Un premier incident a eu lieu au printemps : le détecteur ne fonctionnait plus du tout. La réparation sommaire effectuée par Canberra-Belgique a consisté en la dévalidation de l'un des 30 éléments (son dysfonctionnement perturbait électroniquement les 29 autres). La remise en état était sinon estimée à environ 160k€ avec un arrêt pour la ligne de 6 mois minimum. Ce séjour en Belgique a été l'occasion de faire réaliser 2 devis portant l'un sur la réparation complète du détecteur, l'autre sur l'achat d'un détecteur identique neuf (~400k€).

Un deuxième incident a eu lieu à l'automne : nous avons dévalidé 5 éléments pour palier au mauvais fonctionnement.

Afin de ne pas fermer la ligne, ces incidents ont nécessité l'emprunt d'autres détecteurs auprès de lignes d'absorption X qui n'en avait pas besoin à ce moment précis (le detector pool de l'ESRF ne possède pas ce type de détecteur en « spare »), la CRG suisse-norvégienne (SNBL) et la ligne ESRF ID26. Ils mettent en évidence la diminution progressive de la fiabilité de notre « 30-éléments », réduit à ce jour à 24, âgé maintenant de 12 ans.

Si le développement du spectromètre X à cristaux est une bonne alternative pour certaines applications, sa relative complexité ne peut en faire un substitut complet à un détecteur solide performant dont l'utilisation est beaucoup plus souple pour les utilisateurs et qui représente la seule possibilité pour les expériences à hautes énergies.

Il est nécessaire à court terme d'acheter un nouveau détecteur solide.



MICRO-CONTROLE
une marque du groupe
Newport

Tél. : +33 (0)1.60.91.68.68
Fax : +33 (0)1.60.91.68.69

1, rue Jules Guesde
ZI, Bois de l'Épine - BP189
91006 Evry Cedex



une division du groupe Newport

Page 1 / 2

N° Devis : QRDE776 Rev. 1 du 27/03/2006

Dossier suivi par : Catherine Brice

Téléphone : +33 (0) 1 60 91 68 56

CNRS GRENOBLE
Service SERAS
25 Avenue des Martyrs

38042 GRENOBLE CEDEX 09
A l'attention de Monsieur Patrick TREVISSON

Tel. : +33 (0) 4 76 88 10 00

Fax : +33 (0) 4 76 88 10 03

Monsieur,

Conformément à votre demande, nous avons le plaisir de vous faire parvenir notre meilleure proposition de prix, dont vous trouverez le détail ci-dessous :

Description	Code	Qté	Prix unitaire	Montant H.T
Sous ensemble 8 axes décrit dans le descriptif technique joint. sans électronique et avec moteurs Pas à Pas.	11SI10516	1	45 268,00	45 268,00

Référence complète 11SI10516 - Rev 1

Total H.T (€) =	45 268,00
T.V.A 19.6% =	8 872,53
Total TTC (€) =	54 140,53

**Délai: 6 semaines à réception de commande pour envoi du plan pour accord,
puis 20 semaines pour la réalisation, après réception de l'accord sur plan.**

Condition de paiement:

30 % d'acompte à la commande,

30 % à la réception de l'accord sur plan,

puis le solde à 30 jours Net (après livraison).

MICRO-CONTROLE Spectra-Physics S.A. : S.A. au Capital de 14 680 920 EURO – RC Corbeil B 382 697 399 – APE 332B – ID TVA FR 15 382 697 399

Siège social : 1, rue Jules Guesde – Bâtiment B – ZI, du Bois de l'Épine – BP189 – 91006 Évry Cedex

Téléphone : +33 (0)1.60.91.68.68 – Télécopie : +33 (0)1.60.91.68.69

7. Publications et communications

7.1 Statistiques

Pour évaluer la production scientifique de la ligne, nous avons regardé dans un premier temps trois paramètres : a) le nombre d'articles en fonction de l'année de parution (fig. 1) ou du facteur d'impact de la revue (fig. 2), b) le rang en termes de facteur d'impact de ces mêmes revues (tab. 1) et c) le nombre de citations des principaux articles par année (tab. 2). Quoique l'on puisse penser de la pertinence du facteur d'impact pour juger de la qualité scientifique d'une recherche²⁰, surtout lorsque les domaines scientifiques sont relativement dispersés, ce moyen permet malgré tout assez simplement une quantification de notre activité.

a) Globalement, le nombre d'articles publiés par année est en constante augmentation depuis l'ouverture de la ligne aux utilisateurs. Le nombre déjà important d'articles sous presse ou paru en 2007 laisse bien augurer de l'année à venir. La qualité des revues dans lesquels ces articles sont parus est bonne : 2/3 des 70 articles pour la période 2002-2007 sont dans des revues avec un facteur d'impact supérieur à 3.

b) Les thématiques de recherche principales de la ligne sont bien illustrées par le grand nombre d'articles publiés dans des revues parmi les mieux placés dans leur domaine : *Geochimica et Cosmochimica Acta* (3/55), *Environmental Science & Technology* (5/140), *Physical Review B* (7/60), *Journal of Chemical Physics* (4/31)...

c) Les articles les plus cités par année reflètent également bien l'importance et la qualité de la recherche en sciences de la terre et de l'environnement sur la ligne, mais également dans les domaines des fluides supercritiques, de la catalyse, de la physique et de la biologie.

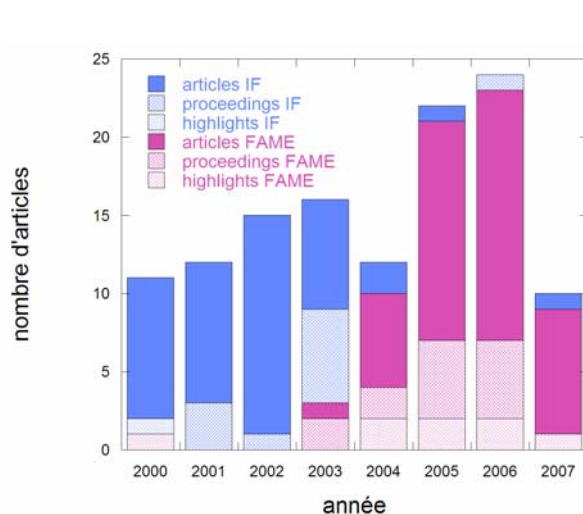


Figure 1 : Nombres d'articles, d'actes de colloques et de highlights portant sur des expériences effectuées sur l'expérience EXAFS, sur IF et sur FAME (ouverture de la ligne en septembre 2002). 2007 : articles sous presse pour la plupart.

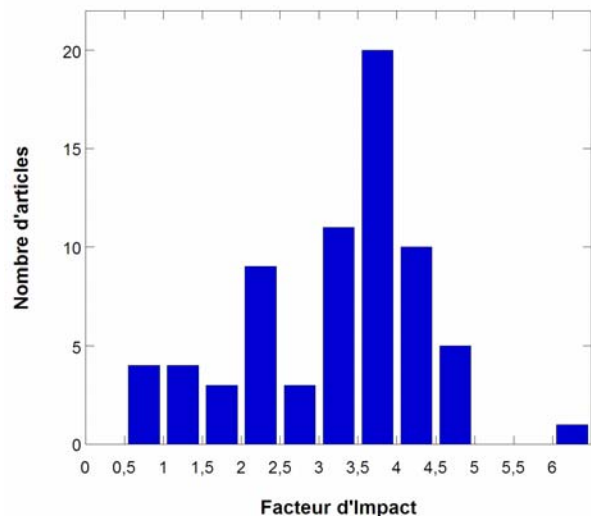


Figure 2 : Répartition du nombre d'articles (70 pour la période 2002-2007) en fonction du facteur d'impact des journaux.

²⁰ voir par exemple l'article de Wikipedia (http://fr.wikipedia.org/wiki/Facteur_d'impact) ainsi que les liens externes qui y sont cités.

Nombre d'articles	Journal	Facteur d'Impact	Domaine	Rang
17	<i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>	3.897	Géochimie et Géophysique	3/55
8	<i>Environmental Science & Technology</i>	4.054	Sciences de l'Environnement	5/140
7	<i>Physical Review B</i>	3.185	Physique (matière condensée)	7/60
3	<i>Biophysical Journal</i>	4.507	Biophysique	11/65
3	<i>Journal of Chemical Physics</i>	3.138	Physique atomique, moléculaire et chimique	4/31
3	<i>Electrochimica Acta</i>	2.453	Electrochimie	5/21
2	<i>J. of Physical Chemistry B</i>	4.033	Chimie Physique	14/111
2	<i>Journal of Physics: Condensed Matter</i>	2.145	Physique (matière condensée)	13/60
1	<i>Plant Physiology</i>	6.114	Sciences des plantes	7/144
1	<i>Chemistry of Materials</i>	4.818	Chimie Physique	9/111
1	<i>Journal of Catalysis</i>	4.780	Chimie Physique	10/111
1	<i>Reviews in Mineralogy and Geochemistry</i>	4.271	Géochimie et Géophysique	2/55
1	<i>Applied Physics Letters</i>	4.127	Physique Appliquée	4/83
1	<i>Biochemistry</i>	3.848	Biochimie & Biologie moléculaire	72/261
1	<i>Applied Environmental Microbiology</i>	3.818	Microbiologie	19/86
1	<i>Journal of Materials Chemistry</i>	3.688	Chimie Physique	17/111
1	<i>Chemical Research in Toxicology</i>	3.339	Toxicologie	7/75
1	<i>Biochimica et Biophysica Acta - Proteins & Proteomics</i>	2.980	Biochimie & Biologie moléculaire	99/261
1	<i>Applied Catalysis A: General</i>	2.728	Sciences de l'Environnement	11/140
1	<i>Sensors and Actuators B: Chemical</i>	2.646	Electrochimie	4/21
1	<i>J. of Synchrotron Radiation</i>	2.392	Physique Appliquée	15/83
1	<i>Europhysics Letters</i>	2.237	Physique	13/69

Table 1 : Périodiques dans lesquels les articles sont parus (2002 et 2007), classés en fonction 1) du nombre d'articles et 2) du facteur d'impact (liste arrêtée à Europhysics Letters). Pour chaque journal, le domaine scientifique ainsi que le classement dans ce domaine sont indiqués selon la classification d'Isi Web of Knowledge. Les facteurs d'impact sont issus du Journal Citation Reports de 2005.

année	article	citations
2002	Glasson C., Geantet C., Lacroix M., Labruyere F. and Dufresne P., <i>J. Catal.</i> 212 (2002) 76-85	12
	Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.-L., Chateigner D., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 1549-1567	37
	Manceau A., Lanson B., Drits V.A., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	41
	Manceau A., Marcus M., Tamura N., <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	39
	Sarret G., P. Saumitou-Laprade, V. Bert, O. Proux, J.-L. Hazemann, A. Traverse, M. Marcus, A. Manceau, <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	40
	Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J.-L., Argoud R., Geaymond O., Raoux D., <i>J. Chem. Phys.</i> 116 (2002) 2997-3006	12
	Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J.-L., Argoud R., Geaymond O., Raoux D. <i>J. Chem. Phys.</i> 117 (2002) 2771-2781	8
	Tournassat C., Charlet L., Bosbach D. and Manceau A., <i>Environ. Sci. Technol.</i> 36 (2002) 493-500	35
2003	Della Longa S., A. Arcovito, M. Benfatto, A. Congiu-Castellano, M. Girasole, J.-L. Hazemann, A. Lo Bosco, <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	5

	Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., MacDowell A.A., Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 37 (2003) 75-80	34
	Martin P., M. Ripert, T. Petit, T. Reich, C. Hennig, F. D'acapito, J.-L. Hazemann and O. Proux, <i>J. Nucl. Mater.</i> 312 (1) (2003) 103-110	6
	Pokrovski G., Schott J., Farges F. and Hazemann J.-L., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	18
	Giraud R., S. Kuroda, S. Marcet, E. Bellet-Amalric, X. Biquard, B. Barbara, D. Fruchard, D. Ferrand, J. Cibert and H. Mariette, <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	22
	Hori Y., X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda, and B. Daudin, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84 (2004) 206-208	14
2004	Manceau A., Marcus M. A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N. and Lanson B., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	16
	Marcus M. A., Manceau A., Kersten M., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	8
	Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J.M., Marcus M.A., Geoffroy N., Panfili F., Manceau A. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	15
	Cancès B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Alvarez L., Proux O., Hazemann J.-L., Brown Jr. G. E., Calas G., <i>Environ. Sci. Technol.</i> 39 (2005) 9398-9405	6
	Casiot C., Lebrun S., Morin G., Bruneel O., Personné J.C. and Elbaz-Poulichet F., <i>Science of The Total Environment</i> 347 (2005) 122-130	4
2005	Panfili F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T., Bert V., Laboudigue A., Marcus M.A., Ahamdach N., Libert M.F., <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284	7
	Proux O., X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux and J.-L. Hazemann, <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973	10
	Sarret G., Avoscan L., Carrière M., Collins R., Geoffroy N., Carrot F., Covès J., Gouget B. <i>Applied Environmental Microbiology</i> 71 (2005) 2331-2337	7

Table 2 : Nombre de citations (au 26/01/2007) des principaux articles, par année

7.2 Highlights

- 2006-1** D'Angelo P., F. Pacello, G. Mancini, O. Proux, J.-L. Hazemann, A. Desideri, A. Battistoni, " X-ray Absorption Studies on the N-terminal Copper-binding Region of Haemophilus ducreyi Cu,Zn Superoxide Dismutase", *ESRF Highlights 2005* (2006) 102-103
- 2006-2** Morin G. and Calas G., "Arsenic in Soils, Mine Tailings and Former Industrial Sites", *Elements* **2** (2006) 97-101

7.3 Articles

- 2007-1** Babanov Yu.A., Kamensky I.Yu., Hazemann J.-L., Calzavara Y. and Raoux D., "Partial pair correlation functions for multicomponent systems by EXAFS: A new approach", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, (2007) sous presse
- 2007-2** Chaurand P., Rose J., Briois V., Olivi L., Hazemann J.-L., Proux O., Domas J. and Bottero J.-Y., "Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach", *Journal of Hazardous Materials* **139** (2007) 537-542
- 2007-3** Chaurand P., Rose J., Briois V., Salome M., Proux O., Nassif V., Olivi L., Susini J., Hazemann J.-L., Domas J., Chateau L. and Bottero J.-Y., "Comparison between Vanadium K-edge XANES interpretation methods to determine oxidation state and coordination number", *Journal of Physical Chemistry B* (2007) accepté
- 2007-4** Maillard F., Peyrelade E., Soldo-Olivier Y., Chatenet M., Chaînet E. and Faure R., "Is carbon-supported Pt-WOx composite a CO-tolerant material?", *Electrochimica Acta* **52** (2007) 1958-1967
- 2007-5** Manceau A., Lanson M. and Geoffroy N., "Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** (2007) 95-128
- 2007-6** Murayama H., Vitry D., Ueda W., Fuchs G., Anne M. and Dubois J.L., "Structure characterization of orthorhombic phase in MoVTenbO catalyst by powder X-ray diffraction and XANES", *Applied Catalysis A: General* (2007) sous presse

- 2007-7** Pessayre S., Ch. Geantet, R. Bacaud, M. Vrinat, T. S. N'Guyen, Y. Soldo, J.-L. Hazemann, M. Breyse, "Pt doped hydrotreating catalysts for deep hydrodesulfurization of diesel fuels", *Industrial & Engineering Chemical Research* (2007) sous presse
- 2007-8** Schlegel M.L., Manceau A., "Zn incorporation in hydroxy-Al- and Keggin Al13-intercalated montmorillonite: a powder and polarized EXAFS study", *Environmental Science and Technology*, (2007) accepté
- 2007-9** Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy N., Marcus M.A., Usui, A. "Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides", *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2007) sous presse
- 2006-1** Carrière M., Thiebault C., Milgram S., Proux O., Gouget B., "Citrate does not change Uranium chemical speciation in cell culture medium but increases its toxicity and accumulation in NRK-52E cells", *Chemical Research in Toxicology* **19** (2006) 1637-1642
- 2006-2** Collins R. N., Tran N. D., Bakkaus E., Avoscan L., and Gouget B., "Assessment of Isotope Exchange Methodology to Determine the Sorption Coefficient and Isotopically Exchangeable Concentration of Selenium in Soils and Sediments" *Environmental Science and Technology* **40** (2006) 7778-7783
- 2006-3** Doelsch, E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D., Hazemann J.-L., Saint Macary H., Bottero J.-Y., "New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol", *Environmental Science & Technology* **40** (2006) 7602-7608
- 2006-4** Froideval A., Del Nero M., Gaillard C., Barillon R., Rossini I. and Hazemann J.-L., "Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (2006) 5270-5284
- 2006-5** Guiné V., Spadini L., Sarret G., Muris M., Delolme C., Gaudet J.-P. and Martins J. M. F., "Zinc Sorption to Three Gram-Negative Bacteria: Combined Titration, Modeling, and EXAFS Study", *Environmental, Science and Technology* **40** (2006) 1806-1813
- 2006-6** Kirpichtchikova T., Manceau A., Spadini L., Panfilii F., Marcus M. and Jacquet T., "Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (2006) 2163-2190
- 2006-7** Lahlé C., Hippert F., Kreisel J., Maglione M., Simon A., Hazemann J.-L. and Nassif V., "EXAFS study of lead-free relaxor BaTi_{1-x}Zr_xO₃ at the Zr K-edge", *Physical Review B* **74** (2006) 014106
- 2006-8** Leininger Ph., Rueff J.-P., Mariot J.-M., Yaresko A., Proux O., Hazemann J.-L., and Vanko G., Sasaki T., Ishii H., "Hard x-ray spectroscopy in Na_xCoO₂ and superconducting Na_xCoO₂ yH₂O: A view on the bulk Co electronic properties", *Physical Review B* **74** (2006) 075108
- 2006-9** Oger P., Daniel I. and Picard A., "Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins & Proteomics* **1764** (2006) 434-442
- 2006-10** Pokrovski G., Borisova A., Roux J., Hazemann J.-L., Petdang A., Tella M. and Testemale D., "Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (2006) 4196-4214
- 2006-11** Pokrovsky O.S., Pokrovski G.S., Schott J. and Galy A., "Experimental study of germanium adsorption on goethite and germanium coprecipitation with iron hydroxide: X-ray absorption fine structure and macroscopic characterization", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (2006) 3325-3341
- 2006-12** Proux O., Nassif V., Prat A., Ulrich O., Lahera E., Biquard X., Menthonnex J.-J. and Hazemann J.-L., "Feedback system of a liquid nitrogen cooled double-crystal monochromator: design and performances", *Journal of Synchrotron Radiation* **13** (2006) 59-68
- 2006-13** Schlegel M. and Manceau A., "Evidence for the nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on montmorillonite", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (2006) 901-917
- 2006-14** Strobel P., Darie C., Thiéry F., Bacia M., Proux O., Ibarra-Palos A., Soupart J.B., "New nanocrystalline manganese oxides as cathode materials for lithium batteries: electron microscopy, electrochemical and X-ray absorption studies", *Solid State Ionics* **177** (2006) 523-533
- 2006-15** Titov A., Kulatov E., Uspenskii Yu.A., Biquard X., Halley D., Kuroda S., Bellet-Amalric E., Mariette H. and Cibert J., "Pre-edge features in X-ray absorption structure of Mn in GaMnN, GaMnAs and GeMn", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **300** (2006) 144-147
- 2006-16** Vedrinskii R. V., Nazarenko E. S., Lemeshko M. P., Nassif V., Proux O., Novakovich A. A., Joly Y., "Temperature dependent XAFS studies of local atomic structure for the perovskite-type zirconates", *Physical Review B* **73** (2006) 134109

