

LIGNE CRG-FAME

RESUME

EVOLUTIONS SCIENTIFIQUES DE LA LIGNE FAME

Cette évolution scientifique repose sur deux nouveaux projets: la **spectroscopie haute résolution** et la **micro-absorption**. La validation technique et les premières expériences réalisées dans ces domaines ont tout naturellement amené de nouveaux utilisateurs nationaux et internationaux de la ligne à déposer des projets d'expériences, expliquant en partie **le nombre croissant de demande de temps de faisceau** sur la ligne. Pour la première thématique, nous participons à un projet ANR "Nanosurf"¹ qui nous permet de développer financièrement et scientifiquement (cf §4.2) ce projet. Pour la deuxième thématique, le travail de coordination va permettre, entre autre et c'est une partie de l'objectif, une mise en commun entre les équipes participantes de certains résultats de spéciation en conditions hydrothermales sur des fluides synthétiques, spectres permettant une interprétation correcte des résultats sur les échantillons naturels (inclusions fluides). Ce travail d'émulation scientifique porte ses fruits au niveau de la demande de temps de faisceau. Sur le temps français pour 2009, 4 propositions d'expérience d'équipes extérieures portaient sur l'étude des fluides hydrothermaux, 5 sur l'étude de nanoparticules, et 8 utilisaient le système "cristal analyseur" (dont 5 d'équipes extérieures).

BESOIN EN PERSONNEL

Cette mise en valeur des qualités de la ligne n'est pas en contradiction avec la demande de **poste d'ingénieur de recherche CNRS** qui est faite dans le rapport. La demande en mutation interne (Noémi) a été faite auprès de l'UMS 832 l'OSUG. Cette demande est simplement le constat d'un contexte et d'un volume de travail non-adapté à un fonctionnement optimal de la ligne. Notons l'arrivée depuis février 2008 d'Isabelle Alliot comme post doc CEA sur la ligne. Soulignons également que depuis septembre 2008, **les trois ITAs de la ligne sont rattachés à l'OSUG et l'équipe FAME est à présent une équipe associée à l'OSUG.**

INDICES DE QUALITE

L'activité et la qualité de la ligne sont illustrées à la fois par la production scientifique et par l'importance de 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.² La demande de temps faisceau est également toujours croissante, la pression étant de l'ordre de **3 sur le comité CRG, 8-9 sur le comité ESRF.**

HIGHLIGHTS

Les exemples scientifiques mis en avant dans ce rapport illustrent deux parties de l'activité scientifique de la ligne, 1) dans le domaine des géosciences et de la séquestration du CO₂ et 2) en sciences de la vie

Le premier exemple porte les propriétés thermodynamiques et cinétiques de dissolution de la sidérite à 300 bars pour des températures comprises entre 50°C et 100°C.³ Il s'agit d'un bon exemple des études *in situ* de spéciation menées sur la ligne FAME dans le cadre des projets de recherche interne et de collaborations. Il s'agit d'étudier la spéciation des métaux dissous en fonction des caractéristiques des fluides hydrothermaux, reproduites

¹ Chanéac C. (LCMCP, Paris), Rose J. (CEREGE, Aix en Provence), Prelot B. (LAMMI, Montpellier), Villiéras F. (LEM, Vandoeuvre lès Nancy) & Hazemann J.-L. (FAME, Grenoble)

² en 2005, 15 + 5 articles et actes de colloques, en 2006, 16 + 6 et en **2007, 21 + 4**

³ Testemale et al., "An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50 °C and 100°C. Chemical Geology, in press. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.019

expérimentalement en autoclave:⁴ pression, température, densité, concentration en chlorure, démixtion, etc. La connaissance de cette spéciation permet ensuite d'interpréter des expériences de dissolution de minéraux, également menées *in situ* en autoclave.⁵ Elle a été menée dans le cadre d'une collaboration entre le groupe "Fluides Supercritiques" de l'Institut Néel, l'Institut de Physique du Globe de Paris, Centre de recherche sur le stockage géologique du CO₂, le Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, Toulouse, et l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de Paris.

La demande de plus en plus importante du dispositif expérimental in situ développé par l'équipe fluide supercritique de l'institut Néel, nous conduit à construire une nouvelle cellule qui sera dédiée à la ligne et disponible aux utilisateurs.

Le deuxième exemple porte sur la chélation d'une métalloprotéine, Atx1, par le cuivre(I),⁶ système étudié par David Poger et coll. Cette expérience met bien en évidence l'intérêt pour les sciences du vivant de la sensibilité de l'absorption X. Il est en effet à présent possible de collecter des données d'absorption X sur des solutions de métalloprotéine très peu concentrée. Il est possible de travailler avec des concentrations de l'ordre de d'une centaine de µmol/l.

ACTION DE FORMATION ET JOURNEE DES UTILISATEURS EN 2009

- La formation annuelle 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. Nous avons choisi d'aborder des nouvelles techniques d'analyse, qui bien que légèrement ardues tendent à se développer, se "démocratiser", et peuvent présenter des intérêts pour les chercheurs des sciences de l'univers: calculs de structure de seuil XANES (programme FDMNES d'Yves Joly, Institut Néel, Grenoble), calculs EXAFS, analyse des données par la méthode des ondelettes (Manuel Muñoz, du LGCA, Grenoble).

- Les nouveaux axes scientifiques développés sur la ligne (la **spectroscopie haute résolution** et la **micro-absorption**) nous ont incités à organiser une journée des utilisateurs en septembre 2008. Le but était double

- 1) présenter ces nouvelles possibilités scientifiques et techniques de la ligne, leur intégration dans la jouvence de l'ESRF,
- 2) recueillir les attentes des utilisateurs vis-à-vis de la ligne et de ces nouveaux développements.

Cette journée a permis de définir concrètement le porte échantillon de la microfocalisation, élément qu'il reste à développer.

En outre, l'attrait des participants vis à vis de la haute résolution et des nouvelles possibilités qu'elles offrent, nous ont naturellement conduits à proposer un workshop "**high resolution spectroscopy**" spécialement dédié à cette thématique en 2009 avec un aspect plus scientifique et théorique.