7.4 Actes de colloques

- 2006-1** Chaurand P., Rose J., Domas J. and Bottero J.-Y., "Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions", 7th *Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)*, Aix-en-Provence, (23-27 Août 2005), *Journal of Geochemical Exploration* **88** (2006) 10-14

- 2006-2** Gaidi M., Chenevier B., Labeau M. and Hazemann J.-L., "In situ simultaneous XAS and electrical characterizations of Pt-doped tin oxide thin film deposited by pyrosol method for gas sensors application", *Sensors and Actuators B: Chemical* **120** (2006) 313-315
- 2006-3** Garcia P., Martin P., Carlot G., Castelier E., Ripert M., Sabathier C., Valot C., D'Acapito F., Hazemann J.-L., Proux O., Nassif V., "The Effect of highly pressurised intra-granular bubbles on the mobility and release to grain boundaries of diffusing rare gas atoms in uranium dioxide", Symposia : 'N - Nuclear materials' of the E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg (May 31 to June 3 2005), *Journal of Nuclear Materials* **352** (2006) 136-143
- 2006-4** Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Pinet O. and Richet P., "Kinetics of iron redox reactions: A high-temperature X-ray Absorption and Raman spectroscopy study", Symposia : 'N - Nuclear materials' of the E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg (May 31 to June 3 2005), *Journal of Nuclear Materials* **352** (2006) 190-195
- 2006-5** Sammut M.L., Noack Y. and Rose J., "Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions: A multi-technical approach", *7th Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)*, Aix-en-Provence, (23-27 Août 2005), *Journal of Geochemical Exploration* **88** (2006) 239-242
- 2006-6** Strobel P., Darie C., Thiéry F., Ibarra-Palos A., Bacía M., Proux O., Soupart J.B., "Electrochemical lithium intercalation in nanosized manganese oxides", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** (2006) 1258-1264

7.5 Communications orales

- 2007-1** Collins R.N., N.G. Tran, L. Avoscan, M. Carrière, B. Gouget. « Synchrotron analyses of the chemical nature of isotopically exchangeable (potentially phytoavailable) soil cadmium". *9th ICOBTE*, Beijing, Chine, 15-19 juin 2007
- 2007-2** Guyot F., "Quelques réflexions sur les contributions de l'outil synchrotron à la résolution de problèmes actuels majeurs des sciences de la terre, de l'environnement et du patrimoine", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006) (**Conférence invité**)
- 2007-3** Proux O. et Hazemann J.-L., "Spectroscopies haute résolution en Sciences de la Terre", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2006-1** Arcovito A., Benfatto M., D'Angelo P., Della Longa S., "Hemeproteins: Recent advances on quantitative XANES analysis", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006) (**Invited lectures**)
- 2006-2** Auffan M., Jerome J., Hazemann J.-L., Armand M., Jolivet J.-P., Bottero J.-Y., "Maghemite nanoparticles: an effective adsorbent for arsenic removal", *4th International Conference Interfaces Against Pollution*, Grenade (4-7 Juin 2006)
- 2006-3** Avoscan L., Quest B., Ledgham F., Carrière M., Sarret, G., Gouget B., Covès J. "Biophysical and biochemical studies of selenite resistance in *Cupriavidus metallidurans CH34*", *6th International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental and Toxicological Sciences (ISSEBETS)*, Bialowieza, Poland (21-25 Juin 2006)
- 2006-4** Brugger J., Liu W., Hazemann J.-L., Etschmann B. and D. Testemale "Copper(I) in brines up to supercritical conditions", *16th Annual Goldschmidt Conference Moscow*, Melbourne, Australia, (27 août – 1er septembre 2006), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** issue 18 (2006) A70 (abstract)
- 2006-5** Cacaly S., Marechal C., Cornu S., Telouk P., Laveuf C., Hazemann JL, Proux, O. Guyot F. Juillot. F. "Combining crystal chemistry and isotopic geochemistry to constrain Zn behavior in soils" *GDR TRANSMET Workshop*, Nancy (6-7 Juillet 2006)
- 2006-6** Carrière M., Bakkaus E., Berger P., Gouget B. "Uranium bioaccumulation in plants: influence of nutrient solution composition and pH", *ICNMMA*, Singapour (9-14 juillet 2006)
- 2006-7** Chaurand P., Rose J., Proux O., Hazemann J.-L., Salome M., Susini J., Domas J., Bottero J.-Y., "Speciation of chromium within BOF steel slag and its evolution during leaching: a multi-techniques approach", *European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS 2006)*, Paris (19-23 Juin 2006)
- 2006-8** Chaurand P., Rose J., Proux O., Hazemann J.-L., Salome M., Susini J., Briois V., Olivi L., Domas J., Bottero J.-Y., "Environmental impact of Steel slag used as aggregate in road manufacturing: molecular mechanisms of chromium and vanadium release linked to Fe, Mn and Ca speciation", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006)
- 2006-9** Chaurand P., Rose J., Proux O., Hazemann J.-L., Salome M., Susini J., Briois V., Olivi L., Domas J., Bottero J.-Y., " Re-use of industrial aggregates in civil engineering : molecular mechanisms of chromium and vanadium release " *21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-10** Da Silva C., Proux O., Testemale D. and Hazemann J.-L., "Local structures in supercritical solutions: an in situ investigation by X-ray synchrotron radiation", *5th Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS5)*, Chicago (30 Juillet – 2 Août 2006) (**Conférence invité**)

- 2006-11 Dufaud F., Testemale D., Martinez I., Hazemann J.-L., Benezeth P. et Guyot F. "Etude de la dissolution de la sidérite par spectroscopie d'absorption de rayons X au synchrotron" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-12 Hazemann J.-L., "Les Fluides Géologiques à la lumière du rayonnement synchrotron", 5^{ème} Journées Soleil Région Centre, Orléans (13-14 mars 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-13 Hazemann J.-L., "Les fluides supercritiques à la lumière du rayonnement synchrotron", 5^{ème} Forum de Technologie Hautes Pressions, Monthieux (6-10 novembre 2006)
- 2006-14 Isaure M.P., Sarret G., Harada E., Choi Y.E., Marcus M.A., Susini J., Clemens S., Manceau A. "Sequestration of Cadmium and Zinc in Ca-Containing Grains Excreted by Tobacco. 6th International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental, and Toxicological Sciences, Bialowieza, Poland (21-25 Juin 2006)
- 2006-15 Juillot F., G. Morin, B. Cancès, J.L. Hazemann, O. Proux, V. Briois, S. Bellin, G. Calas and G.E. Brown Jr "X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and crystal chemistry of trace elements in surface environments" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-16 Lanson B., Drits V.A., Manceau A., "Crystal structure of lamellar manganese oxides", 19th General Meeting of the International Mineralogical Association – IMA2006. Kobe, Japon, (23-28 Juillet 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-17 Lanson B., Manceau A., Marcus M.A., Jaillard B., Hinsinger P., Nitsche S., Baronnet A., "Zinc sequestration in the rhizosphere of metal-tolerant plants : Structure characterization of newly formed nanocrystalline phases", Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group. Ile d'Oléron (3-7 Juin 2006)
- 2006-18 Manceau A., "Probing the structure of natural nanoparticles with micrometer-sized X-ray beams", Winter Meeting of the Mineralogical Society of Great Britain, Bath, UK, (January 5-6 2006) (**Conférence plénière**)
- 2006-19 Manceau A. "Sequestration of metals in soils: recent advances and perspectives" GDR TRANSMET Workshop, Nancy (6-7 Juillet 2006) (**Keynotes Lectures**)
- 2006-20 Manceau A., Lanson B., Marcus M.A. "Probing the Defect Structure and Chemistry of Environmental Nanoparticles with Micrometer-Sized X-Ray Beams", 5th Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS5), Chicago (30 Juillet – 2 Août 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-21 Manceau A., Lanson B. "Natural nanocrystalline birnessites", Physical Chemistry of Soil & Aquifer Systems: A Symposium in Honor of Garrison Sposito. American Chemical Society, San Francisco (10-14 Septembre 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-22 Manceau A. "Probing the speciation of metals at the soil-plant interface using micrometer-scale X-ray fluorescence, diffraction and absorption techniques" 18th World Congress of Soil Science, Philadelphia, USA (9-15 Juillet 2006) (**Keynotes Lectures**)
- 2006-23 Manceau A., Lanson B., Marcus M.A. "Probing the defect structure of natural nanoparticles using micrometer-scale X-ray fluorescence, diffraction and absorption techniques", 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13), Stanford (9-14 Juillet 2006) (**Keynotes Lectures**)
- 2006-24 Manceau A., Lanson B., "Defect structure and trace element partitioning and incorporation in natural Fe and Mn oxide nanoparticles from quartz coatings", Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group. Ile d'Oléron (3-7 Juin 2006)
- 2006-25 Masion A., Rose J., van Geen L., Garnier J.M., Chapon V., Hazemann J.-L., Heulin T., Bottero J.-Y., "Arsenic speciation during the oxidation of natural groundwater from Bangladesh" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-26 Masion A., Rose J., Bénard A., Susini J., Flank A.-M., Borschneck D., Hazemann J.-L., Proux O., J.-Y. Bottero, "Mechanisms of Cr fixation with cement phases: insights from XAS and X-ray spectromicroscopy" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-27 Matynia A., Manceau A., Spadini L. et Jacquet T., "Mécanisme de rétention de Cu et Zn sur de la tourbe végétalisée" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-28 Nguyen-Trung, C., Richard, L., Proux, O., Kiprop, A., Jodin, M. C., Hazemann J. L. "Experimental Study of interactions between Uranyl (VI) and synthesized Humic Acid using potentiometric titrations, optical spectroscopy (Raman, ATR-IR, UV-visible, fluorimetry) and EXAFS at 25°C, 0.1 MPa" GDR TRANSMET Workshop, Nancy (6-7 Juillet 2006)
- 2006-29 Palancher H., Proux O., Nassif V., Lahera E., Prat A., Braillard A., Cauzid J., Del Net W. et Hazemann J.-L., "Nouveaux développements instrumentaux sur la ligne CRG-FAME" 21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-30 Picard A., Oger P., Daniel I., Letard I., Hazemann J.-L., Proux O., "In situ monitoring of microbial metabolism in Diamond Anvil Cell by X-ray spectroscopy", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS 2006), Paris (19-23 Juin 2006)

- 2006-31** Pokrovski G.S., Tagirov B.R., Schott J., Hazemann J.-L., Harrichoury J.-C., Roux J. "Speciation of gold and associated metals at hydrothermal conditions: In situ experimental approaches and physical-chemical modelling" *GDR TRANSMET Workshop*, Nancy (6-7 Juillet 2006) (**Keynotes Lectures**)
- 2006-32** Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E., Prat A., Braillard A., and Hazemann J.-L., "New research improvements on the CRG-FAME XAS beamline at ESRF", *5th Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS5)*, Chicago (30 Juillet - 2 Août 2006)
- 2006-33** Proux O. et Hazemann J.-L. "FAME + : grands équipements en sciences de la terre et expérience internationale", *Séminaire CNRS Ingénierie de la formation en sciences de l'Univers et de la Planète*, La Rochelle (6-8 Novembre 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-34** Proux O., Palancher H., Nassif V. et Hazemann J.-L., "Spectroscopie d'Absorption X en Sciences de la Terre sur la ligne CRG-FAME " *21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-35** Rose J., Chaurand P., Benard A., Bottero J.-Y., "Re-Use of Waste and Behaviour of Heavy Metals: A Molecular Approach of the Transfer Mechanisms", *Cementitious Materials for Waste Treatment, Disposal, Remediation and Decommissioning Workshop*, Aiken (USA) (12-14 December 2006) (**Conférence invité**)
- 2006-36** Rose J. and Bottero J.-Y., "Re-use of waste and behavior of heavy metals: a molecular approach of the transfer mechanisms", *International Workshop on Source Term : from characterization (of waste) to prediction*, Paris (19 - 20 October 2006)
- 2006-37** Sarret G., Isaure M.P., Verbruggen N., Willems G., Barthes V., Manceau A., Marcus M.A., Saumitou-Laprade P. "Localization and Speciation of Zn and Cd in the Hyperaccumulating Plant *Arabidopsis Halleri*", *6th International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental, and Toxicological Sciences*, Bialowieza, Poland (21-25 Juin 2006)
- 2006-38** Sarret G., M.P. Isaure, A. Manceau, N. Geoffroy, L. Spadini, J. Martins, V. Guiné, B. Gouget, L. Avoscan, J. Covès, P. Saumitou-Laprade, N. Verbruggen, Y.E. Choi, E. Harada, M.A. Marcus. "Mechanisms of metal(loïd)s accumulation and detoxification in bacteria and plants using synchrotron techniques". *21^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Dijon (4-8 décembre 2006)
- 2006-39** Schlegel M., Manceau A., "Effects of pH and dissolved Si and Al on the retention mechanism of Zn by clay minerals", *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*. Ile d'Oléron (3-7 Juin 2006)
- 2006-40** Schott J., Pokrovski G.S., Tagirov B.R., Hazemann J.-L. and Proux O. "First in situ XAFS determination of gold solubility and speciation in sulfur-rich hydrothermal solutions", *16th Annual Goldschmidt Conference Moscow*, Melbourne, Australia, (27 août – 1er septembre 2006) , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** issue 18 (2006) A564 (abstract)
- 2006-41** Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B. and Hazemann J.-L. "Speciation of Fe^{II} in hydrothermal saline brines by X-ray absorption techniques", *16th Annual Goldschmidt Conference Moscow*, Melbourne, Australia, (27 août – 1er septembre 2006) , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** issue 18 (2006) A646 (abstract)
- 2006-42** Testemale D., Dufaud F., Martinez I., Hazemann J.-L. and Guyot F. "Siderite solubility in high pressure–high temperature H₂O–CO₂ fluids: Implications for geological storage of CO₂", *16th Annual Goldschmidt Conference Moscow*, Melbourne, Australia, (27 août – 1er septembre 2006) , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** issue 18 (2006) A646 (abstract)

7.6 Posters

- 2007-1** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L. et Hazemann J.-L., "Red or green : the origin of colours of Cr-spinels elucidated", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2007-2** Juillot F., Morin G., Hazemann J.-L., Proux O., Briois V., Bellin S., Calas G. and Brown G.E. Jr, "X-ray Absorption Spectroscopy and Molecular Environmental Science of trace elements in natural and impacted surface environments", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2007-3** Leininger Ph., Rueff J.-P., Calandra M., Yaresko A., Proux O., Vanko G., Bosak A., Sasaki T., Ishii H., Mariot J.-M., "Na_xCoO₂ yH₂O probed by inelastic x-ray scattering", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2007-4** Sadoc A., Heckmann O., Nassif V., Proux O., Hazemann J.-L., Xing L.Q., Kelton K.F., "Structural basis for improved glass formation in Al-Y-Fe by microalloying", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2007-5** Hugué S., Bert V., Laboudigue A., Isaure M.-P., Geoffroy N., Proux O., Flank A.-M. and Sarret G. "Cadmium localization and speciation in a contaminated dredged sediment", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)
- 2007-6** Wang Y., Morin G., Ona-Nguema G., Menguy N., Juillot F., Guyot F., Calas G., Casiot C., Bruneel O., Egal M., Elbaz-Poulichet F., Proux O., Hazemann J.-L. Brown G.E. Jr, "Structure and reactivity of biogenic iron (oxyhydr)oxides: control of arsenic mobility in the anaerobic environments and in acid mine drainage", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2006)

- 2006-1** Arfaoui M., Cabaret D., Mauri F., Della Longa S., "The local structure of iron in carbomonoxy-myoglobin and its photoproduct analysed by XANES full-potential first-principles calculations", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006)
- 2006-2** Bodei S., Buatier M., Manceau A.: Characterization of Mn oxides and Ni speciation in metalliferous oceanic sediments (XRD, EXAFS and TEM investigations)", *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*. Ile d'Oléron (3-7 Juin 2006)
- 2006-3** Carrière M., Thiebault C., Milgram S., Gouget B. "U(VI) toxicity after acute exposure of cultured renal cells: citrate increases bioavailability and toxicity". 43rd Congress of the European Societies of Toxicology, Cavtat, Croatie (20-24 Septembre 2006), *Toxicology Letters* **164** (2006) S198-199 (abstract)
- 2006-4** Carrière M., E. Bakkaus, F. Carrot, B. Gouget. "Influence of speciation on uranium uptake from nutritive solution and root to shoot transfer in wheat plant". *16th Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe Annual Meeting*, The Hague, Pays-Bas (7-11 mai 2006)
- 2006-5** Etschmann B., Brugger J., Liu W., Testemale D., Hazemann J.-L., "The structure and coordination of Cu(I)-Cl complexes in brines", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006)
- 2006-6** Juillot F., Morin G., Hazemann J.-L., Proux O., Belin S., Briois V., Brown G.E., Calas G., "EXAFS signatures of structural Zn at trace concentration levels", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006)
- 2006-7** Juillot F., Morin G., Hazemann J. L., Proux O., Belin S., Briois V., Brown G. E. Jr. and Calas G. "EXAFS Signatures of Structural Zn at Trace Concentration Levels in Layered Minerals", *2nd Annual Meeting of the Stanford Environmental Molecular Science Institute*, Stanford (7-8 Août 2006)
- 2006-8** Laulhé C., F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J.-L. Hazemann and V. Nassif, "Local structure of the relaxor ferroelectric BaTi_{1-x}Zr_xO₃", *Fundamental Physics of Ferroelectricity - 2006*, Williamsburg, USA (12 - 15 Février 2006)
- 2006-9** Leininger Ph., Rueff J.-P., Yaresko A., Proux O., Hazemann J.-L., Vankó G., Sasaki T., Ishii H., Derory A., Mariot J.-M., "A view on the bulk Co electronic properties of Na_xCoO₂ and superconducting Na_xCoO₂·yH₂O by hard x-ray spectroscopy", *1st User's Meeting Soleil*, Orsay (18-19 Janvier 2006)
- 2006-10** Matynia A., Manceau A., Spadini L., Jacquet T., "Retention mechanism of Zn and Cu from wastewater by vegetated peat", *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*. Ile d'Oléron (3-7 Juin 2006)
- 2006-11** Morin G., Juillot F., Calas G., "Crystal-chemistry of trace elements in low-temperature environments", *1st User's Meeting Soleil*, Orsay (18-19 Janvier 2006)
- 2006-12** Nassif V., Lahera E., Braillard A., Proux O., Palancher H. and Hazemann J.-L., "X-ray Absorption Spectroscopy experiments using Crystal Analyser Spectrometer", *Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS5)*, Chicago (30 Juillet – 2 Août 2006)
- 2006-13** Palancher H., P.Martin, M.Ripert, C. Proye, F. Mazaudier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, A. Prat, M. Argoud, J.-L. Hazemann, R. Tucoulou, "Study of UMo/Al interaction layer by μ XRD and μ EXAFS on ID18F and FAME at the ESRF", *1st User's Meeting Soleil*, Orsay (18-19 Janvier 2006)
- 2006-14** Sarret G., Isaure M.-P., Willems G., Manceau A., Marcus M. A., and Saumitou-Laprade P., "Speciation and localization of Zn in the Zn/Cd hyperaccumulating plant *Arabidopsis halleri*", *1st User's Meeting Soleil*, Orsay (18-19 Janvier 2006)
- 2006-15** Vedrinskii R. V., Nazarenko E. S., Lemesko M. P., Nassif V., Proux O., "Atomic-scale nature of phase transitions in perovskite-type zirconates studied by temperature dependent XAFS", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Stanford (9-14 Juillet 2006)


7.7 Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 2006-1** Chaurand P., "Apport de la cristallographie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'acier)", *Thèse de l'Université Paul Cézanne* (2006)
- 2006-2** Coraux J., "Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN", *Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble spécialité Physique* (2006)
- 2006-3** Dufaud F., "Etude expérimentale des réactions de carbonatation minérale du CO₂ dans les roches basiques et ultrabasiques", *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie* (2006)
- 2006-4** Morin G., "Cristallographie des éléments traces dans les milieux de basse température. Implications géochimiques et environnementales", *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Pierre et Marie Curie* (2006)
- 2006-5** Sarret G., "Biogéochimie des éléments traces métalliques dans les sols", *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2006)

8. Rapports d'expériences ligne CRG-FAME 2005-2006

Laurent Charlet (Novembre 2002) <i>Etude de la réduction de l'arsenic (V) en arsenic(III) par le Fe (II) en présence de Schewanella Putrefaciens et hématite.</i>	35
Philippe Oger (Juin 2005) <i>Etude de la réduction de l'arsenic (V) en arsenic(III) par le Fe (II) en présence de Schewanella Putrefaciens et hématite.</i>	36
Michel Schlegel (Juin 2005) <i>X-ray absorption characterization of the sorption mechanism of divalent and trivalent cations by pillared clays.</i>	39
Philippe Duvauchelle (Septembre 2005) <i>SRXRF and XAS spectroscopy for detection of contaminants in fruits.</i>	40
Christophe Geantet (Décembre 2005) <i>State of Pt nanoparticles during activation and in-situ dry reforming</i>	42
Xavier Biquard (Février 2006) <i>Study of the site-specific activation of As as an acceptor in HgCdTe</i>	44
Alain Manceau (Février 2006) <i>Cristallochimie des éléments traces dans les formations superficielles.</i>	46
Perrine Chaurand (Mars 2006) <i>Environmental impact of Steel slag used as agregate in road construction: evolution of the crystallographic sites of vanadium during leaching</i>	48
Denis Testemale (Mai 2006) <i>X-ray Absorption spectroscopy study of ferrous chloride complexes in hydrothermal solutions.</i>	50
Claire Laulhé (Mai 2006) <i>XAFS study of lead-free relaxors $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ at the Ti K-edge</i>	52
Thomas Lenoir (Juin 2006) <i>Mécanismes de rétention des métaux lourds sur les particules de tourbes et à l'interface tourbe/racine.</i>	53
Michel Schlegel (Juillet 2006) <i>Test of an electrochemical cell body for studies of solution (radio)chemistry at ambient and elevated temperature ($\leq 120^\circ C$).</i>	55
Sylvain Cristol (Septembre 2006) <i>Etude</i>	56
Emmanuel Guillon (Septembre 2006) <i>Geochemical partitioning of trace elements in soil fractions by XAS after the BCR sequential extraction scheme</i>	59
Commissioning (Septembre 2006) <i>Tests de cristaux analyseurs courbes Si(444): expériences XANES sur échantillons de référence</i>	60

Laurent Charlet (Novembre 2002) Etude de la réduction de l'arsenic (V) en arsenic(III) par le Fe (II) en présence de Schewanella Putrefaciens et hématite.

	Experiment title: Etude de la réduction de l'arsenic (V) en arsenic(III) par le Fe (II) en présence de Schewanella Putrefaciens et hématite. Study of reductio...		Experiment number: 30-02-16
	Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 10-Nov-2002 to: 26-Nov-2002	Date of report: 26-Feb-2006
Shifts: 42	Local contact(s): Dr Xavier BIQUARD	Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Dr Laurent CHARLET* (Univ Grenoble 1, Environm Geochem Grp, LGIT, Grenoble, F-38041, France) Mr Nicolas GEOFFROY* (Univ Grenoble 1, Environm Geochem Grp, LGIT, Grenoble, F-38041, France) Dr Gabriela ROMAN-ROSS* (Univ Grenoble 1, Environm Geochem Grp, LGIT, Grenoble, F-38041, France) student Christophe TOURNASSAT (Univ Grenoble 1, Environm Geochem Grp, LGIT, Grenoble, F-38041, France) Dr Philippe VAN CAPPELEN (Department of Geochemistry, University of Utrecht, PO Box 80021 Budapestlaan 4, 3504 TA Utrecht, The Netherlands)	

Report:

This experiment has been unsuccessful since the experimental equipment that we had available did not fit our requirements.

We started by analysing different standard materials in order to get good references for XANES analysis around the arsenic atoms adsorbed on Schewanella putrefaciens and Hematite. Due to the absence of a cryostat, redox reactions took place and the As-edge was shifted to the same edge.

Arsenic adsorption on minerals is one of the more important subjects of research of our group. It is worth to note that in spite of this unsuccessful experiment, we have continued to submit proposals and good results have been collected recently.

Papers

- **Arsenic uptake by gypsum and calcite: modeling and probing by neutron and x-ray scattering.** A. Fernández-Martínez, G. Román-Ross, G.J. Cuello, X. Turrillas, L. Charlet, M.R. Johnson, F. Bardelli. Submitted to ICNS 2005 (Sidney). *Accepted in Physica B (June 2006)*
- *ILL Annual Report 2005.*
- **Arsenite sorption and coprecipitation with calcite.** G. Román-Ross, G.J. Cuello, X. Turrillas, A. Fernández-Martínez and L. Charlet. *Submitted to Chemical Geology (November 2005).*

the X-ray beam and the bacteria culture. Therefore, providing the beam size is sufficiently small compared to the experimental volume, it might be possible to study cell driven metabolism and correct for the loss of viability.

This hypothesis was tested on ESRF-CRG beamline BM30B in June 2005, with strain C58 as a test organism. The size of the beam was $150 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ (vert. x hor.), for an incident flux ca. $1\text{-}3 \cdot 10^{10}$ ph/s. and an incubation chamber of 3 mm (height) x 5 mm (diameter). Hence the beam to incubator ratio was ca. 1/250. Three XANES spectra were acquired every hour to monitor the bacterial activity. Using this setup we could demonstrate that monitoring the activity of live bacteria was possible under controlled pressure and temperature while growing the cells directly in the synchrotron beamline (see report 29437) [7]. The survival of the bacterial cells was only a few percent after the 24h experimentation, which might explain why the reaction under study did not go to completion. It is therefore absolutely necessary to decrease the beam to incubator size ratio in order to improve the survival of the test strain and increase the specific microbial activity.

We used experiment ME1112 to valid this hypothesis. We worked with a low-pressure dedicated DAC [7,8] specially designed to monitor *in situ* the activity of microbes by different spectroscopic techniques, at a beam to incubator size ratio of ca. 1/2500.

Experimental setup

Cells from an overnight culture of *Agrobacterium tumefaciens* strain C58 [9] were washed twice with fresh low salt LB medium (10 g yeast extract, 5 g peptone, 5 g NaCl per liter), resuspended in the same medium supplemented with 5 ppm sodium selenite (Na_2SeO_3 , Sigma-Aldrich™, France) at a final density equivalent to an OD_{600} of 10. The low-pressure DAC was loaded with the bacterial suspension. The temperature inside the high pressure cell was raised to the optimal growth temperature of strain C58, e.g. 30°C , after the reference

In situ kinetic studies of metal metabolism by live prokaryotes under controlled pressure and temperature

Experiment ME 1112
P.M. Oger
Principal Investigator
Laboratoire de Sciences de la Terre, UMR 5570, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46,
Allée d'Italie, 69364 LYON cedex.

The reduction of selenite (Na_2SeO_3 , IV) by strain C58 of *Agrobacterium tumefaciens* [1, 2] follows two different and independent detoxification pathways, which are not yet characterized at the molecular level. Selenite is either reduced directly to elemental Se (0) [3] or to dimethyl selenide ($\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$, II) and di-methyl-di-selenide ($\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3$, II) [2]. Metal reduction and oxidation kinetics are accessible to X-ray analyses [4, 5]. We have shown that the combination of μXANES and μXRF analyses allow the efficient monitoring of the oxidation states of Selenium in solution during microbial reduction [4], with a detection limit lower than 1ppm in cultures performed at room pressure in the laboratory. We attempted to monitor the reduction of selenium by strain C58 of *Agrobacterium tumefaciens in situ* under controlled P and T in a specially designed low-pressure Diamond Anvil Cell. Live prokaryotes were loaded into the DAC, put under appropriate pressure and incubated on the beamline at their optimal growth temperature (30°C). The oxidation state and concentration of Se was monitored by a combination of μXANES and μXRF .

Performing the *in situ* monitoring of microbial activities requires the direct contact between the live cells and the incident X-ray beam. X-rays are however highly damageable to living cells, inducing direct physical damages to organic molecules and structures, although there is yet no quantitative data available for microorganisms. We showed that the test strain does not withstand the X-ray doses necessary for a single XANES analysis, hence the numerous XANES scans required to monitor its activity over a 24h incubation period [6]. The sterilizing impact of X-rays is however limited to the cylinder defined by the intersection of

XRF and XANES spectra at $t=0$ were acquired. The X-ray beam was $2 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ (h x v). The incubator $500 \mu\text{m}$ in diameter. μXRF and μXANES data were acquired every hour, while maintaining the DAC on the beamline. Se concentrations in solution was derived from the transmission spectra. The redox state of Se species in solution was derived from the centroid of the normalised XANES spectra. The relative proportion of each species was determined by fitting the experimental spectrum with a linear combination of individual μXANES spectra obtained for standard Se species [4]. Four pressure conditions were explored (Ambient, 25 MPa, 30 MPa and 45 MPa, 60 MPa).

Results

The reduction of Selenium in the DAC was evidenced for each pressure tested except for the 60 MPa (quantifications under . These results are congruent with our previous observations, in situ or ex situ experiments, which indicate that strain C58 is not active at 60 MPa. These results valid our hypothesis that the DAC can be used to monitor the Dissimilatory Reduction of Metals by prokaryotes under controlled Pressure and Temperature. In addition, the DAC offers the most versatile setup in terms of Pressure and Temperature, as well as the opportunity to observe the microbial by classical or epifluorescence confocal microscopy to check the viability of the cells.

The high energy concentrated in the $2 \times 3 \mu\text{m}^2$ X-ray beam induces the reduction of selenite into elemental selenium after 15 mn. As a consequence, obtaining meaningful data required that more than one analysis point in the DAC was measured. Instead of a single point for analysis, a 8×8 checkboard-like pattern was explored to reduce the impact of the beam on the medium. This does not impact on the kinetics of Se reduction by the bacteria.

After 24h, Selenite is reduced to a mixture of Se (0) and Se (II) species at a ration of 1/2, confirming the results obtained on ESRF beamline BM30B that the kinetics of selenite reduction of strain C58 differ significantly between oxic and anoxic conditions.

This second experiment proves that our setup is the most appropriate to study the dissimilation of metal under controlled pressure and temperature on the synchrotron. The next step is to monitor the activity of mid ocean ridge archaea in the conditions of the deep hydrothermal vent ecosystem (high pressure/high temperature).

Part of this work has been used in the following publications :

Oger, P., I. Daniel, and A. Picard. 2006. Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T. *BBA Proteins Proteomics*.

Two articles summarizing our high pressure monitoring of Selenium by live prokaryotes by μXANES and μXRF are under preparation.

This work has been/will be presented at the following venues :

- 1) 8th Symposium on Bacterial Genetics and Ecology, Lyon, 26-29 June 2005 (Poster).
- 2) Trends in High Pressure Protein Sciences, European COST D30 workshop Satellite meeting of the International Biophysics Congress, September 1st - 3rd , 2005 (Oral)
- 3) European Conference on X-Ray Spectrometry, Paris, June 19-23, 2006 (Oral)
- 4) Thermophiles, Brest, September 2006.

Litterature Cited

- [1] C. Mougel, B. Cournoyer, X. Nesme, Novel tellurite-amended media and specific chromosomal and Ti plasmid probes for direct analysis of soil populations of *Agrobacterium* biovars 1 and 2 (vol 67, pg 65, 2001), 67 (2001) 1404-1404.
- [2] B. Cournoyer, S. Watanabe, A. Vivian, A tellurite-resistance genetic determinant from phytopathogenic pseudomonads encodes a thiopurine methyltransferase: evidence of a widely-conserved family of methyltransferases, *BBA-Gene Struct. Expr.* 1397 (1998) 161-168.
- [3] C. Garbisu, T. Ishii, T. Leighton, Buchanan, Bacterial reduction of selenite to elemental selenium, *Chem. Geol.* 132 (1996) 199-204.
- [4] P.M. Oger, I. Daniel, B. Cournoyer, A. Simionovici, In situ micro X-ray absorption near edge structure study of microbiologically reduced selenite (SeO_3^{2-}), *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 1681-1686.

- [5] I.J. Pickering, R.C. Prince, D.E. Salt, G.N. George, Quantitative, chemically specific imaging of selenium transformation in plants, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 97 (2000) 10717-10722.
- [6] P.M. Oger, D. Daniel, A. Simionovici, Survival of live prokaryotes to X-ray spectroscopic analysis (in preparation for J Bacteriol)
- [7] P.M. Oger, I. Daniel, and A. Picard, Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities *in situ* under controlled P and T. *BBA Proteins Proteomics* (2006) in press.
- [8] I. Daniel, P. Oger, A. Picard, H. Cardon, J.-C. Chervin and B. Couzinet, A low-pressure asymmetrical DAC for the monitoring of microbial activities under high pressure, in preparation.
- [9] D. Sciaky, A.L. Montoya, M.D. Chilton, Fingerprints of *Agrobacterium* Ti plasmids, *Plasmid* 1 (1978) 238-253.

X-ray absorption characterization of the sorption mechanism of divalent and trivalent cations by pillared clays.

M. L. Schlegel, CEA de Saclay
 Alain Manceau, Université Joseph Fourier and CNRS, Grenoble

Scientific background and interest of the experiment

The design of safe repositories for toxic and radioactive waste requires the setup of geochemical and engineering barriers that would efficiently confine pollutants. Montmorillonites exchanged with Al cations and Al₁₃ polymers have been considered as possible candidates for such barriers [1, 2], because the intercalation of Al compounds increases their retention capacity [3, 4]. However, so far little was known on the molecular aspects of these retention reactions. In principle, all sorption reactions observed for pure smectite clays, that is, cation exchange on permanent charge sites located on smectite basal planes, and pH-dependent sorption on the edges of clay platelets, occur as well: metal cations may adsorb on the interlayer pillars, and they may react with Al or Si released by the dissolution of interlayer polymers, or smectite clays, to form mixed precipitates (Fig. 1). The goal of our experiment was to identify the actual molecular mechanism of cation retention on these Al-clay phases by polarized extended X-ray absorption fine structure (P-EXAFS) spectroscopy. The angular information collected by using this technique was deemed necessary to discriminate between several sorption mechanisms resulting all in Zn binding to 'light' (Al, Si) atoms at comparable distances, but with distinct orientations.