⁴ Testemale et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 76 (2005) 043905

⁵ cf par ex., Pokrovski et al. "Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study", *GCA* **70** (2006) 4196-4214 ; Testemale et al. "An XAS study of the chloride complexing of Fe(II) in brines to supercritical conditions" soumis dans *GCA* ; Brugger et al. *note ci-dessus* ; Liu et al. "The solubility of nantokite (CuCl(s)) and Cu speciation in low density fluids near the critical isochore: an in-situ XAS study" soumis dans *GCA*

⁶ Poger D., Fillaux C., Miras R., Crouzy S., Delangle P., Mintz E., Den Auwer C., Ferrand M., "Interplay between glutathione, Atx1 and copper: X-ray absorption spectroscopy determination of Cu(I) environment in an Atx1 dimer", *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (2008) in press

1. Statistiques

1.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2008

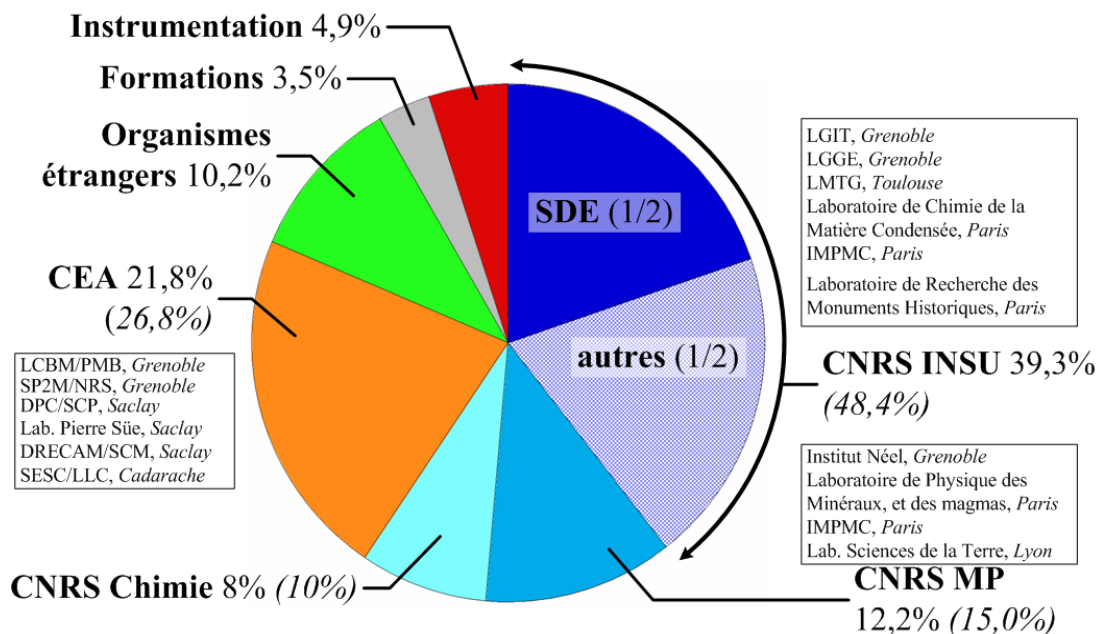


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2008 (comités CRG et ESRF). En italique : répartition en ne considérant que les différents départements du CNRS et le CEA.

1.2 Evolutions depuis 2002

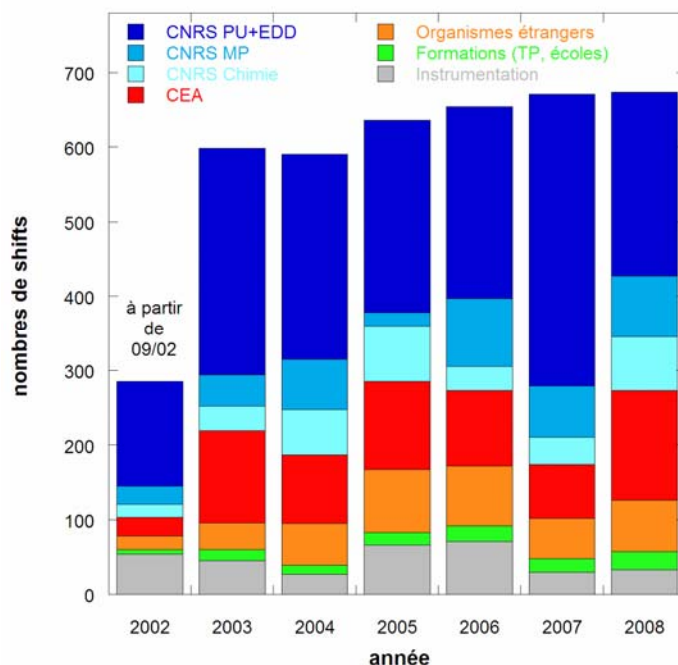


Figure 2 : Evolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2008 en fonction des organismes de recherche (1 shift = 8h)

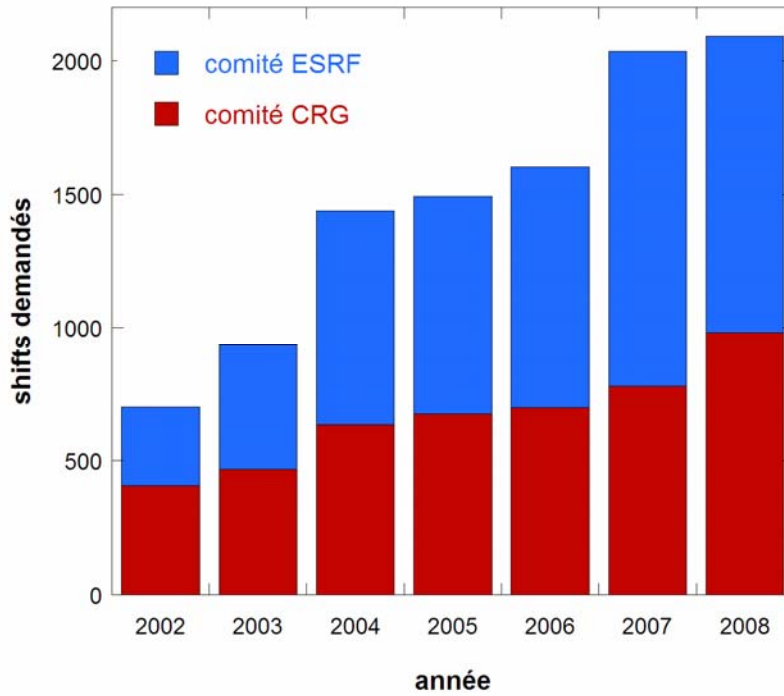


Figure 3 : Evolution des shifts demandés aux différents comités, CRG et ESRF.