Scientific and technical outcome

We successfully recorded polarized and powder EXAFS spectra on several self-supporting films of Zn-sorbed, Al-exchanged montmorillonite (Al-mont) reated under distinct conditions of pH (6, 7), sorbate to sorbent ration (25 to 100 μM Zn g⁻¹ Al-mont), and reaction time (24 h to 64 days). Figure 2a gives an example of the strong angular dependence observed for the EXAFS spectra collected on self-supporting films of Zn sorbed on Al-montmorillonite. This dependence demonstrates a structural association between Zn and the montmorillonite platelets. The Fourier Transforms (FTs) of these spectra display several peaks indicating the presence of several atomic shells surrounding sorbed Zn (Figure 2b). Of special importance is the peak observed at a distance (uncorrected for phase shift) of ~2.6 Å, corresponding to the contribution of nearest cationic shells. The maxima of the peak amplitude and imaginary part coincide in position, showing that this peak predominantly results from the contribution of 'light' (Al, Si) cations [5, 6]. Furthermore, the amplitude of this EXAFS contribution decreases with increasing angle α between the electric field vector and the montmorillonite self-supporting film. This angular dependence is typical for backscattering shells oriented along the plane of the montmorillonite particles [7, 8], and suggests that Zn was surrounded by in-plane Al at ~3 Å. These results were interpreted by assuming that Zn sits in the vacant octahedral sites of gibbsite-like (Al(OH)₃) sheets parallel to the basal plane of montmorillonite platelets. We are now in the process of fitting these data to support these qualitative assessments.

Michel Schlegel (Juin 2005) X-ray absorption characterization of the sorption mechanism of divalent and trivalent cations by pillared clays.

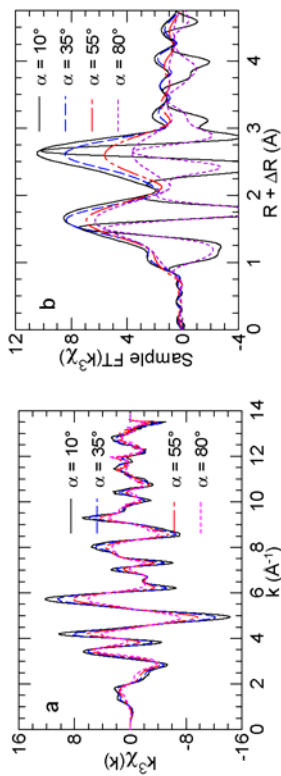


Figure 2. Angular dependence of the polarized EXAFS spectra (a) and Fourier transforms (FT) (b) with the angle α between the electric field vector of the X-ray beam and the plane of the self-supporting film of Zn-sorbed Al-mont. Imaginary parts of the FTs are given for α = 10° and 80° only. Note the strong decrease in amplitude of all FT peaks with increasing α.

Future expectations

The expectations resulting from the success of our experiment are threefold.*

- The data collected on about 9 samples with varying preparation conditions should allow us to write a publication on the mechanism of Zn retention and immobilization by Al-modified montmorillonite.
- These results will also allow to critically discuss the choice of materials for the setup of engineering barriers for disposal of nuclear and chemical waste. Specifically, the choice of the material will rely on the specific role of Al and Al₁₃ polymers on the retention of clay minerals. The impact of reaction time on the Zn environment will also be discussed, specifically for the Al₁₃-exchanged montmorillonite, for which a great disparity between the short-term and long-term Zn environments was observed.

- Finally, the EXAFS and polarized EXAFS spectra recorded in this study will be implemented in general databases used for the geochemical speciation of Zn in heterogeneous environments, such as landfills, soils, and sediments. This information in turn will help to trace the possible mechanism of element retention by natural solids in the field, from our knowledge of the preparation conditions of laboratory samples.



Figure 3. Proposed crystallochemical environment for Zn uptake on Al-mont, as inferred from EXAFS results.

Bibliography

- [1] B. Lothenbach, G. Furrer, et al. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2945-2952 (1999).
- [2] B. Lothenbach, G. Furrer, et al. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1452-1462 (1997).
- [3] A. Manceau, M.A. Marcus, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2467-2483 (2004).
- [4] A.C. Schemost, R. Kretzschmar, et al. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5021-5028 (2002).
- [5] A. Manceau, D. Chateigner, et al. *Phys. Chem. Minerals* **25**, 347-365 (1998).
- [6] M.L. Schlegel, A. Manceau, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press (2001).
- [7] M.L. Schlegel and A. Manceau. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press (2006).
- [8] M.L. Schlegel, A. Manceau, et al. *Am. J. Sci.* **301**, 798-830 (2001).

SRXRF and XAS spectroscopy for detection of contaminants in fruits

Experiment number: ME1301	Date of experiment: 21-sep-05 to 27-sep-05
Beam line: BM30B	Shift: 18
Local Contact: Vivian NASSIF	
Names and affectations of applicants: Duvauchelle Philippe Camarillo Dante Kaftandjian Valérie Brat Pierre Peix Gilles	INSA Lyon – Labo CNDRI INSA Lyon – Labo CNDRI INSA Lyon – Labo CNDRI CIRAD Montpellier INSA Lyon – Labo CNDRI

Purpose.

The purpose of this experiment was to characterize the chemical environment of lead by means of EXAFS/XANES techniques. On another hand, the detection of trace elements present in the different prepared samples by XRF (X-Ray fluorescence) was also carried out.

The samples.

Two kinds of samples were prepared: *Phaseolus vulgaris* naturally doped and *pineapple juice* diluted with an aqueous lead solution.

The samples of *Phaseolus vulgaris* were prepared in the CNDRI laboratory, according to the methodology of [Sarret G. et al, 2001]. In our case, we contaminated the plants with nutritive solutions with 37,5, 75 and 125 µmol l⁻¹ of lead like Pb(NO₃)₂·EDTA. After growth, the samples were dried in cool, grinded and compressed in form of a tablet (13 mm of diameter and 2 mm of thickness).

The pineapple juice samples were obtained by pressing either pulp, skin or heart of the fruit. In order to be able to visualize the capacities of detection, we chose 7 lead concentrations in the pineapple juice (using a Pb(NO₃)₂ doping solution) and a control sample. The selected concentrations were 1000, 100, 10, 5, 1, 0.1 and 0.05 mg.kg⁻¹. The samples were remained in freezing state until the experiment and quartz capillaries were used for the measurement.

The setup.

The XRF experiment was performed using a monochromatic beam set at 14 keV. We used a 30 multi-elements Germanium detector to collect fluorescence photons. The position of detector was set at 90° and the counting time at 600 s. Depending on the experiment, the detector was moved forwards or backwards or filtered by aluminium foil to avoid the detector saturation.

The X-Ray Absorption Spectrometry experiment was performed using the same experimental device, i.e. using the "fluorescence mode". Each spectrum was obtained for energies varying in the range from 12,8 to 13,8 keV. The fluorescence signal was recorded counting 2 s in the zone before element absorption, 5 s in XANES zone and up to 10 s in the EXAFS zone.

The experiment.

41 XRF measurements were performed and 122 EXAFS/XANES spectra acquisitions.

The XRF experiments are used to study the relative quantity of the different elements present in the sample. The figure 1 shows a example of spectra obtained with pineapple juice samples with and without doping with Pb. The reference doping solution is also shown for comparison. Apart from Pb, other elements such as Fe (6.4 keV), Ni (7.48 keV), and Zn (8.6 keV) are detected. The spectra are normalised for incident intensity of the beam, and the spectrum of the capillary alone was subtracted.

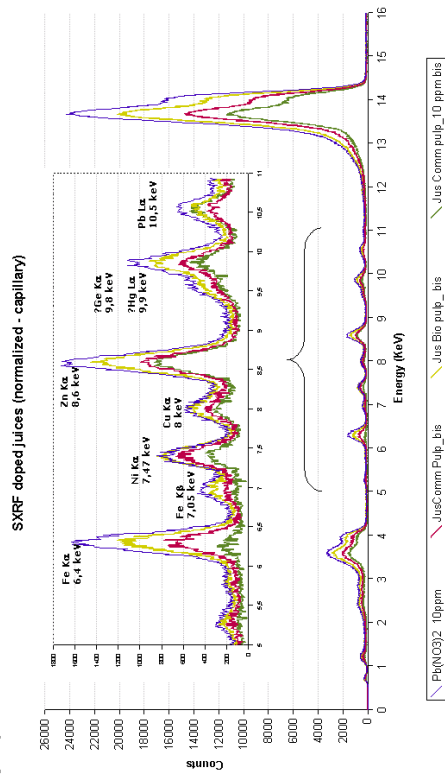


Figure 1: Normalized spectrum obtained for two different pineapple juices. "Jus Comm pulp_10ppm" means juice doped with 10ppm of lead as Pb(NO₃)₂.

On the other hand, reference chemical measurements have been carried out, and are shown in the table below. The amount of Pb measured in the doped sample show that the doping procedure is not perfect. It was identified to be a precipitation problem of Pb.

No	Labo	Identification	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
05-06161	1	JUS ANANAS BIO NON DOPE	0,3	1,8	0,7	0,22	0,03
05-06162	2	JUS ANANAS TRAD NON DOPE	0,6	2,2	1,2	0,06	0,04
05-06163	3	JUS ANANAS TRAD DOPE 10 ppm	0,5	1,7	1,0	0,03	4,04

The complete quantitative analysis was not carried out for all the samples, as the geometrical conditions were sometimes modified to avoid saturation. Another problem was the capillary, whose spectrum contains some of the elements present in the samples. Although the capillary spectrum was subtracted, it is expected that changes from one capillary to another could mask the real quantity of an element in the sample.

The only conclusion is that the Pb peak was detected in the 10ppm-doped juice, although the calibration is not accurate enough to relate the peak intensity on the XRF spectrum to the exact value (measured to be about 5 ppm).

Concerning the XANES/EXAFS spectroscopy, the spectra presented on figure 2a) and 2b) have been obtained on *Phaseolus vulgaris* samples. The first interesting result is that the chemical environment of the lead contained inside the doped plants is different from the $Pb(NO_3)_2$ reference solution, and from Pb^{2+} and Pb -metallic standards. On another hand, on the EXAFS graph, the peak positions obtained by [Sarret 2001] for Pb -EDTA are reported on the x axis. The values obtained for the plant samples are slightly different, as shown also by [Sarret2001]. The Pb -EDTA is known to be the first complex to appear from the mother solution ($Pb(NO_3)_2$ -EDTA), but the values indicate that the speciation changes in the plant itself. Spectra coming from different regions of the plant (root, leaf or stem) only present slight variations.

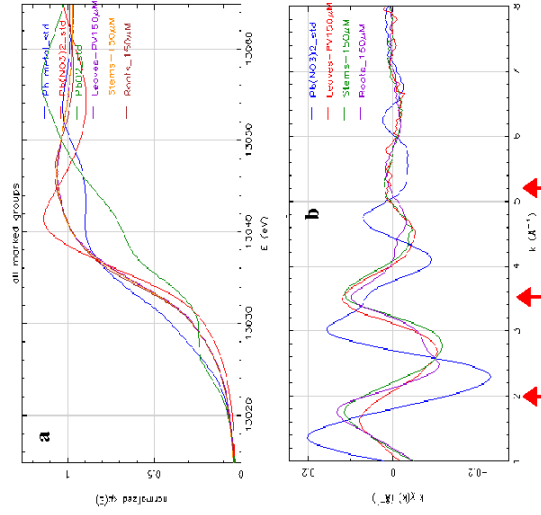


Figure 2: Spectra a) XANES et b) EXAFS obtained on *Phaseolus vulgaris* samples. On the x axis, the arrows indicate the k values reported by [Sarret2001] for Pb -EDTA.

Conclusions.

The characteristics of the beamline allowed to detect concentrations down to 10 mg l^{-1} in pineapple juice (detection without vacuum), however uncertainties due to the capillaries prevent from a quantitative analysis of the results.

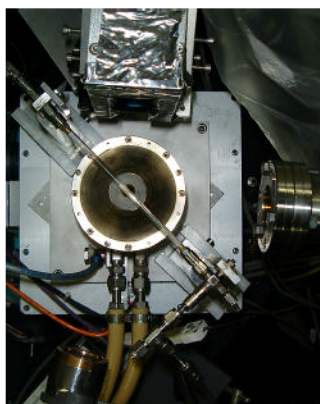
More lead organic standards samples are necessary to determine the exact chemical speciation of Pb in the samples of *Phaseolus vulgaris* and therefore, the simulation is not possible. These experiments show the feasibility of XRF, EXAFS and XANES for the study of transport and absorption of trace elements in plants.

References

[Sarret2001] SARRET G., VANGRONSVELD J.; MANCEAU A. et al. 2001, "Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA". Environ. Sci. Technol. 35,2854-2859.

Christophe Geantet (Décembre 2005) State of Pt nanoparticles during activation and in-situ dry reforming

The reactor is a capillary quartz tube containing the catalyst between two quartz wool plugs. Heat is produced by hot air from below the reactor as illustrated here (ESRF device). XAS spectra were recorded in fluorescence mode. The thickness of the capillary tube (2 mm), the seals with the epoxy glue, the pressure drop generated many troubles during the experiments. As compared to previous experiments performed at lower temperature (400°C) with the same kind of catalysts, the poor quality of the data can be attributed to the reactor and cell used.



Support effect in the dry reforming reaction is very important. It is assumed that basic supports stabilizes the catalysts by preventing coking. In our experiments, Pt on alumina catalyst was used and the in-situ analysis demonstrates, as reported in the literature, that a strong deactivation occurs as illustrated on Figure 1.

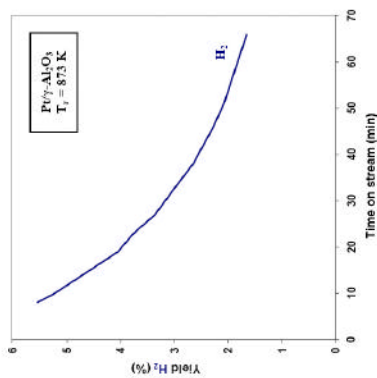


Figure 1. In situ deactivation of Pt/Al₂O₃ catalyst during dry reforming at 700°C.

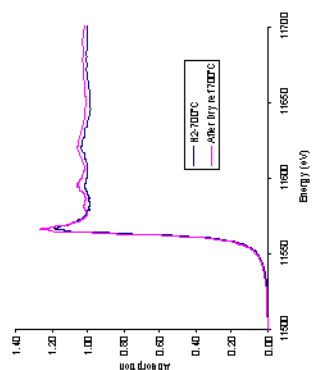



Figure 2. XANES spectra obtained at 700°C after reduction and after dry reforming reaction at 700°C.

The analysis of the XANES demonstrates that deactivation is not only due to carbon deposit but also to the sintering of Pt particles revealed by a small contribution just after the edge.

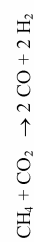
The EXAFS data obtained were of poor quality and troubles due to the capillary tubes does not allows us to get more conclusions.



 Beamline:	Experiment title: State of Pt nanoparticles during activation and in-situ dry reforming	Experiment number: CH2123
Date of experiment: from: 25/11/05 to: 29/11/05	Date of report:	
Shifts: Dr. Vivian NASSIF	Local contact(s): Dr. Vivian NASSIF	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Dr. Christophe GEANTET*, Dr. Pavel AFANASIEV*, PhD student Nabih NAHAS* Institut de Recherches sur la Catalyse – CNRS Villeurbanne Dr. Olga SAFONOVA* ESRF		

Report:

The objective of this experiment was the *in situ* study of the reactivity of noble metal nanoparticles supported on zirconia in the so called dry reforming reaction:



The reaction is performed at atmospheric pressure in the temperature range 700-800°C. The composition of the exhaust gases was checked with a Mass Spectrometer VG ProLab Thermo. This allows us to control on line the production of both CO and H₂ during the reaction and to evaluate the conversion of the reactants. The solid catalysis were composed of a small amount of Pt (from 0.1 up to 1 wt%) deposited on alumina, titania, zirconia or doped zirconia (with ceria or yttria). The platinum particles are highly dispersed at the surface of a refractory oxide.

Experiment title: Study of the site-specific activation of As as an acceptor in HgCdTe		Experiment number: 30.02.704
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 09/02/2006 to: 14/02/2006	Date of report: 09/10/2006
Shifts: 12	Local contact(s): Vivian NASSIF	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

XAVIER BIIQUARD*, CEA-Grenoble – DRFMC/SP2M/NRS
 PHILIPPE BALLEI, CEA-Grenoble – LETI/LIR
 Sébastien PLISSARD, CEA-Grenoble – LETI/LIR

Experiment

The experiment was very difficult to conduct. First of all, the Ge substrate fluorescence completely blackout the As fluorescence so that we had to rip off the As:HgCdTe layer from all our samples before measurements. The very small amount of powder obtained made it very difficult to find any As signal. The As signal-to-noise ratio obtained was small despite all precautions we took: fluorescence detector as close as possible, lead or aluminum nose to avoid diffusion signal, use of Ge and/or Hf 3µ and 6µ filters. Therefore, we were not able to record any reasonably good spectra for any of the fully qualified samples where As concentration is below $1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. As a consequence, we had to grow in urgency some fall-back samples, where As was incorporated at a much higher level ($> 10^{18} \text{cm}^{-3}$) on a Ge-free ZCT substrate using a brand new As plasma cell. The signal-to-noise ratio was then very good and we were able to fully determine chemical environment of As.

Results

Figure 1 compares $k_X(k)$ EXAFS oscillations for sample A and B while Figure 2 compares $k_X(R)$. As can be seen on Figures 1&2, there is a major effect of thermal annealing on EXAFS oscillations. Figure 2 shows this is associated to the dominant contribution (first double peak between $R \in [1.4-2.8\text{Å}]$) becoming single and a second peak around $R=3.4\text{Å}$ appearing: annealing leads to complete change in As chemical environment as well as a better ordering around Arsenic. As first peak between $R \in [1.4-2.8\text{Å}]$ is double, Arsenic (in not-annealed sample) has two different environments: EXAFS oscillations are made of the 2 same contributions but with different amplitude: the low-k contribution (k value below vertical bar) is more intense for sample B than sample A and vice-versa for the high-k contribution.

EXAFS analysis was conducted on the Fourier back-transformed oscillations $\text{Re}[k(q)]$

taking into account only the dominant R contribution and fit adjustments values are given in Table 1. As a consequence of the reduced available k-range, we had to limit the number of adjustment parameters for the 2 contributions of not-annealed sample. We choose to have a single energy offset E and a single Debye-Waller σ^2 parameter for both contributions. Also, it was not possible to have a sufficiently correct fit for the peak at $R=3.4\text{Å}$ for annealed A&B. Figure 3 shows comparison between experiment and fit, agreement between experiment and fit being excellent.

For each adjustment, a small and rather constant energy shift $E(eV) \# 4eV$ was found, consistent with neutral As. EXAFS analysis clearly identifies the 2 contributions: a first one comes from Te being at 2.65Å giving rise to the low-k contribution while the second one from As being at 2.46Å and giving rise to the high-k contribution. As expected, amplitude of the Te contribution is larger for sample B than for sample A.

The first contribution indicates that As has incorporated inside HgCdTe in a mercury site, which is precisely one the expected results of this experiment. In the case of a single contribution, As should have 4 Te as first neighbors. Therefore, mercury substitution only concerns $1/5^{\text{th}}$ of Arsenic in sample A and $1/3^{\text{th}}$ in sample B. As (Hg,Cd)-Te distance in HgCdTe is 2.78Å, this substitution occurs with a 1% contraction of bond length. To demonstrate more clearly the substitutional nature of As on mercury site, applicants have tried to find a second shell to As made only of 12 (Hg_{0.7},Cd_{0.3}) neighbors around 4.55Å, but the much more intense second contribution prevented us to succeed. This second contribution is made of As as first neighbors, indicating that most incorporated As are linked to another As. This may be the answering the long pending question of the nature of electrically inactive As.

Once annealed, only Arsenic neighbors are visible, in large number with an average distance of 2.5Å indicating the formation of sub-cluster of Arsenic inside HgCdTe. Also, Debye-Waller σ^2 parameter increases from $3 \cdot 10^{-3}\text{Å}^2$ to more than $7 \cdot 10^{-3}\text{Å}^2$, indicating the formation of an amorphous As sub-cluster: we were not able to show that the As activation process corresponds to As moving from mercury to tellurium site.

These results will be presented during the international conference on II-VI compounds.

Conclusion and prospects

Conducted experiments were able to show that part of As probably incorporates in mercury site and that electrically inactive As may be characterized by As having As as first neighbor. As successful recording of good quality spectra required As concentration above 10^{16}cm^{-3} , annealed sample where only made of As sub-cluster so that we were not able to show that the As activation process corresponds to As moving from mercury to tellurium site. Therefore, we believe that EXAFS is really the tool of choice to study the site-specific activation of As but we have to conduct this experiment using lower doped sample. To make it successful, we are now able to grow much thicker and larger sample on ZCT substrate allowing grazing incidence measurement and with the help of more flux using 200mA mode, we believe EXAFS recording of good quality spectra will be possible.

R range of back-transform	Nature	Number	Distance (Å)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	E (eV)
Before annealing					
Sample A					
First contribution	Tellurium	0.85 ± 0.2	2.65 ± 0.05	3.0 ± 2	4.7 ± 1.3
Second contribution	Arsenic	2.0 ± 0.5	2.46 ± 0.02	same	same
Sample B					
First contribution	Tellurium	1.3 ± 0.1	2.63 ± 0.01	3.2 ± 0.5	3.2 ± 0.3
Second contribution	Arsenic	1.6 ± 0.1	2.46 ± 0.01	Same	Same
After annealing, k=4.4					
Sample A					
	Arsenic	4.6 ± 1.5	2.49 ± 0.06	7.4 ± 3.4	4.9 ± 3.8
Sample B					
	Arsenic	7.2 ± 2.6	2.52 ± 0.07	10.3 ± 3.9	5.7 ± 4.2

Table 1: Adjustments values for data fit of As:HgCdTe samples A and B. S_r^2 was fixed to 0.8.

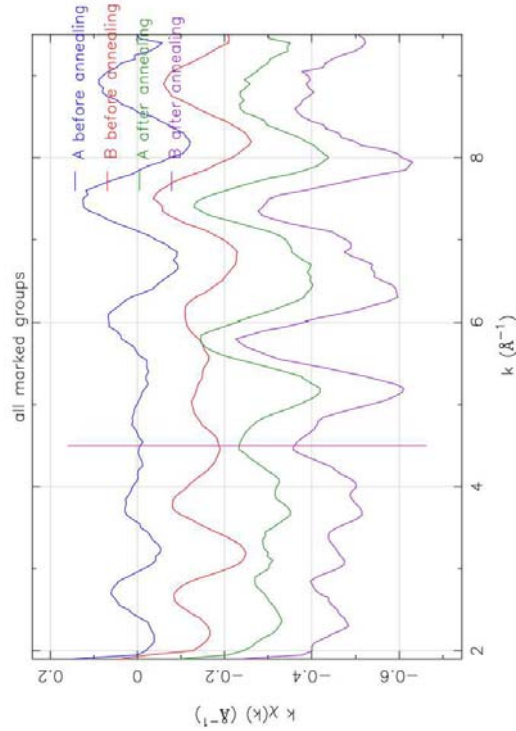


Figure 1: Comparison between EXAFS oscillations $k\chi(k)$ for samples A and B before and after annealing. Curves have been displaced vertically by 0.15 vertically for clarity. The vertical bar at $k=4.5$ shows the limit between low-k and high-k contributions

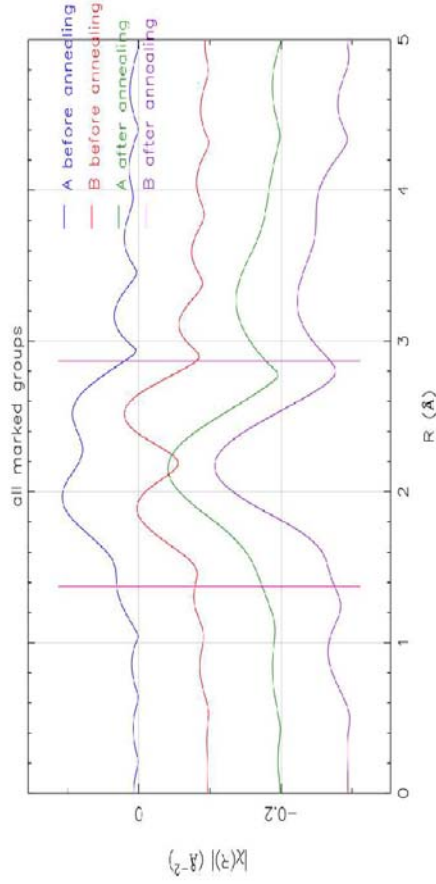


Figure 2: Comparison between EXAFS oscillations $|\chi(R)|$ for samples A and B before and after annealing. Curves have been displaced vertically by 0.1 for clarity. The vertical bars shows the R range taken into account for data fitting. $|\chi(R)|$ is not phase-corrected

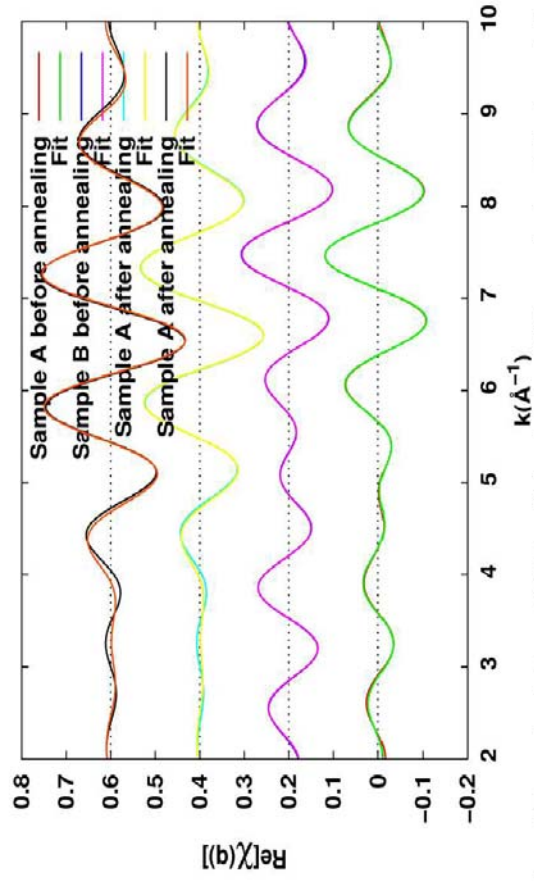


Figure 3: Comparison between EXAFS oscillations $|\chi(q)|$ and fit for samples A and B before and after annealing. Curves have been displaced vertically by 0.2 for clarity.

En 2006 nous avons poursuivi notre programme de recherche à long terme sur l'inventaire cristallochimique des éléments traces (ETs) dans les formations superficielles en l'élargissant aux oxydes de fer et de manganèse formés en milieu continental au contact avec des eaux de surface (précipités Fe-Mn à la surface de grains de quartz) et lacustres (encroûtements Fe-Mn du lac Baïkal), et en milieu marin (nodules océaniques).

Nous avons montré que le nickel était soit substitué aux atomes de manganèse dans le feuillet de birnessite, soit adsorbé dans l'espace interfoliaire à l'aplomb des lacunes Mn. Le pourcentage de Ni dans chacun des sites dépend du pH, et donc ce fractionnement cristallochimique est un marqueur du milieu de formation. Le zinc est systématiquement adsorbé à l'aplomb des lacunes de manganèse, mais sa coordination est tétraédrique à basse concentration (complexe de haute énergie) et octaédrique à haute concentration (complexe de basse énergie). Le plomb, dont la taille est très supérieure à celles du nickel et du zinc, est adsorbé en partie en bordure des feuillettes de manganèse et pour une autre partie à l'aplomb des lacunes. Son fractionnement entre les deux sites dépend du taux de recouvrement (rapport Pb/Mn): à basse concentration les atomes de plomb sont fixés préférentiellement sur les sites de bordure puis à concentration croissante sur les sites interfoliaires. Enfin, l'arsenic, qui est sélectivement associé aux oxydes de fer dans le milieu naturel, forme un complexe bidentate avec les octaèdres de fer. Nous avons, pour la première fois, simulé le spectre EXAFS de cette entité chimique en considérant l'ensemble des chemins de diffusion multiples du complexe $AsO_3-Fe(O,OH)_6$, et ainsi déterminé les parcours les plus probables.

La cristallochimie du cérium et du barium a été également étudiée dans les mêmes échantillons, mais uniquement à l'ALS car les seuils d'excitation ($L_{2,3}$) sont situés à basse énergie, et donc moins facilement accessibles sur FAME.

Ces résultats ont été consignés dans trois articles et présentés dans plusieurs congrès.

Production scientifique 2006-2007 sur ce thème de recherche

- Manceau A., Lanson M., Geoffroy N.: Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, sous presse.
- Manceau A., Kersten M., Marcus M.A., Geoffroy N., Gramma L.: Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Environmental Science and Technology*, soumis.
- Takahashi Y., Manceau A., Marcus M.A., Usui, A.: Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.

Communications sur ce thème de recherche

Conférences plénières:

- 2006** Manceau A.: Probing the structural chemistry of environmental nanoparticles with micrometer-sized X-ray beams. *Winter Meeting of the Mineralogical Society of Great Britain*, January 5-6, Bath, UK.

Conférences invitées:

- 2006** Manceau A., Lanson B.: Natural nanocrystalline birnessites. *Physical Chemistry of Soil & Aquifer Systems: A Symposium in Honor of Garrison Sposito*. American Chemical Society, Sept. 10-14, San Francisco.

Manceau A., Lanson B., Marcus M.A.: Probing the defect structure of natural nanoparticles using micrometer-scale X-ray fluorescence, diffraction and absorption techniques. *15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS3)*, July 9-14, Stanford, USA.

Manceau A., Lanson B., Marcus M.A.: Probing the defect structure and chemistry of environmental nanoparticles with micrometer-sized X-ray beams. *Fifth International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Advanced Photon Source (APS)*, July 30 - August 2, Argonne National Laboratory, Chicago, USA.

Communication orale:

- 2006** Manceau A., Lanson B.: Defect structure and trace element partitioning and incorporation in natural Fe and Mn oxide nanoparticles from quartz coatings. *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*, June 3-7, Oléron Island, France.

Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction

Alain Manceau, Martine Lanson, Nicolas Geoffroy

ABSTRACT

The mineralogy of natural ferromanganese coatings on quartz grains and the crystal chemistry of associated trace elements Ni, Zn, Ba and As were characterized by X-ray microfluorescence, X-ray diffraction, and EXAFS spectroscopy. Fe is speciated as ferrihydrite and Mn as vernadite. The two oxides form alternating Fe-rich and Mn-rich layers that are irregularly distributed and not always continuous. Unlike naturally abundant Fe-vernadite, in which Fe and Mn are mixed at the nanoscale, the ferrihydrite and vernadite are physically segregated and the trace elements clearly partitioned at the microscopic scale. Vernadite consists of two populations of interstratified one-water layer (7 Å phyllosomanganate) and two-water layer (10 Å phyllosomanganate) crystallites. In one population, 7 Å layers dominate, and in the other 10 Å layers dominate. The three trace metals Ni, Zn, Ba are associated with vernadite and the metalloid As with ferrihydrite. In vernadite, nickel is both substituted isomorphically for Mn in the manganese layer and sorbed at vacant Mn layer sites in the interlayer. The partitioning of Ni is pH-dependent, with a strong preference for the first site at circumneutral pH and for the second at acidic pH. Thus, the site occupancy of Ni in vernadite may be an indicator of marine vs. continental origin, and in the latter, of the acidity of streams, lakes, or soil pore waters in which the vernadite formed. Zinc is sorbed only in the interlayer at vacant Mn layer sites. It is fully tetrahedral at a Zn/Mn molar ratio of 0.0138, and partly octahedral at a Zn/Mn ratio of 0.1036 consistent with experimental studies showing that the $^{55}Zn/^{65}Zn$ ratio increases with Zn loading. Barium is sorbed in a slightly offset position above empty tetrahedral cavities in the interlayer. Arsenic tetrahedra are retained at the ferrihydrite surface by a bidentate-binuclear attachment to two adjacent iron octahedra, as commonly observed. Trace elements in ferromanganese precipitates are partitioned at a few, well-defined, crystallographic sites that have some elemental specificity, and thus selectivity. The relative diversity of sorption sites contrasts with the simplicity of the layer structure of vernadite, in which charge deficit arises only from Mn^{4+} vacancies (i.e., no Mn^{2+} for Mn^{4+} substitution). Therefore, sorption mechanisms primarily depend on physical and chemical properties of the sorbate and competition with other ions in solution, such as protons at low pH for Ni sorption.

Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides

Takahashi Y., Manceau A., Marcus M.A., Usui, A.

ABSTRACT

The oxidation state and mineral phase association of Co, Ce and Pb in hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal marine ferromanganese oxides were characterized by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy and chemical extraction. Cobalt is trivalent and associated exclusively with the Mn oxide component (vernadite). Cerium is tetravalent in all genetic-type oxides (detection limit for Ce(III) ~ 5 at. %), including Fe-rich areas (ferrihydrite) of hydrogenetic oxides, and is associated primarily with vernadite. Thus, the extent of a Ce anomaly does not result from variations in redox conditions, but appears to be kinetically controlled, decreasing when the growth rate increases from hydrogenetic to diagenetic to hydrothermal oxides. Lead is divalent and associated with Mn and Fe oxides in variable proportions. According to EXAFS data, Pb is mostly sorbed on edge sites at chain terminations in Fe oxide and at layer edges in Mn oxide (ES complex), and also on interlayer vacancy sites in Mn oxide (UCS complex). Selective dissolution, spectroscopic data, and electrochemical considerations suggest that the geochemical partitioning in the Mn oxide component decreases from Co to Ce to Pb, and depends on their oxidative scavenging by Mn and Fe oxides.

Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal

Manceau A., Kersten M., Marcus M.A., Geoffroy N., Gramina L.

ABSTRACT

The partitioning and incorporation mechanism of Ni and Ba in a ferromanganese nodule from Lake Baikal were characterized by X-ray microfluorescence, microdiffraction, and absorption spectroscopy. Fe is speciated as goethite, and Mn as romanechite (psilomelane) and non-collapsible 10 Å vernadite (buserite) with minor 7 Å vernadite (turbostratic birnessite). Barium is in association with romanechite and Ni with vernadite in distinct and irregularly distributed layers, which are separated by a goethite matrix. The binary Mn oxide banding pattern is interpreted by a two-mode accretionary model, in which the variation in Ba flux induced by hydrothermal water pulses determines whether a tectomanganate (romanechite) or phylloferrite (vernadite) is formed during the ferromanganese nodule accretion. Nickel is predominantly substituted isomorphically for Mn in the manganese layer, and is not sorbed at vacant Mn layer sites in the interlayer, in agreement with the circumneutral pH of the lake water.

Perrine Chaurand (Mars 2006) Environmental impact of Steel slag used as agregate in road construction: evolution of the crystallographic sites of vanadium during leaching

Unfortunately, the strong differences between the micro-XANES spectra of the unaltered and the altered zones are difficult to attribute accurately to the oxidation state. We were only able to identify the trend (i.e. oxidation of V during leaching) but it was difficult from our micro-XANES results to determine the mechanisms of V oxidation. Unlike chromium for which the 3+ oxidation state is associated to the octahedral symmetry and the 6+ to a tetrahedral environment, the relation between the symmetry and the oxidation state of vanadium is not so trivial. Therefore modifications of the pre-edge intensity and position as well as the edge structures do not lead to a calibration curve related to the oxidation state and symmetry of vanadium and as it is possible in the case of Cr or Fe.

To overcome the difficulty to accurately interpret the XANES spectra evolution as well as to identify the V fixation sites EXAFS at the V K-edge on the FAME beam-line (BM-30b) were necessary. The review of Shindler et al. [9] and results of Shobu et al. [12] indicate that the V-O interatomic distances are more efficient to distinguish the various vanadium oxidation states and coordination environment.

Experiment

The experiment was conducted on BM-30b beamline 'FAME' in march 2006. The samples were analyzed in the fluorescence mode due to the very low concentration of V (~700 ppm). Unfortunately the sample was also rich in titanium (8400 ppm). Therefore the Kbeta fluorescent line of Ti was superimposed with the Kalpha fluorescent line of V. The energy resolution of the very sensitive Ge 30 elements EDX fluorescent detector was not enough to separate both lines. To decrease at maximum the titanium fluorescence and increase the V/Ti fluorescence intensity ratio, aluminum foils were used as filters. The consequence was to decrease the influence of the titanium but also to decrease the number of counts on the detector. Therefore the acquisition time was between 6 to 10 hours for each sample III. Even with such main physical limitation we were able to obtain XANES spectra with good signal/noise ratio. For the EXAFS part an other problem occurred: the presence of the Ba LII edge (figure 1). The concentration of Ba is in a 200-300 ppm range.