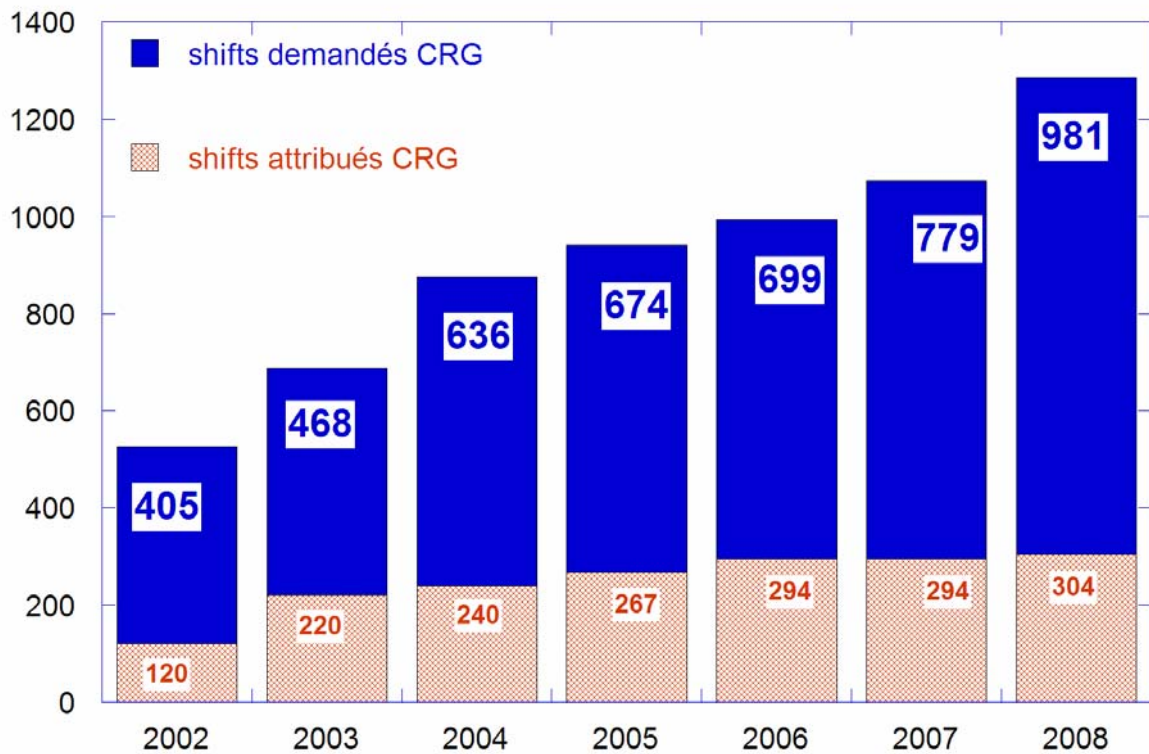


Figure 4 : Evolutions du nombre de shifts demandés et attribués par le comité français, première liste et liste de réserve (40 shifts environ depuis 2006).