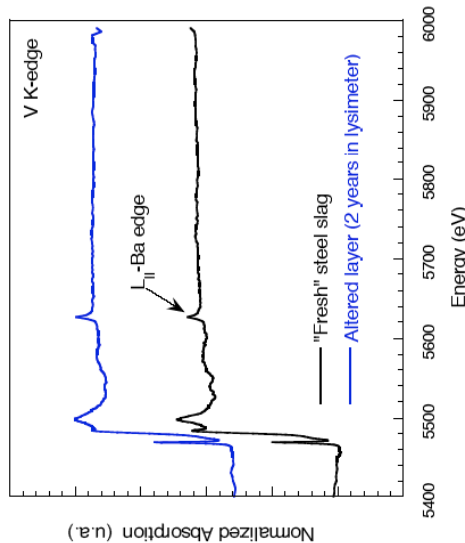



Figure 1 : absorption spectra of non-altered and altered steel slag

 <p>Experiment title: Environmental impact of Steel slag used as agregate in road construction: evolution of the crystallographic sites of vanadium during leaching</p>	<p>Experiment number: EC-57</p>
<p>Date of experiment: from: 04 March 2006 to 13 March 2006</p>	<p>Date of report: 17/06/06</p>
<p>Local contact(s): Dr. Jean-Louis HAZEMANN (e-mail: jean-louis.hazemann@grenoble.cnrs.fr)</p>	<p>Received at ESRF:</p>
<p>Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): CHAURAND Perrine*, ROSE Jérôme*, BOTTERO Jean-Yves*, DOMAS Jérémie, LEVARD Clément*, MASION Armand*</p>	
<p>1. Géosciences de l'environnement – CEREGE UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Europe Méditerranéenne de l'Arbois BP 80 13545 Aix en Provence Cedex 04, France. 2. INERIS - Agence Méditerranéenne, Direction des Risques Chroniques, Unité Déchets et Sites Pollués, Domaine du Petit Arbois - BP 33.F-13545 Aix-en-Provence Cedex 04 / 06 11 24 01 07 /</p>	
<p>Report: Aim of the project Steel making operations are specifically concerned by the reinforcement of environmental legislations that require minimizing waste disposal due to the generation of a huge quantity of by-products (12 million tons generated annually in Europe). Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag is a residue from the basic oxygen converter, where the pig iron is converted into steel by injecting pure oxygen. A significant portion of the slag is used in road construction (e.g. asphaltic or unbound layer) due to its very good physical properties. But the environmental impacts of BOF slag must be taken into account. Indeed, potential toxic elements are present as traces like Cr (2600 ppm), V (690 ppm) and Ba (225 ppm), and can be released. Our recent results, based on leaching test, indicate that vanadium represent the most potential toxic elements: the total release fraction (TRF) of vanadium exceeds 3% (after leaching test conducted at pH=5 during 7 days).</p>	
<p>The aim of the experiment was to determine the mechanisms of vanadium release and vanadium speciation evolution in the matrix (evolution of the redox state and speciation).</p>	
<p>Previous results: Prior to FAME experiment, we had coupled successfully various laboratory and synchrotron spatially resolved techniques (cryogenic SEM coupled to EDX mapping, lab-micro-XRF (Horiba XGT-5000) and synchrotron micro-XRF/XANES on the ID21 beam-line). Micro-XRF indicated that vanadium is associated to calcium ferrite in the non-altered zone. But most interestingly, micro-XANES results (report ME 1095) (Chaurand et al. 2006a, 2006b) indicated that the vanadium initially present under 3+ and 4+ oxidation states was oxidized to the 5+ form i.e. the most toxic oxidation state in the most altered zone.ADDINADDIN</p>	

Therefore L fluorescent lines of Ba were also detected. We tried to modify the energy range of the filter of the detector to decrease at maximum the Ba LII edge but it was impossible to remove it.

This point reveal, if necessary the very high sensitivity of the FAME beamline to diluted elements: even by trying to decrease the influence of Ba (200 ppm) it was impossible to remove totally the presence of the edge!!!

The presence of Ba lead to a major difficulty in the EXAFS data treatment. We tried to 'mathematically' removed the LII edge using Lorentzian peak to decompose the spectra, but the peak was too high to be perfectly removed during the fit.

The Ba LII edge appeared on the EXAFS spectra as a high frequency signal. From the Fourier transform it seemed that it did not really affect the low frequency corresponding to the V-O atomic shell (figure 2). Therefore we tried to fit the first atomic shell of V.

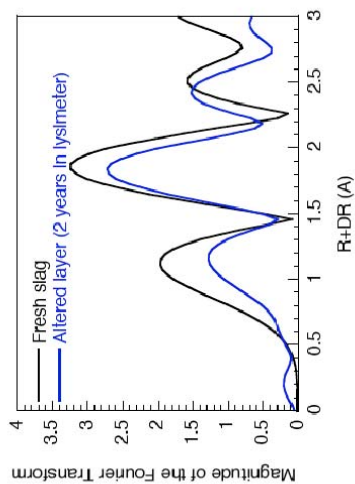


Figure 2: Fourier transform of EXAFS spectra of non-altered and altered steel slag

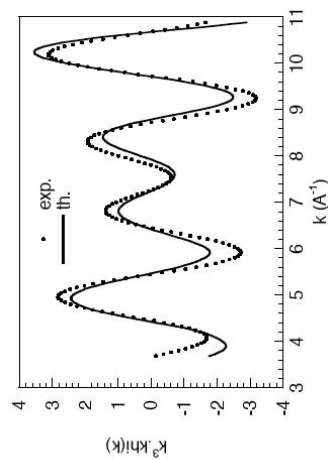


Figure 3 : experimental and calculated partial EXAFS curve corresponding to the first coordination sphere of V in the slag.

For all spectra two V-O interatomic distances were necessary to fit the experimental spectra. The V-O distances $1.78 \text{ \AA} \pm 0.05$ and $1.98 \text{ \AA} \pm 0.05$ revealed the presence of V³⁺ and V⁵⁺ oxidation state. The main difference between altered and non-altered slag was the increase of the V⁵⁺ contribution (i.e. increase of the 1.98 Å V-O contribution) in the spectra.

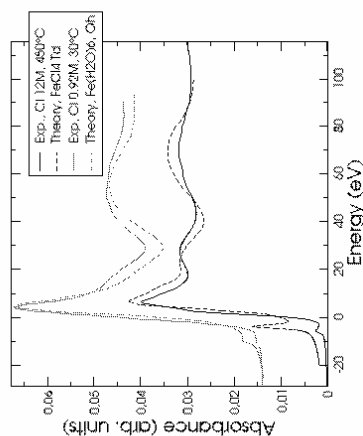
Chaurand P., Rose J., Dumas J., Bottero J.Y., 2006a, J. of Hazardous Materials (in press).
 Chaurand P., Rose J., Dumas J., Bottero J.Y., 2006b, J. Geol. Exp., 88, 10-14
 Schneider M., Hawthorne F.C., Baur W.H., 2000, Chem. Mater., 12, 1248-1259.
 Shobu T., Noda Y., Niromiya E., Sawa H., Nagamatsu S., Fujikawa T., Ueda Y., Isobe M., Ikeda N., Uruga T., 2001, J. Synchrotron Rad., 8, 746-748.

Denis Testemale (Mai 2006) X-ray Absorption spectroscopy study of ferrous chloride complexes in hydrothermal solutions.

temperatures (ambient and 450°C) for each concentration investigated. As can be seen in Figure 1, the ab initio calculations developed before the experiment, based on the results of experiment HS2628, are in good agreement with the experimental spectra.

- XANES spectra collected systematically with increasing chloride concentration can also be used in an original way to derive thermodynamic properties of the iron-chloride complexes [1]: based on Principal Component Analysis of the XANES spectra obtained at different temperature and concentration conditions, the formation constant and the speciation of each complex (either Fe^{2+} , FeCl^+ , FeCl_2 , FeCl_3 , or FeCl_4^{2-}) can be derived. Preliminary work indicates that this technique is well suited for following the octahedral to tetrahedral transition between $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ and FeCl_4^{2-} , but is not sensitive enough to provide accurate thermodynamic properties for the successive replacement of H_2O by Cl⁻ in the octahedral complexes.

The results from this study will aid in constraining the thermodynamic models used to determine the solubility and precipitation of Fe-bearing minerals in hydrothermal brines. It also contributes to our understanding of the role of coordination changes, driven by P,T and fluid composition, in controlling element mobility in the Earth's crust.



References:

- 1 W. Liu, B. Etschmann, G. Foran, M. Shelley, and J. Brugger., « Deriving formation constants for aqueous metal complexes from XANES spectra: Zn(II) and Fe(II) chloride complexes in hypersaline solutions». American Mineralogist, submitted.
- 2 D. Testemale, G. S. Pokrovski, J.-L. Hazemann, Y. Joly, J. Roux, R. Argoud and O. Geaymond, « Structural and electronic evolution of the $\text{As}(\text{OH})_3$ molecule in high temperature aqueous solutions: an x-ray absorption investigation », J. Chem. Phys., 121, 8973 (2004).



Experiment title: X-ray Absorption spectroscopy study of ferrous chloride complexes in hydrothermal solutions.		Experiment number: EC56
Beamline:	Date of experiment: from: 03/05/2006 to: 09/05/2006	Date of report: 01/06/2006
Shifts:	Local contact(s): Dr Jean-Louis Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Dr. Denis TESTEMALE* University of Adelaide, Australia. Dr. Joel BRÜGGER* idem Dr. Barbara ETSCHMANN* CSIRO Dr. Weihua LIU* CSIRO		

Report:

Iron-chloride complexes play a major role in the transport and deposition of Fe-bearing minerals in both natural (e.g., ore deposits) and engineered environments. Despite this the nature and thermodynamic properties of the aqueous Fe(II) complexes in hydrothermal hypersaline brines are poorly understood. The purpose of this experiment is thus to provide the first *in situ* speciation and thermodynamic data for such complexes in elevated conditions of temperature and pressure. The idea is to complete the picture drawn from previous results (see ref. [1] and experimental report HS2628), by investigating a larger range of conditions (T<500°C, P<500 bar, chloride concentration < 12M).

The experimental conditions investigated were the following: 50mM Fe solutions with 0.92M, 2M, 3M, 4M, 5M, and 12M total Cl concentration, at 500 bar. For each concentration, temperatures ranging from ambient up to 500°C were applied. At each temperature, at least 3 spectra were collected (either XANES or EXAFS).

Our analysis strategy is to exploit both the XANES and the EXAFS parts of the spectra:

- Standard EXAFS analyses and novel ab initio XANES calculations (see [2]) will enable the derivation of the electronic and 3D structures of the iron chloride complexes (Fe²⁺, FeCl⁺, FeCl₂, FeCl₃⁻, and FeCl₄²⁻). XANES spectra were collected at all conditions, but high-quality EXAFS spectra were collected only at the extreme

The fluorescence spectrum of BTZ ($x = 0.35$) is shown as an example in figure 1. The absorption first increases at the Ti K-edge (~ 4970 eV). The second jump of the absorption (~ 5245 eV), which is due to the Ba LIII-edge, limits the available k-range for the analysis of Ti EXAFS oscillations. Hence, we focused on the analysis of the XANES spectra. A selected set of normalized spectra is shown on figure 2.

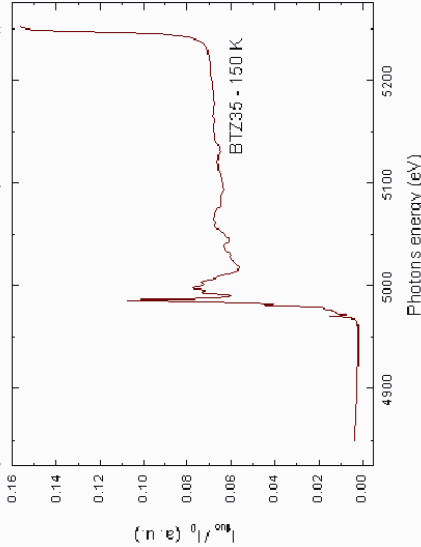


Fig.1. Fluorescence X-ray absorption spectrum of BTZ ($x = 0.35$) at 150K, at the Ti K-edge

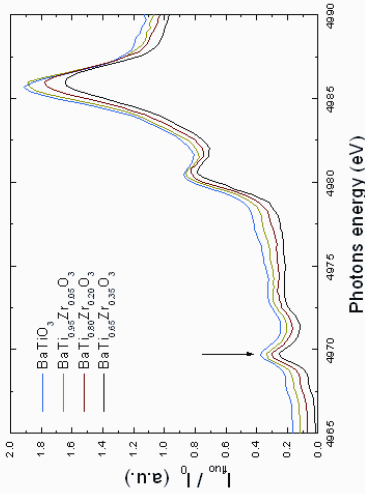


Fig. 2. Comparison between the normalized XANES spectra of BaTiO_3 and BTZ with $x = 0.05, 0.20$, and 0.35 at 150K. The spectra were vertically shifted for sake of clarity. The measurement step is 0.25 eV.

As previously reported by the authors of ref [3], the BaTiO_3 Ti XANES spectra present several peaks. The peak centred at 4969 eV (shown by an arrow on figure 2) is due to the Ti displacement from the centre of its oxygen octahedron. The area of this peak is proportional to the mean-square of the latter displacement [3, 4]. Ravel's EXAFS study of BaTiO_3 [3] gives a Ti off-centring equal to 0.19 Å at low temperatures. We observed the peak at 4969 eV in all BTZ samples and at all studied temperatures. Qualitatively, its area is independent of x (see figure 2) and temperature. This striking result shows that the local displacement of Ti atoms is the same in the well-known ferroelectric BaTiO_3 and in all BTZ samples, whether ferroelectrics ($x = 0.05$ and 0.20) or relaxor ($x = 0.35$).

[1] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987)
 [2] C. Lauthé, F. Hippert, J. Krasel, *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 0141106 (2006)
 [3] B. Ravel, E. A. Stern, *Physica B* **208-209**, 316 (1995)
 [4] R. V. Vedrinski, V.L. Kraizman, A. A. Novakovich, *et al.*, *J. of Phys.: Condens. Matter* **10**, 9561 (1998)



Experiment title: XAFS study of lead-free relaxors $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ at the Ti K-edge	
Experiment number: 30 02 764	Date of report: 15/08/2006
Date of experiment: from: 17/05/2006 to: 21/05/2006	Received at ESRF: 22/08/2006
Local contact(s): Hervé Palancher	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): F. Hippert*, J. Krasel*, C. Lauthé* LMGP Bâtiment INPG-Minatec 3 parvis Louis Néel BP 257 38 016 GRENOBLE cedex 1 (FRANCE)	

Report:

Relaxors form a special class of ferroelectrics. Their dielectric permittivity shows a broad, frequency-dependent maximum as a function of temperature, which is not related to a structural phase transition as is the case in classical ferroelectrics. It is generally admitted that the peculiar behavior of relaxors is related to an intrinsic local structure, that consists of nano-scaled polar regions distributed in the sample [1]. In the perovskite structure of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ), these polar regions are due to local cations shifts within negative-charged oxygen cubo-octahedral cages (Ba^{2+} cations) or octahedral cages (Zr^{4+} and Ti^{4+} cations).

We have applied XAFS techniques to study directly these local displacements. Previous studies of the Zr K-edge EXAFS oscillations revealed that the Zr^{4+} cations are located at the centre of their oxygen octahedra in BTZ relaxors ($0.27 \leq x \leq 0.50$), within the accuracy of the analysis [2]. **The aim of the present experiment was to investigate the Ti displacement in BTZ as a function of x , starting from the well-known ferroelectric BaTiO_3 .**

The Ti K-edge XAFS spectra were measured at 10 K, 90 K, 150 K, and 300 K on increasing temperatures for BaTiO_3 and BTZ with $x = 0.05, 0.20$, and 0.35, in the fluorescence mode. Samples were pellets made of BTZ powders mixed with graphite powder (0.01 mole of BTZ for 1 mole of C). The surface of the pellets was oriented at approximately 45° to the incident x-ray beam and the detector. A Si(220) double-crystal monochromator was used. The acquisition time was about 30 min per spectrum, and a total of 3 spectra per sample and temperature was necessary to obtain satisfactory statistics.

Thomas Lenoir (Juin 2006) Mécanismes de rétention des métaux lourds sur les particules de tourbes et à l'interface tourbe/racine.

montré que les acides humiques (ESHA et FPFA) possèdent majoritairement des carbonates aromatiques (50 % vs. 16 % de carbone aliphatique pour ESHA et 47 % vs. 19 % de carbone aliphatique pour FPFA) tandis que l'acide fulvique (SRFA) contient principalement des carbonates aliphatiques (35 % vs. 22 % de carbone aromatique). La Figure 3 montre que les spectres PA et CuBL 0.378 mg/g sont plus proches des spectres des acides humiques que du spectre de l'acide fulvique. Le cuivre se fixe donc principalement à des ligands aromatiques. Le spectre de l'acide humique FPFA, qui possède le plus de carbone aliphatique, est l'acide humique le plus proche de SRFA (ceci se voit assez bien sur la première oscillation).

En conclusion, une nouvelle demande de temps faisceau sera déposée pour préciser la nature des ligands aromatiques auxquels le cuivre est complexé. Ceci se fera en enregistrant des références Cu-composés aromatiques de structure connue et plus simple (faible masse moléculaire), comme par exemple du benzoate de cuivre et du salicylate de cuivre. De plus, il nous paraît intéressant de compléter cette étude sur la rhizosphère de *P. australis* par l'enregistrement du spectre EXAFS moyen de la rhizosphère du saule (*Salix Australis*) pour connaître l'effet de l'activité racinaire de cet arbre, souvent utilisé en phytoremédiation, sur la spéciation du cuivre.

Communication

Matyina A., Manceau A., Spadini L., Jacquet T. (2006) Retention mechanism of Zn and Cu from wastewater by vegetated peat. *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*. June 3-7, Ileron Island, France.

References

- Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfilii F., Marcus M.A., Jacquet T.: Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2163-2190.
- Thom K. A., Folan D. W., and MacCarthy P.: Characterization of the International Humic Substances Society Standard and Reference Fulvic and Humic Acids by Solution State Carbon-13 (¹³C) and Hydrogen-1 (¹H) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 89-4196, Denver, CO, 93 pp.*

Rapport du projet 30-02-756

Ce projet est l'extension des projets 30-02-656 (2004) et 30-02-709 (2005) réalisés par Tatiana Kirpichtchikova pendant sa thèse de 3^{ème} cycle. Pour mémoire, la Phase I du projet avait pour but de caractériser des formes chimiques et structurales du cuivre et du zinc dans un sol maraîcher de la plaine de Pierrelaye (Oise, France) contaminé par irrigation avec des eaux usées non clarifiées de la ville de Paris. Cette première phase du projet est achevée. Elle a abouti à la publication d'un article (Kirpichtchikova, 2006) dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

La Phase II, démarrée en 2006, consiste à comprendre les mécanismes de rétention des métaux lourds sur les particules de tourbes et à l'interface tourbe/racine, qui interviennent dans l'une des étapes du procédé de traitement des eaux et des matières solides contaminées dénommé « jardin filtrant » et développé par la société Phytorestore (www.phytorestore.com). L'étape, sur laquelle nous travaillons, consiste à filtrer les lixiviatés issus du sol de Pierrelaye à travers un casier contenant un mélange de tourbe blonde (BL) et brune (BR) et végétalisés par des roseaux (*Phragmites australis*) et des saules (*Salix viminalis*). L'importance scientifique et technologique de la découverte lors de la Phase I de la formation d'agrégats micrométriques de grains nanocristallins de cuivre métallique par les roseaux, conjugué à la réduction de 30 % du temps de faisceau attribué par rapport à notre demande de l'an passé, nous a conduit à privilégier l'étude du cuivre en 2006.

La Figure 1a représente les spectres EXAFS mesurés à 10 K de quatre échantillons de tourbe sur lesquelles du cuivre a été adsorbé à des concentrations comprises entre ~0.3 et 3 mg de Cu par gramme de matière sèche. La superposition des quatre spectres indique que le complexe Cu-matière organique (Cu-MO) ne dépend ni du type de tourbe, ni de la concentration en cuivre. Les légères différences spectrales (flèches rouges de la Figure 1b) observées à basse concentration entre la tourbe brune (CuBR 0.319 mg/g) et blonde (CuBL 0.378 mg/g) s'expliquent par la présence de cuivre dans la tourbe brune originale (0.47 mg/g, spectre TBR). Cette espèce native, probablement de nature minérale, est détectée lorsque la quantité de cuivre ajouté est faible. Dans l'échantillon CuBR 0.319 mg/g, elle représente 14.7 % du cuivre total. En conclusion, dans la tourbe non végétalisée, le complexe Cu-MO est unique.

L'étude de la spéciation du cuivre dans la rhizosphère de *Phragmites australis* a été réalisée en couplant microscopie X (température ambiante), pour identifier les espèces individuelles, et EXAFS de poudre (basse température), pour les dénombrer dans le volume et s'assurer qu'il n'y en avait pas d'autres. La microscopie X a mis évidence l'existence de deux espèces individuelles; des agrégats de Cu(0) nanocristallin (Cu nano) d'origine biogénique, et une espèce Cu-MO (Cuorg). Le spectre EXAFS moyen de la rhizosphère à 10 K (PA) possède la même fréquence que le spectre μ -EXAFS de l'espèce Cuorg, par contre son amplitude est supérieure (Figure 2). Pour savoir si cette différence est due à la présence de Cu(0) ou bien à la différence de température d'enregistrement des deux spectres, le spectre PA a été comparé à ceux de Cu nano à 300 K et de CuBL 0.378 mg/g à 10 K, en supposant que la présence de rhizosphère ne change pas la nature du complexe Cu-MO. La Figure 2 montre que les spectres PA et CuBL 0.378 mg/g sont quasiment superposables. On en conclut que la différence d'amplitude résulte de la différence de température d'enregistrement, et donc que l'espèce Cu nano est minoritaire dans la rhizosphère de *Phragmites australis*.

Puisque le cuivre est très majoritairement présent sous forme organique, nous avons cherché à identifier la nature des ligands organiques auxquels Cu est complexé. Pour cela, les spectres EXAFS du cuivre de concentration de 2.00 mg/g complexé à des acides fulviques (SRFA) et humiques (ESHA et FPFA) de référence provenant de l'International Humic Substances Society ont été enregistrés. En effet, l'analyse par RMN ¹³C (Thorn, 1989) a

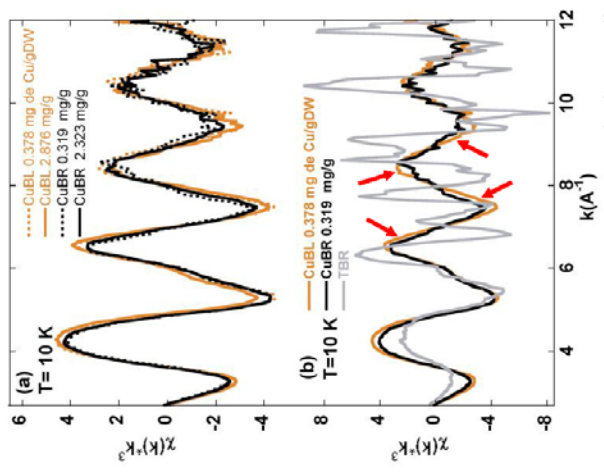


Figure 1 Spectres EXAFS enregistrés au seuil du cuivre à 10 K. (a) Échantillons provenant des isothermes d'adsorption et (b) leur comparaison avec le cuivre original dans la tourbe brune.

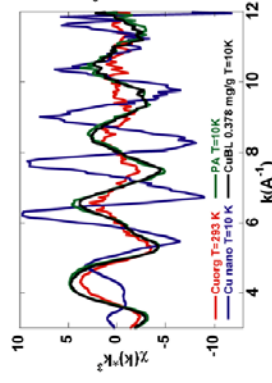


Figure 2 Comparaison entre les spectres μ -EXAFS du complexe organique (Cuorg) et de Cu(0) nanocristallin, et le spectre EXAFS moyen du complexe organique dans la rhizosphère de *Phragmites australis* (PA).

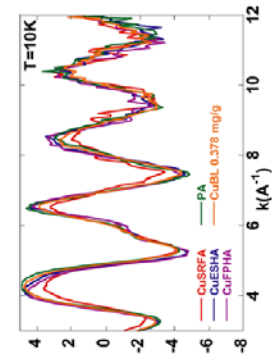


Figure 3 Comparaison entre les spectres EXAFS moyens des acides fulvique (CuSRFA) et humiques (CuESHA, CuFPFA) et les spectres des complexes organiques des échantillons végétalisés (PA) et non végétalisés (CuBL 0.319 mg/g).

Test of an electrochemical cell body for studies of solution (radio)chemistry at ambient and elevated temperature ($\leq 120^{\circ}\text{C}$)

M. L. Schlegel¹, CEA de Saclay
 Bernd Grambow, Massoud Fattahi, Mannoël Dialinas, Xialan Lui, Subatech, Ecole des Mines de Nantes

Background and Aims of the experiment

The study of electrochemical reactions by X-ray absorption spectroscopy can provide unique information on the thermodynamic and kinetics properties of systems in (radio)chemistry [1-4], catalysis [5], environmental geosciences [6-8], and materials [9]. However studies using *ex situ* preparation of the sample are generally limited by their poor ability to reveal transient electroactive species. Also, the electrochemical properties of some systems of interest may be affected by sample transport and beam exposition, and the absence of an *in situ* control of the electrochemical properties complicates data interpretation. Of critical importance are preparations at low redox conditions, which are easily oxidized by air, and high-temperature products which may be altered during sample transport.

To avoid these caveats related to *ex situ* preparation of the sample, an electrochemical device for *in situ*, real-time study of (radio)chemical reactions in solutions and suspensions by synchrotron radiation on the MARS beamline at SOLEIL has been developed jointly by the CEA and CNRS (Subatech) [10]. Because this device is to serve the need of a large community, rather than a single research team, it is developed along several specifications aiming at increasing its versatility. The purpose of our experiment was to assess some of these requirements, namely:

- the possibility of recording spectra in fluorescence and transmission modes,
- the possibility of working from ambient to elevated temperatures of 90°C , possibly 120°C ,
- the possibility of using the cell on conventional beamlines, meaning that the cell is to be contained in confinement barriers.

Outcome of the experiment

Several cell configurations were tested on the FAME beamline using a beam of $300 \times 200 \mu\text{m}$ (hvx) footprint. First, we evaluated the quality of the windows which were milled in the cell body for X-ray absorption spectroscopy measurements. To this end, we collected EXAFS and XANES spectra on the cell filled with 0.1 mol L^{-1} (M) Na_2SeO_3 or $10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SeO}_3$ solutions in transmission and fluorescence detection modes, respectively. Figure 1 shows that high-quality data could be obtained, in fluorescence, and especially in transmission mode. Only one monotonic oscillation

corresponding to oxygens binding selenium is observed, and little if any noise of spectral disruption is observed over the whole k-range, especially in transmission mode. These preliminary data opened the door to further evaluation of the cell integrity and performance at high temperature.

To perform the second test, a temperature sensor plunging into the solution was glued onto the cell lid, and the cell body was fitted with heating bands and positioned within the second confining barrier. The cell temperature was increased sequentially, and maintained at constant temperatures by using a retroactive thermostatic loop. Between two and three X-ray absorption spectra were collected in transmission mode at $50, 70, \text{ and } 90^{\circ}\text{C}$ for $0.1 \text{ M Na}_2\text{SeO}_3$, and in fluorescence mode at $50, 70, 90 \text{ and } 100^{\circ}\text{C}$ for $10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SeO}_3$. Clearly, in fluorescence mode the increase in temperature did not affect the collected spectra in a systematic way, demonstrating the robustness of the cell setup (Figure 1). In transmission mode, small-period, saw-like oscillations were observed on EXAFS oscillations at high k (figure 1, arrow). These oscillations were attributed to small variations in the optical path due to periodic re-heating of the cell. This interpretation was confirmed by recording a last transmission spectrum on the cell during free cell cooling: the saw-like oscillations were not observed.

Future expectations

This successful collection of high-quality EXAFS spectra at high temperatures paves the way for future developments. First, the cell has been tested up to 100°C only due to technical limitations on the heating regulator. However, flawless operation at this temperatures, and resistance test demonstrating that the cell holds its integrity up to 150°C both suggest that hydrothermal conditions (up to 150°C) will be easily attained and maintained over a period of hours, possibly days. Second, electrochemical experiments under synchrotron radiation may now be performed, knowing that the changes in x-ray absorption spectra directly relate to changes in elemental speciation. Thus, the electrochemical setup will be used to probe oxydo-reductions reactions of trace elements of radiochemical interest, such as selenite. These experiments will permit to evaluate the capacity of the electrochemical setup to perform *in-situ* oxydo-reduction reactions for which transient chemical species are suspected. Next, the cell will be used to study solution speciation of cerium, a surrogate for plutonium, as a function of solution composition, temperature, pH and Eh conditions. The experience accumulated during these studies will be desirable to perform *in situ* studies of oxydo-reduction reactions of radioelements of interest, such as technetium and plutonium, with a maximal level of security. Eventually, reactions of complexation and *in situ* titrations will also be allowed by adding inlets to the cell body, thus increasing the versatility of this electrochemical setup.

References

- [1] C. Den Auwer, C. Madic, et al. *Radiochim. Acta* **76**, 211-218 (1997).
- [2] C.W. Williams, J.P. Blaudau, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4346-4347 (2001).
- [3] M.R. Antonio, L. Soderholm, et al. *J. Appl. Electrochem.* **27**, 784-792 (1997).
- [4] L. Vichot, G. Ouvrard, et al. *Radiochim. Acta* **90**, 575-579 (2002).
- [5] Y. Iwasawa, A. Suzuki, et al. *Phys. Scr.* **T115**, 59-65 (2005).
- [6] A. Manseau, V. A. Drits, et al. *Am. Miner.* **82**, 1150-1175 (1997).
- [7] M.J. Wharton, B. Atkins, et al. *Appl. Geochem.* **15**, 347-354 (2000).
- [8] K. Geraedts, C. Bruggeman, et al. *Radiochim. Acta* **90**, 879-884 (2002).
- [9] A. Braun, S. Shirout, et al. *J. Synchrotron Rad.* **10**, 320-325 (2003).
- [10] <http://www.synchrotron-soleil.fr/france/vis-scientifique/experiences/mars/index.htm>

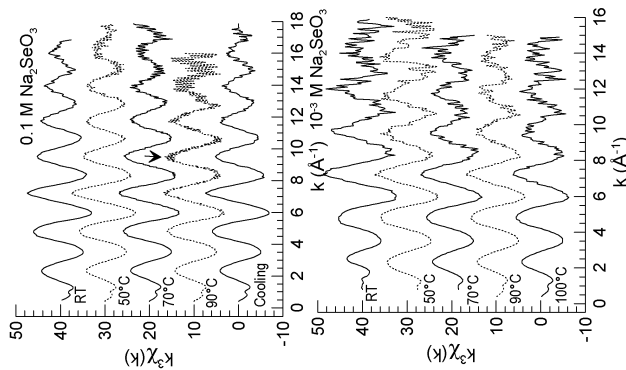
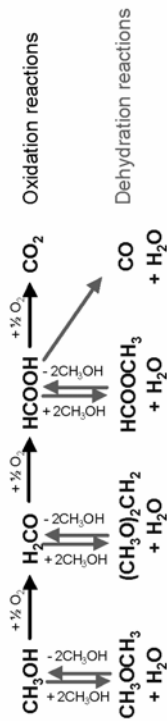


Figure 1. EXAFS spectra for 0.1 M (top) and 10^{-3} M (bottom) Na_2SeO_3 solution in the electrochemical cell at various temperatures.

REPORT for the experiment # 30-02-772 carried out between the 13th and the 18th of September 2006.

Introduction

Analysis techniques such as XPS and HREELS are generally used to characterize the surface state of heterogeneous catalysts but they cannot be used under working conditions. Infrared and Raman vibrational spectroscopy represent an attractive alternative as they can be applied to probe the catalyst under reaction or Operando conditions. The oxidation state of active sites can also be characterized using bulk analysis techniques such as EPR and XAS to obtain data on an atomic scale. Molybdenum oxide based catalysts are used industrially for the partial oxidation of hydrocarbons such as methanol. The partial oxidation of methanol is of great interest for industrial applications^{vi} but is also a probe reaction to test the catalytic properties of new preparations. Indeed, numerous studies have shown that methanol oxidation is very sensitive to the nature of active sites and can be used to study the acidic and oxidation properties of catalytic surfaces^{viiv}. The possible pathways for the reaction of methanol on a bulk or supported metal oxide catalyst are summarized in Scheme 1.



Scheme 1: Reaction pathways in methanol transformation on MoO₃ catalysts.

The oxidative-reductive processes lead to oxidized species such as formaldehyde (F), formic acid (FA) and carbon oxides (CO_x) whereas acid-base functions mainly lead to the dehydration product (dimethylether - DME). Successive dehydrations of oxidation products can yield dimethoxymethane (DMM) or methyl formate (MF). Hence, the distribution of the reaction products gives indications on the functionalities present on the catalyst surface. Moreover, oxidation of methanol is well adapted for spectroscopic studies^{viii} and has been described on various materials^{ix,xii}.

We have focused the present study on the characterization of the active phase and adsorbed species during the oxidation reaction of methanol on a well-designed polymolybdate deposited on titanium dioxide (anatase). The beam time on the BM30B beam line (experiment # 30-02-772) was dedicated to the observation of the active phase and adsorbed species through the molybdenum probe.

Identification of species during the catalyst preparation

Mo/TiO₂ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of titanium dioxide with ammonium heptamolybdate solution (MoO₃·(NH₄)₅·4H₂O, HMA) the amount of added HMA being adjusted for the preparation of catalysts with 1 and 5%wt of MoO₃. After drying overnight at 100°C, the catalysts were calcined in air at 500°C for 3h with a ramp rate of 40°C/h. Samples of 1 and 5%wt MoO₃/TiO₂ were taken for each step of their synthesis.

Unfortunately we couldn't collect spectra for the 1%wt MoO₃/TiO₂ because the absorption jump was too small (sample not enough concentrated). A proposal for a study using in fluorescence mode has been submitted.

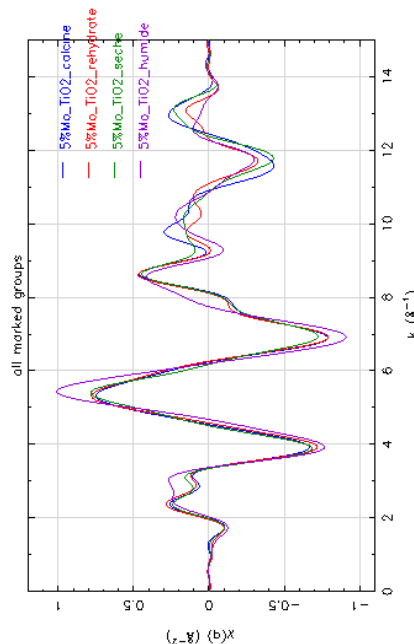


Figure 1. EXAFS spectra at Mo K-edge for 5%wt MoO₃/TiO₂ wet, rehydrated, dried and calcined.

On figure 1, we can observe that the spectra of the samples calcined, rehydrated and dried are quite similar, only the spectrum of the wet sample is slightly different. We tried to compare it with other spectra of different compounds: α-MoO₃, the solution of HMA used for the impregnation of titanium and the same solution at pH=2.8 that is assumed to contain the MoO₃⁴⁻ entity.

It can be seen on figure 2 that the spectrum of the impregnation solution is very similar to the one of the MoO₃⁴⁻. On the other hand, these solutions exhibit spectra that are different from the solid state α-(NH₄)₄MoO₃. Hence going from a liquid to a solid sample does induce significant changes in the EXAFS spectra. Whether these come from real structural changes or only from structural disorder and slight modifications of bond distances induce by the liquid phase needs to be addressed by simulation of the spectra and modeling of the liquid

phase. The spectrum of the wet sample does not match with the one of the impregnation solution nor with solid α -(NH_4) $_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ or MoO_3 (not shown). Hence the identification of the species appearing during the different steps of the preparation requires a more in-depth analysis.