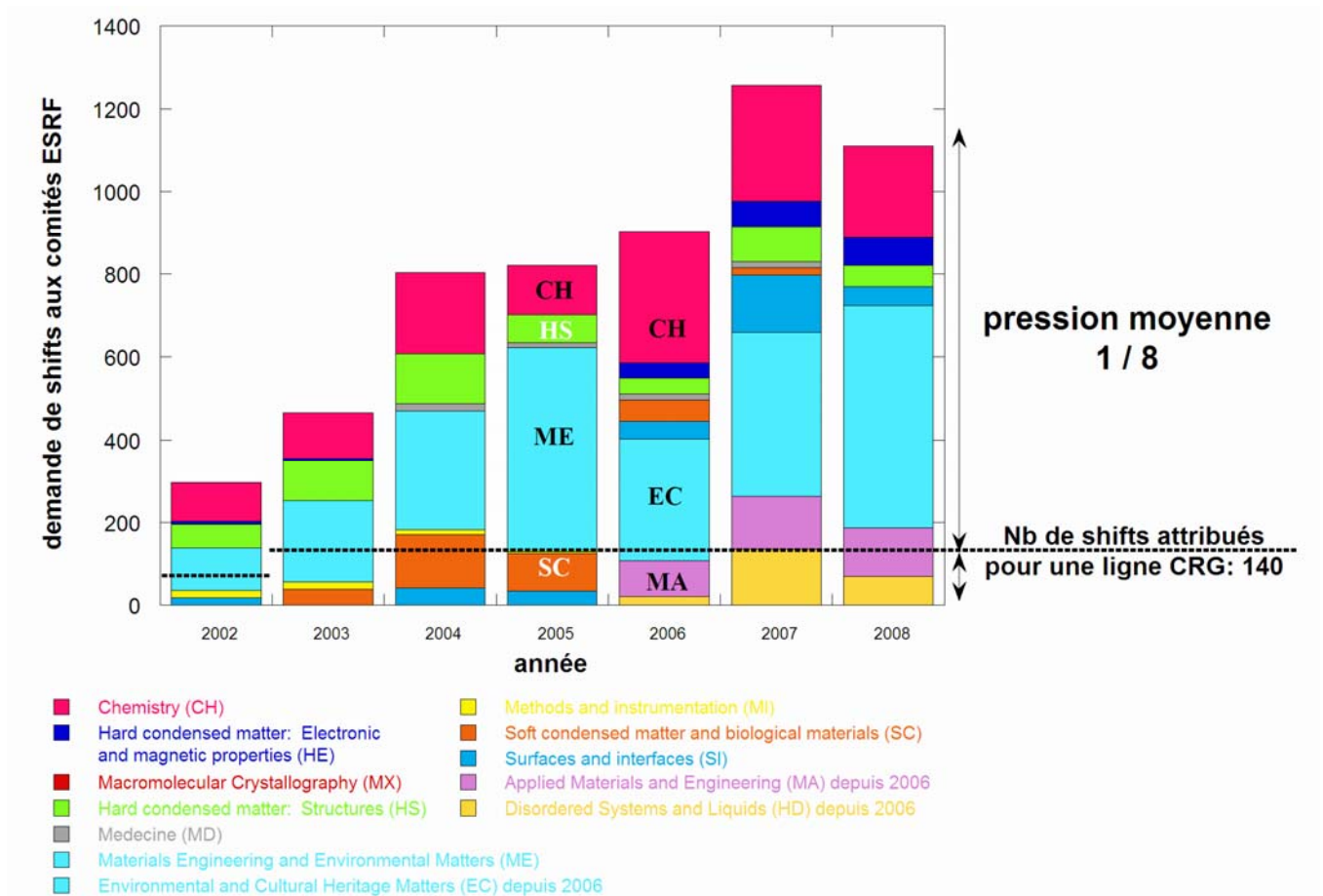


Figure 5 : Evolutions du nombre de shifts demandés sur les comités ESRF. Comparaison avec la moyenne de shifts demandés par ligne (source: *ESRF Highlights* 2002 à 2007).

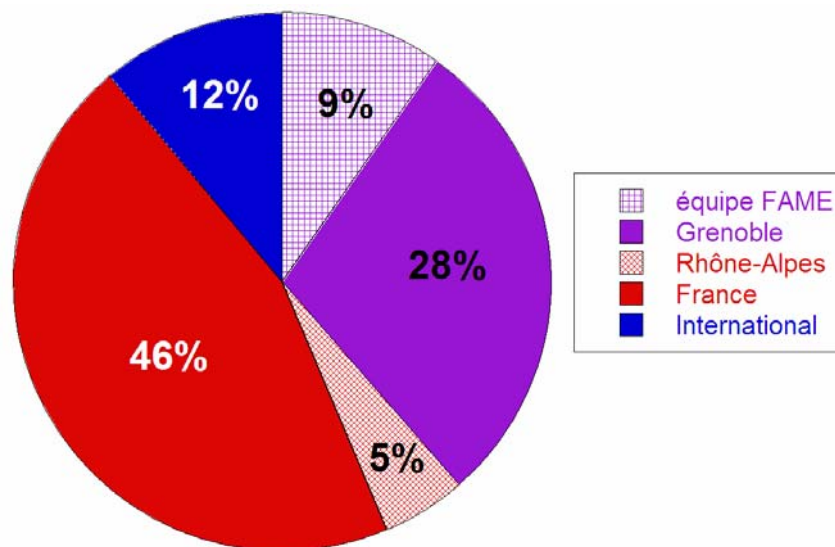


Figure 6 : Répartition géographique des utilisateurs de la ligne depuis 2002.

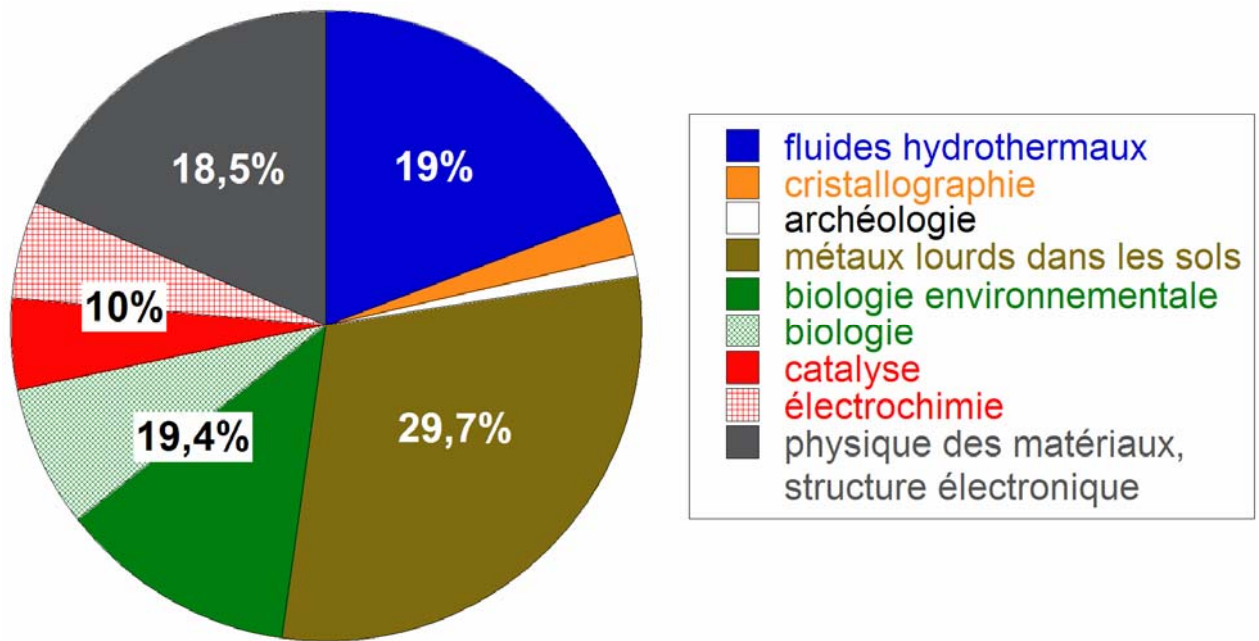


Figure 7 : Répartition des différentes expériences en fonction de la communauté scientifique.