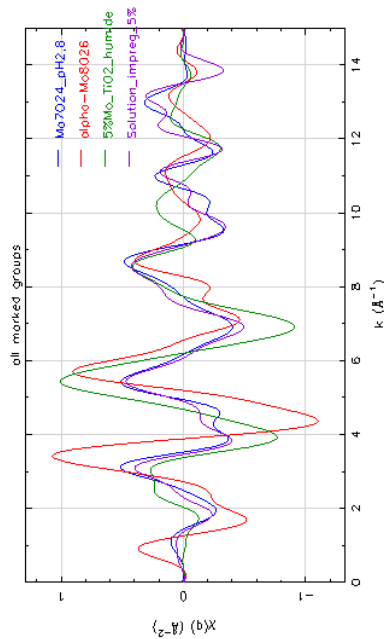


Figure 2. EXAFS spectra at Mo K-edge for 5%wt. $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ wet, solution of impregnation, α - Mo_2O_7 , solution of impregnation at pH=2,8.

Operando study with 5%wt. $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Experimental part:

The gas flow is adjusted (He and O_2) using mass flow controllers. The flow passes by a saturator filled with methanol at room temperature. A condenser connected to a cooling system adjusts the quantity of methanol. The temperature of the gas is measured with a thermocouple at the top of the condenser. The gas passed then by an Operando home-made cell containing the sample. The sample was first activated in O_2 (30cc/min) at 310°C then the test was carried out using a condenser temperature of 11°C with a flow of 16cc/min of He, 10cc/min of O_2 and 4cc/min of MeOH leading of a gas composition of about 53% He, 33% O_2 , 13% MeOH. The Operando test is then carried out at different temperatures. The effluent products were monitored with a Quick-gas chromatograph (μ -GC, SRA).

Results:

Figure 3 shows that the pre-edge (19990eV) is more intense after activation in O_2 that shows a change of the local geometry of molybdenum that apparently becomes more tetrahedral. This is consistent with a dehydration of the surface molybdenum species. The EXAFS spectra of the catalyst at different moments of the test are shown on figure 4:

differences between the spectrum of the calcined sample and the activated one indicate a slight structural change of the adsorbed molybdenum species during the activation step.

The structure of the active phase changes slightly after activation under a $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$ mixture but there is no effect of the reaction temperature. EXAFS spectra are similar at 295°C and 200°C when we introduce O_2 in the gas feed. At these temperatures, the products formed are respectively formaldehyde, methyformate and methylal.

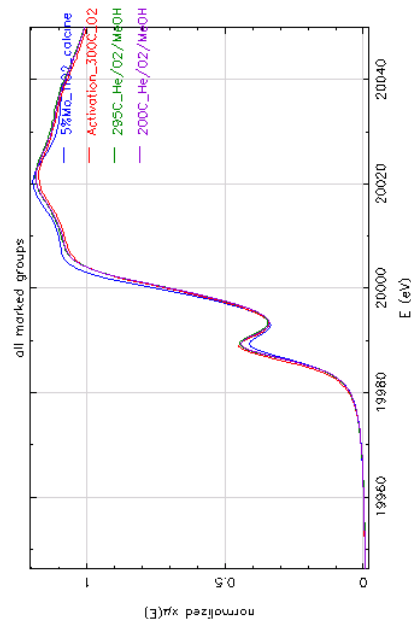


Figure 3. XANES spectra at Mo K-edge: 5%wt. $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calcined, sample activated at 300°C in O_2 , sample at 295°C in $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$ and sample at 200°C in $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$.

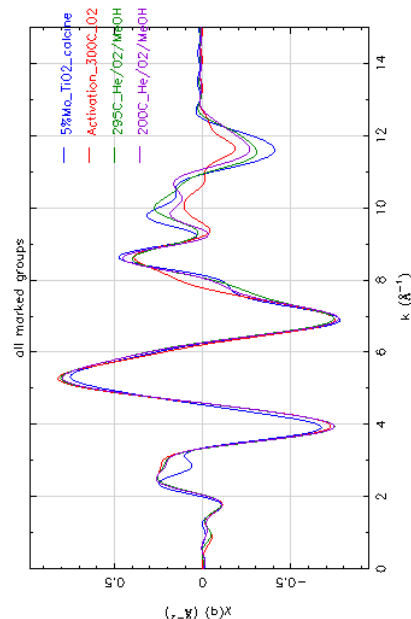


Figure 4. EXAFS spectra at Mo K-edge: 5%wt. $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calcined, sample activated at 300°C in O_2 , sample at 295°C in $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$ and sample at 200°C in $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$.

Reduction and re-oxidation 5%wt.MoO₃/TiO₂

If oxygen is removed from the gas feed, the molybdenum phase is reduced by the methanol and there is no possible reoxidation. Hence such experiments are a good way to characterize intermediates molybdenum species as they are trapped in a reduced state.

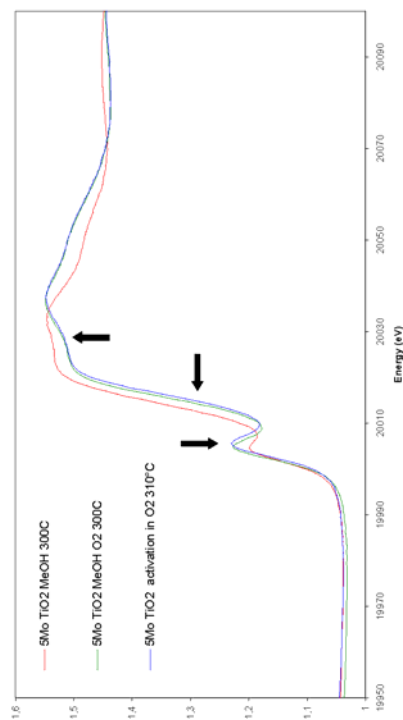


Figure 5: XANES spectra at Mo K-edge of 5% wt.MoO₃/TiO₂ under MeOH at 300°C, 5%wt. MoO₃/TiO₂ under MeOH/O₂ at 300°C and 5%MoO₃/TiO₂ activated at 300°C.

After activation at 300°C in O₂, active molybdenic phase is reduced by methanol which leads to an evolution of the XANES signal: shift to the absorption edge towards the low energy and decrease of the pre-edge intensity situated at 20008eV (Figure 5). These evolutions are characteristic of the reduction of the molybdenum species. Then, at 300°C, under a MeOH/O₂ mixture, an almost restoration of the signal obtained after activation of the catalyst is observed, maybe due to the restoration of the oxidative function.

Conclusion

An evolution of the adsorbed species during the synthesis of MoO₃/TiO₂ catalyst has been observed. The Operando study has showed an evolution of the active phase during the oxidation test. The identification of the active phase and adsorbed species during the different steps of the preparation and the reduction require a more in-depth analysis.

[†] E.J. Boake, A. Beeks Roberts and Co, Patent # 110787 october 1917; H.W. Brandt, K. Flittard, J.P. Demand, R. Wambach, H.Wolz, BAYER society, Patent # 1 221 621 august 1964.

[‡] J.-M. Tatibouët, Appl. Catal. A : General 148 (1997) 213.

[§] Y. Matsuoka, M. Nywa, Y. Murakami, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1477.

[¶] L. E. Briand, W. E. Furneth, J. E. Wachs, Catal. Today 62 (2000) 219.

^v L.J. Burcham, M. Badlani, I. Wachs, J. Catal. 203 (2001) 104.

^w J.C. Lavalley, Catal. Today 27 (1996) 377.

^{xii} H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10897.

^{xiii} Y. Yuan, H. Liu, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal. 195 (2000) 51.

Emmanuel Guillon (Septembre 2006) Geochemical partitioning of trace elements in soil fractions by XAS after the BCR sequential extraction scheme



Experiment title:
Geochemical partitioning of trace elements in soil fractions by XAS after the BCR sequential extraction scheme.

Experiment number: 30-02-786	
Date of report: 06/10/06	
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 20/09/06 to: 25/09/06
Shifts: 15	Local contact(s): Dr. Olivier Proux
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Pr. Emmanuel Guillon* (GRECI - Université de Reims Champagne-Ardenne) Dr. Béatrice Marin* (GEGENA - Université de Reims Champagne-Ardenne) Dr. Stéphanie Sayen* (GRECI - Université de Reims Champagne-Ardenne)	

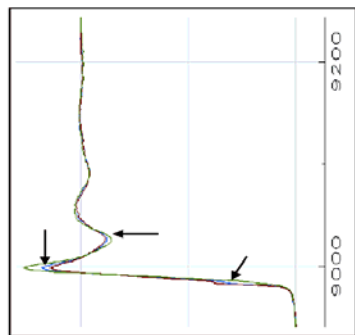


Figure 1 : 3 successive XANES spectra of the same soil sample (Cu K-edge).

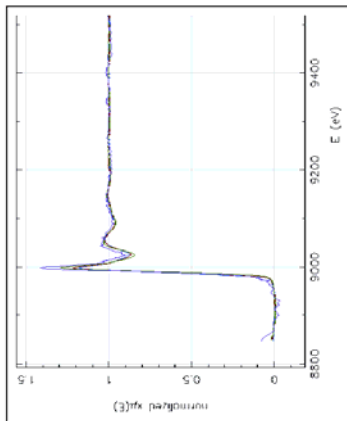


Figure 2 : Evolution of the spectrum in the bulk sample and in the successive residues obtained with the BCR sequential extraction scheme.

Report:

Though total trace metal content is useful to evaluate soil contamination, it gives insufficient information on the potential mobility of trace metals. The environmental effects of trace metals are directly related to the chemical forms of these elements in soils (i.e. their geochemical partitioning). Sequential extraction procedures have been commonly used to evaluate the potential mobility of trace metals in soils or sediments. They consist in successively applying various chemical reagents to solid samples in order to extract metals bound to different geochemical fractions. These indirect chemical methods have been criticized especially because (i) the isolated phases are not discrete but operationally defined, (ii) the reagents could be non selective, (iii) metals extracted from one fraction during a given step of the procedure could be readsorbed by another fraction. The purpose of this experiment is to obtain a direct determination of trace metal partitioning in the initial soil and in the subsequent fractions resulting from the sequential extraction procedure. The idea is to validate or invalidate the BCR sequential extraction scheme for metals in calcareous soils of Champagne vineyard.

The Cu and Zn surrounding in soils and soil fractions obtained after the BCR sequential extraction were investigated using Cu and Zn K-edges XANES and EXAFS fluorescence detection at room temperature. First of all, the samples are sensitive to the beam and a degradation occurs during the recording (Figure 1). The use of a cryostat seems to be necessary for further experiments. Secondly, the EXAFS spectra of the different fractions arising from the subsequent fractions resulting from the sequential extraction procedure (Figure 2) seem to indicate that the metal environment and therefore the mineral fraction, on which the metal is fixed, are different.

These first results are encouraging. The complete analysis of the spectra (extraction and fit) is in progress. To validate these first results, further experiments with a great number of soil sample are necessary. Moreover, it would be helpful to record these new samples with an He cryostat in order to limit their degradation under the beam.

Commissioning (Septembre 2006) Tests de cristaux analyseurs courbes Si(444): expériences XANES sur échantillons de référence.

in comparison with the transmission one. This improvement is also linked to the appearance of small differences in the edge features, depending of the probed transition, 1s to 2p_{3/2} (K α 1) or 1s to 2p_{1/2} (K α 2).

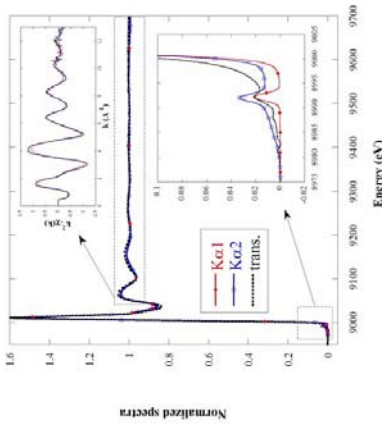


Fig. 2. XAS spectra measured in transmission and fluorescence modes at the Cu K-edge. Insets: $k\chi(k)$ oscillations and pre-edge features. Counting rate: 100 000 (K α 1) and 50 000 (K α 2) counts/sec

RIXS acquisitions consists in measuring the radiative decay of a given atom, after primary excitation close to a resonance: the RIXS spectra are proportional to the unoccupied local and partial density of states of this atom. While unoccupied electronic states are routinely studied in XAS, RIXS offers then a complementary view on the electronic structures. We choose to analyse CuO powder sample and to compare it with previously published data [5,6]. Several emission spectra are gathered on figure 3 and compared to the literature [5]. Agreement is really correct, the energy resolution being of the same order of magnitude in both case (total resolution of 1.1 eV for Hayashi et al.).

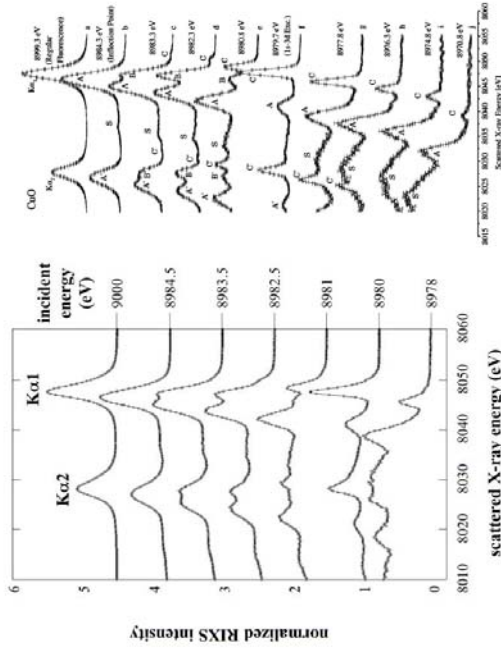


Fig. 3 Normalized REXS spectra for CuO compound. Comparison with Hayashi et al. [5]

Discussion

Experiment title: Tests de cristaux analyseurs courbes Si(444): expériences XANES sur échantillons de référence. Raman Inélastique au seuil K de l'O en condition supercritiques		Experiments numbers: BLC - 2578 BLC - 2835	
Beamline: BM30b	Date of experiment: from: 26/04/2006 to: 31/08/2006	Date of report: 3 octobre 2006	
Shifts: 33	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann ^{1*}	<i>Received at ESRF:</i>	
Names and affiliations of applicants (* indicated experimentalists):			
Aurélien Braillard ^{1*} , Cécile Da Silva ^{1*} , Eric Lahera ^{2*} , Vivian Nassif ^{3*} , Hervé Palancher ^{4*} , Olivier Proux ^{2*}			
¹ Lab. de Cristallographie, CNRS, Grenoble			
² Lab. de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS - UJF, Saint-Martin-D'Hères, France			
³ SP2M/NRS, CEA, Grenoble			
⁴ DEN/DEC, CEA, Saint Paul lez Durance			

A crystal analyser spectrometer (CAS) is under development on CRG-FAME, based on spherically bent silicon crystals developed for Resonant Inelastic X-ray Scattering experiments [1]. The main aims of this development on a X-ray Absorption Spectroscopy beamline are the possibility to perform i) XAS studies on elements diluted in strongly fluorescent matrix, ii) site-selective XAS studies in mixed-valence compounds [2] and iii) high-resolution XANES studies [3] including Resonant Inelastic X-ray Scattering experiments. For this purpose, we choose to use spherically bent crystals with a 0.5m radius of curvature in the Rowland geometry.

Methods and Materials

Tests have been performed using a Si(444) bent crystal. Its intrinsic energy resolution has been measured using the elastic peak (Fig. 1). The total resolution is due both to the monochromator Darwin width (~0.4eV) and the analyser resolution. The estimated CAS resolution is then found around 1.3±0.1 eV.

This resolution is larger than the one needed for RIXS experiments, around 200meV for a 2m radius crystal [1] but much smaller than the resolution of an energy resolved solid Ge detector (around 150-300eV, depending on the shaping time). The fluorescence line delivered by a selected diluted element can then be precisely separated from the other emission lines (issued for example from the major elements).

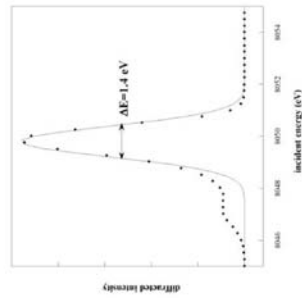


Fig. 1 elastic experimental peak

Results

XAS acquisitions have been performed on liquid reference compound (CuSO₄ aqueous solution, [Cu]=1%), in transmission mode or by selecting either the Cu K α 1 or K α 2 fluorescence lines with the crystal (Fig. 2). EXAFS oscillations are similar in the three measurements. The main differences are clearly visible in the pre-edge area. The energy resolution is clearly improved in the "high-resolution" fluorescence measurements

From a scientific point of view, the quality of the obtained spectra, for the EXAFS (good signal-to-noise ratio), XANES (increase of the energy resolution compare to the transmission signal) and RIXS spectra is really correct and offers promising perspectives for the near future crystal analyser on CRG-FAME.

From a technical point of view, it is to our knowledge the first time that such kind of cristal analyser is used on a bending magnet beamline. Previous measurements already cited in this report have been all done either on insertion device or wiggler sources

This spectrometer will be really complementary of our 30-elements solid state Ge Canberra detector.

Acknowledgements

We thank Abhay Shukla (IMPIC, Paris) for the loan of the silicon bent crystal.

- [1] Collart E. *et al.*, J Synchrotron Radiat **12**, 473-478 (2005)
- [2] Glätzel P. *et al.*, Inorg Chem **41**, 3121-3127 (2002)
- [3] Hämmäläinen K., Siddons D.P., Hastings J.B. and Berman L.E., Phys Rev Lett **67**, 2850-2853 (1991)
- [4] Sorum H., J. Phys. F **17**, 417-425 (1987)
- [5] Hashashi H. *et al.*, Phys. Rev. B, **66**, 03310 (2002)
- [6] Döring G. *al.*, Phys. Rev. B, **70**, 085115 (2004)