2. Journée des Utilisateurs de FAME

2.1 Introduction

La ligne CRG-FAME est ouverte aux utilisateurs depuis septembre 2002. Après six années d'utilisation et d'évolution, les performances de la ligne sont maintenant bien au-delà de celles qui étaient prévues dans le cahier des charges initial. Tirant parti de la très grande qualité de la ligne en termes de stabilité, de flux et de taille de faisceau, l'équipe en charge de l'instrument a mis en avant de nouvelles opportunités scientifiques par le biais de développements expérimentaux effectués au cours de ces trois dernières années. Ces développements portent sur deux nouveaux axes scientifiques: la **spectroscopie haute résolution** et la **micro-absorption**. L'année 2007 a vu la concrétisation scientifique de ces deux projets. C'est pourquoi nous avons décidé d'organiser une journée des utilisateurs en septembre 2008. Le but est double

- 1) présenter ces nouvelles possibilités scientifiques et techniques de la ligne, leur intégration dans la jouvence de l'ESRF,
- 2) recueillir les attentes des utilisateurs vis-à-vis de la ligne

D'un point de vue purement comptable, 33 personnes se sont inscrites à cette journée des utilisateurs dans la salle de séminaire du département MCMF de l'Institut Néel, dans le cadre de l'Axe Transverse Grands Instruments de l'Institut. 14 laboratoires étaient représentés (la liste des personnes présentes est donnée à la fin de ce document). Benoît Boulanger a présenté l'Institut Néel, Jean-Louis Hazemann la ligne CRG-FAME. Outre les caractéristiques et performances de la ligne, Jean-Louis a mis en avant deux des conclusions du Review Panel de la ligne réalisé par l'ESRF en 2005¹, à savoir les intérêts des développements d'un spectromètre à cristaux analyseurs et d'un dispositif de micro-focalisation permettant de faire des mesures spectroscopiques EXAFS avec un faisceau de l'ordre de 10 par 10 μm^2 .

2.2 Spectroscopie haute résolution

Isabelle Alliot (post-doctorante sur la ligne, CEA/Grenoble, DSM/INAC) a exposé les performances et les possibilités actuelles (prototype) et futures (spectromètre à 5 cristaux en cours de réalisation) d'une mesure spectroscopique haute résolution sur FAME. Ce sujet a ensuite été largement illustré et complété par celui de Pieter Glatzel (responsable de la ligne ID26 à ESRF²) qui a présenté des résultats obtenus sur ID26 et à l'APS (ligne Biocat³, Chicago).

Les discussions qui s'en sont suivies ont permis de soulever différents points.

- selon le type de mesure que l'on souhaite faire, 2 types de cristaux/besoins apparaissent

Mesures	RIXS, XES, XRS, PFY-XANES	EXAFS, XANES
Résolution idéale	~1eV	~20eV

- Jérôme Rose (CEREGE, Aix en Provence) a précisé qu'un des besoins des géochimistes pour les mesures EXAFS était de pouvoir s'affranchir de la fluorescence de la matrice (Fe, Mn ou autre élément majoritaire) ou d'un élément voisin (Z-1) de l'élément sondé (Z). Une résolution de 20eV le permet largement.

- Alain Fontaine (directeur de l'Institut Néel, Grenoble) soulève qu'il faut faire attention pour les mesures de PFY-XANES, les effets résonants qui apparaissent alors peuvent entraîner

¹ <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Bibliographie/Rapports/>

² <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/HRRS/ID26/>

³ <http://www.bio.aps.anl.gov/index.html>

facilement une mauvaise interprétation des spectres. Pieter Glatzel dans son exposé re-soulève ce point précis; ces mesures sont correctes aux seuils L_3 des éléments 5d (Pt, Au...), doivent être complétées par des cartographies RIXS pour les métaux de transitions à leur seuil K pour pouvoir être complètement interprétées.

- D'un point de vue technique, la géométrie "en éventail" du spectromètre 5 cristaux sur FAME est identique à celle choisie par Pieter pour ID26; l'avantage comme il l'a bien montré est que chaque cristal courbe à son propre cercle de Rowland, la résolution en énergie de l'ensemble étant alors similaire à celle d'un seul montage. Pieter met également l'accent sur la relative complexité qu'il y a alors à "accorder" les 5 cristaux pour qu'ils sélectionnent strictement la même énergie. La procédure qu'il suggère est d'avoir un cristal "maître", le central par exemple, optimisé en premier (énergie sélectionnée, focalisation sur le détecteur), les 4 autres "esclaves", avec plus de possibilités de réglage (affinements angulaires par exemple).

2.3 Micro-faisceau

Denis Testemale (Institut Néel) a présenté l'état d'avancement du projet micro-faisceau sur la ligne, les premiers résultats obtenus par Hervé Palancher et Philippe Martin (CEA/Cadarache) sur le combustible U-Mo-Al⁴, ceux obtenus sur des inclusions fluides riches en Cu ou As⁵. Jean Cauzid (G2R, Nancy) et Jérôme Rose ont illustré cette présentation par des résultats obtenus sur ID22 et sur FAME (Jean Cauzid, sur des inclusions fluides) ou sur des échantillons inhomogènes (Jérôme Rose). Dans les deux cas, des cartographies en fluorescence X ont été réalisées et des spectres XANES mesurés (sur un domaine en énergie parfois limité). Les deux insistent sur la nécessité de mesurer de l'EXAFS en micro faisceau.

Là encore, les discussions ont porté sur différents points, principalement technique.

- Denis Testemale rappelle que le message du review panel est qu'il ne faut pas sur FAME essayer d'avoir un faisceau micro- voir sub-micrométrique, cela se fait bien ailleurs, mais plutôt de faire des mesures spectroscopiques (ce que l'on sait faire) avec un faisceau de taille légèrement plus importante (typiquement 10 par 10 μm^2), de manière à caractériser des échantillons petits (cellule végétale, inclusion fluide...) ou inhomogènes, dans des environnements spécifiques (cellule enclume diamant). Jean Cauzid abonde dans ce sens: un faisceau trop petit n'est pas toujours une bonne chose, il faut simplement que sa taille soit adaptée à ce que l'on sonde. De plus, il faut bien avoir à l'esprit que dans le domaine des X durs, par exemple pour un échantillon naturel (densité de l'ordre de $3\text{g}/\text{cm}^3$), la profondeur de pénétration des X est de l'ordre de la dizaine de μm . Sauf dans le cas d'une étude sur une lame mince, il n'est alors pas souhaitable d'avoir un faisceau de taille plus petite que la profondeur de pénétration au risque d'être sensible à des effets d'inhomogénéité en profondeur.

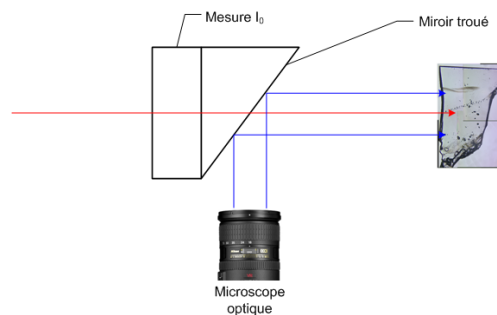
- Deuxième point de discussion: la nécessité ou pas de faire une cartographie en fluorescence X de l'échantillon. Problématique: faire une carte de fluorescence X est très gourmand en temps. Par contre, cela peut-être indispensable pour se repérer sur l'échantillon. Jean montre un exemple de repérage délicat d'inclusion fluide localisée à l'intérieur de sa matrice de quartz. Jean-Louis souligne que de nombreux appareils de μ fluorescence X de laboratoire (comme ceux du LGCA, du CEREGE) permettent d'obtenir

⁴ Palancher H. et al., "Evidence for the presence of UMoAl ternary compounds in UMo/Al interaction grown by thermal annealing: a coupled μ -XRD/ μ -XAS study", *Journal of Applied Crystallography* **40** (2007) 1064-1075

⁵ James-Smith J. et al. "Arsenic Speciation in fluid inclusions from gold deposits using X-ray Absorption Spectroscopy from ambient to homogenisation temperatures", *19th European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XIX)*. University of Bern, Switzerland, (17–20 Juillet 2007)

des cartographies très correctes. Au final, les conclusions partielles auxquelles nous sommes arrivés sont:

- la nécessité de caractériser au mieux spatialement les échantillons avant une mesure en micro-absorption (microscopie optique, fluorescence X...)
- l'échantillon est positionnable, repositionnable, très précisément entre les différents dispositifs. Jean Cauzid parle du dispositif magnétique d'ID21/ID22 à trois aimants autorisant une reproductibilité de l'ordre du micron
- cartographie par fluorescence X rapide, à la volée et non en pas-à-pas, pour affiner ce positionnement
- possibilité d'utiliser un miroir troué pour que la visée par le microscope optique sur le dispositif soit exactement dans l'axe du faisceau X (cf. schéma: pas d'erreur de parallaxe)



- Les utilisateurs présents qui utilisent déjà le micro faisceau sur d'autres instruments (Géraldine Sarret, LGIT Grenoble, Jérôme Rose et Jean, Cauzid) s'accordent tous à dire qu'un dispositif de cartographie sommaire est absolument indispensable.

- Dernier point de discussion: la nécessité de refroidir l'échantillon. Jean-Louis fait remarquer que même si le flux de photons sur l'échantillon est réduit d'un facteur 100 a priori, la densité de photons est elle augmentée d'un facteur $\sim 2-5$ entre un spot de 300 par 200 μm^2 et un de 10 par 10 μm^2 . Denis et Jean ont montré dans leurs exposés des évolutions sous faisceau $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ dans des inclusions fluides naturelles, évolutions complètes en 30 minutes.

Différentes possibilités:

- système Linkam, modifié par Jean Cauzid pour ID22 pour pouvoir travailler à 45°, permettant de refroidir avec une circulation d'azote liquide. Ce dispositif a également l'avantage de pouvoir travailler à chaud.
- cryostat à effet Peltier, en fonctionnement sur 10.3.2 à l'ALS (ligne de Matthew Marcus⁶). Géraldine Sarret l'a utilisé sur des échantillons végétaux avec une nette amélioration par rapport aux mesures à l'ambiante (température de fonctionnement: -30°C). Géraldine indique même qu'elle n'observe plus de photoréactions (est-ce propre à son échantillon? En fonctionnement normal sur FAME, avec le cryostat hélium orange, nous travaillons à 11K typiquement).
- cryostream (jet d'azote liquide sur l'échantillon), comme pour des expériences de bio-cristallographie. Dispositif opérationnel uniquement si l'échantillon est petit.
- cryostat hélium liquide développé par l'environnement pool à l'ESRF. Ce cryostat semble séduisant (utilisé en routine sur BM29 et ID24), très compact, peu gourmand en hélium. Seul point négatif, sa faible puissance de froid et la possibilité de ne mettre qu'un seul échantillon. Le point important est qu'il faut s'assurer de la nature des matériaux environnant l'échantillon (pour s'affranchir par exemple du cuivre).

2.4 Etat de l'art dans les calculs théoriques

Yves Joly (Institut Néel) a présenté un état de l'art dans les calculs théoriques en absorption X. L'exposé s'est centré principalement sur les calculs XANES, les calculs EXAFS étant

⁶ <http://xraysweb.lbl.gov/uxas/index.htm>

maintenant bien maîtrisés. Les calculs XANES tendent à se "démocratiser", à être de plus en plus utilisés par l'ensemble de la communauté pour peu qu'elle soit formée à ça (cf. formation FAME+, action nationale à gestion décentralisée du CNRS réalisé annuellement sur la ligne). Dans la continuité de cette présentation, Isabelle Alliot dans son exposé sur les cristaux analyseurs sur FAME présente également des résultats de calcul de spectre d'émission proche du niveau de valence (raie $K\beta_{2,5}$ et sa satellite) réalisés avec le programme d'Yves, FDMNES.

2.5 Conclusions

La journée a permis de rassembler bon nombres d'utilisateurs, représentatifs de la plupart des laboratoires utilisant la ligne. Plus que les performances actuelles de l'instrument, nous avons souhaité présenter et discuter des évolutions en cours qui s'appuient principalement sur les conclusions du Review Panel ESRF de 2005. Les discussions que nous avons souhaité mener (micro-absorption, intérêt de la haute résolution) l'ont été, nous permettant de faire ressortir des points importants à la fois en termes techniques (porte-échantillon en micro-faisceau), scientifiques (mise en garde sur les effets résonnants obtenus en HR-XANES) et organisationnels (nécessité d'avoir un couplage entre les mesures de micro-absorption et une caractérisation spatiale externe).

L'ensemble des présentations réalisées au cours de cette journée a été regroupé et est disponible sur le site internet de la ligne.⁷

2.6 Liste des acronymes utilisés

ALS: *Advanced Light Source* à Berkeley

APS: *Advanced Photon Source*, synchrotron de l'Argonne National Laboratory

ESRF: *European Synchrotron Radiation Facility*, synchrotron européen de Grenoble

EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

PFY: *Partial Fluorescence Yield*, mesure d'une fraction de la raie de fluorescence effectuée lorsque la résolution de l'analyse est inférieure à celle de l'émission

RIXS: *Resonant Inelastic X-ray Scattering spectroscopy*, mesure de l'intensité émise (fluorescée) dans l'espace 2D des énergies des photons incidents (abscisse) et des énergies transférées (ordonnée, $E_{\text{transférée}} = E_{\text{incident}} - E_{\text{émission}}$) au voisinage du seuil d'absorption.

XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XES: *X-ray Emission Spectroscopy*, mesure de l'intensité fluorescée au delà du niveau de Fermi (après-seuil) en fonction de l'énergie d'émission

XRS: *X-ray Raman Spectroscopy*, mesure du profil Compton (inélastique) en fonction de l'énergie transférée. Lorsque $E_{\text{transférée}}$ correspond à l'énergie de seuil d'un élément constitutif de l'échantillon, une discontinuité apparaît, équivalente au seuil d'absorption dans certaines conditions expérimentales..

2.7 Programme de la journée

10h00	Accueil
10h30	Présentation de l'Institut Néel, <i>Benoît Boulanger</i>
10h45	Présentation des lignes CRG françaises et de la ligne FAME, <i>Jean-Louis Hazemann</i>
11h00	La spectroscopie haute résolution sur FAME, <i>Isabelle Alliot</i>
11h30	Etat de l'art dans les calculs théoriques, <i>Yves Joly</i>
12h30	Buffet

⁷ <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/User-day/UsersSept08>

14h00	Le microfaisceau sur FAME, <i>Denis Testemale</i>
14h30	Exemples scientifiques tirant parti du microfaisceau,
14h30-15h00	<i>Jean Cauzid</i> (G2R, Nancy)
15h00-15h30	<i>Jérôme Rose</i> (CEREGE, Aix-en-Provence)
15h30	Pause café
16h00	Exemples scientifiques tirant parti de la haute résolution, <i>Pieter Glatzel</i>
17h00	Attente des utilisateurs et discussion

2.8 Personnes inscrites à la journée

	Nom, Prénom	Laboratoire
1	Afanasiev Pavel	IRCELYON (Lyon)
2	Alliot Isabelle	CEA (Grenoble)
3	Boulangier Benoît	Institut Néel (Grenoble)
4	Carrier Xavier	Laboratoire de Réactivité de Surface (Paris)
5	Cauzid Jean	G2R (Nancy)
6	Chaurand Perrine	CEREGE (Aix en Provence)
7	Collin Blanche	CEREGE (Aix en Provence)
8	Da Silva Cécile	Institut Néel (Grenoble)
9	de Mallmann Aimery	L.C.C.P.P. (Lyon)
10	Del Net William	OSUG (Grenoble)
11	Diot Marie-Ange	CEREGE (Aix en Provence)
12	Doelsch Emmanuel	CEREGE (Aix en Provence)
13	Fontaine Alain	Institut Néel (Grenoble)
14	Geantet Christophe	IRCELYON (Lyon)
15	Glatzel Pieter	ESRF (Grenoble)
16	Hazemann Jean-Louis	Institut Néel (Grenoble)
17	Hellmann Roland	LGIT (Grenoble)
18	Hodeau Jean-Louis	Institut Néel (Grenoble)
19	Joly Yves	Institut Néel (Grenoble)
20	Lahera Eric	OSUG (Grenoble)
21	Lenoir Thomas	LGIT (Grenoble)
22	Martin Philippe	CEA DEN/DEC/SESC/LLCC (Cadarache)
23	Molton Florian	LGIT (Grenoble)
24	Morin Guillaume	IMPMC (Paris)
25	Prat Alain	Institut Néel (Grenoble)
26	Proux Olivier	OSUG (Grenoble)
27	Ramos Aline	Institut Néel (Grenoble)
28	Rochas Cyrille	Lab. de Spectrométrie Physique (Grenoble)
29	Rose Jérôme	CEREGE (Aix en Provence)
30	Sarret Géraldine	LGIT (Grenoble)
31	Tella Marie	LMTG (Toulouse)
32	Testemale Denis	Institut Néel (Grenoble)
33	Tougerti Asma	Laboratoire de Réactivité de Surface (Paris)

3.Exemples Scientifiques

3.1 Kinetics and thermodynamics of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C: an XAS study

D. Testemale, F. Dufaud, I. Martinez, P. Bénézech, J.-L. Hazemann, J. Schott, F. Guyot

Institut Néel, CNRS, Grenoble.

Institut de Physique du Globe de Paris, Centre de recherche sur le stockage géologique du CO₂, Paris, France.

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, Toulouse, France.

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris, France.

Iron-bearing minerals are reactive phases of the subsurface environment, among which siderite (FeCO₃) is one of the most abundant. In the framework of CO₂ sequestration, siderite plays a major role: either due to its presence in the reservoir rock where the injection might be done, or by constitution a trapping phase in deep aquifers. It is thus of utmost importance to precisely model the stability and dissolution kinetics of siderite in hydrothermal subsurface conditions.

The dissolution of siderite FeCO₃ in acidic hydrothermal conditions (50-100°C, 300 bar, 0.1 M HCl) has been studied by X-ray Absorption Spectroscopy. The absorption spectra, at the Fe K-edge, measured on the aqueous solution in contact with the dissolving rock are the data on which our methodology is based:

1. determination of the **solubility of siderite**, as a function of time, from the absorption value of the solution,
2. determination of the **speciation** of dissolved iron by comparing the spectra with reference spectra of iron complexes in hydrothermal conditions,
3. **in situ** measurement of the spectra as a function of time, in a high pressure-high temperature autoclave which permits working with macroscopic samples (siderite samples are millimetric monocrystals, and we load typically about 100 mm³ of solution, see Testemale et al., 2005).

Figures 1 and 2 summarize the data we collected in our experiment. From the solubility values (Fig. 1) a geochemical model is built using the Chess code (van der Lee, 1998), and kinetics rate constants are derived at each temperature, as well as the activation energy of the system. Thanks to this model, the distribution of iron aqueous species is also calculated, and compared with the XANES signature obtained (Fig. 2), with a very good agreement (the qualitative interpretation of the XANES is possible thanks to a parallel study where the speciation of iron is determined by EXAFS analysis and XANES ab initio calculations on experimental spectra obtained in controlled hydrothermal conditions: temperature, pressure and chloride concentration), which gives support to our geochemical model.

Finally, the kinetics rate constants obtained are compared with values of the literature in experiments done at constant chemical affinity, with good agreement: this indicates that we can retrieve, from batch micro-reactor experiments such as ours, kinetic parameters which are essential for the modelling of fluid-rock interactions in storage conditions, and thus couple them with spectroscopic measurements that allow to derive the speciation of the dissolved metal.

Principal publication:

D. Testemale, F. Dufaud, I. Martinez, P. Bénézech, J.-L. Hazemann, J. Schott, F. Guyot (2008). An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50 °C and 100°C. *Chemical Geology*, in press. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.019

References:

Testemale, D., Argoud, R., Geaymond, O., and Hazemann, J.-L., 2005: High pressure/high temperature cell for x-ray absorption and scattering techniques, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 043905.

van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHES. Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France. <http://chess.ensmp.fr/>.

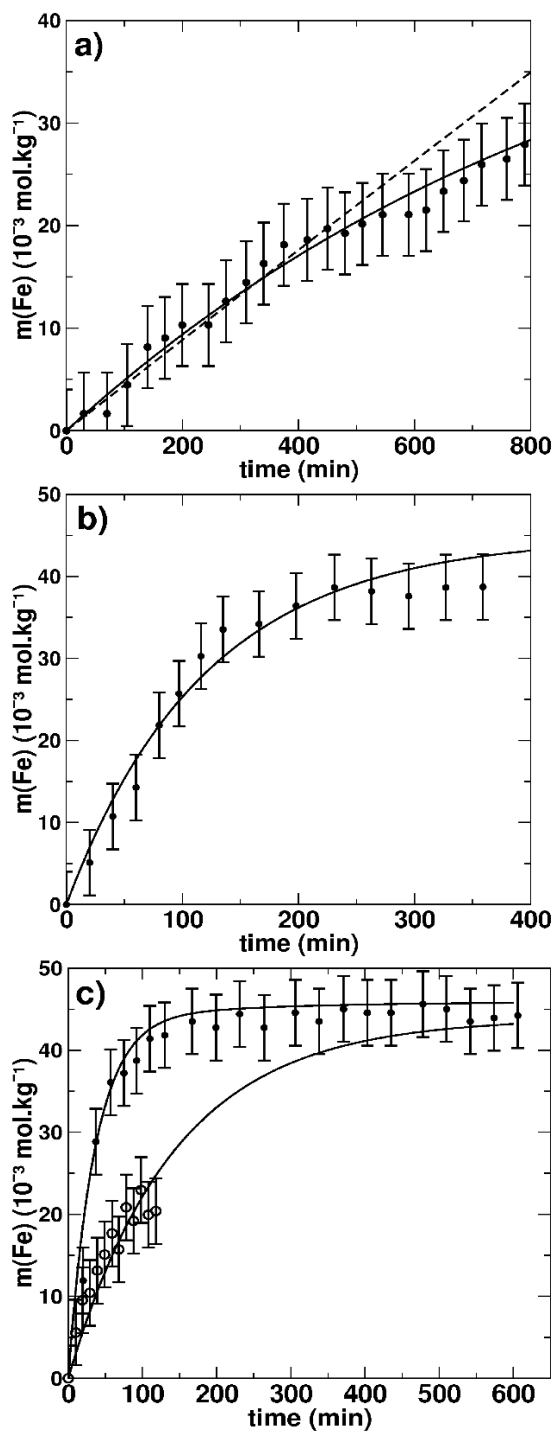
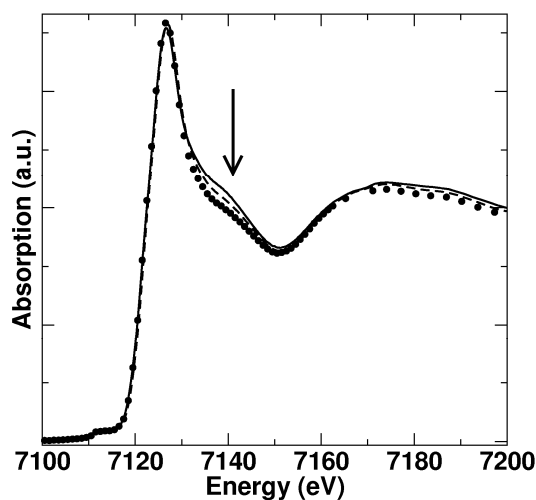


Figure 1 (left): Iron molality as a function of time at 50°C (a), 75°C (b), 100°C (c) for siderite dissolution at 300 bar and 0.1 m HCl. The experimental data points are shown as filled circles. The continuous lines are calculated with the Chess software (van der Lee, 1998)

Figure 2 (down): XANES spectra obtained for a 0.05 molal FeCl₂ standard solution at 30°C (solid line) and at the end of the siderite dissolution experiment at 100°C (dashed lines: without NaCl; filled circles: with 1 mol kg⁻¹ NaCl). The three spectra are very close and mainly differ in the 7130–7150 eV region (pointed by the arrow), and slightly in the 7170–7200 eV region. All the spectra show the dominance of hydrated Fe²⁺ species. The differences are interpreted by minor occurrence of FeCl⁺ and/or FeCl₂ species, more significant, as expected, in 1 mol kg⁻¹ NaCl.



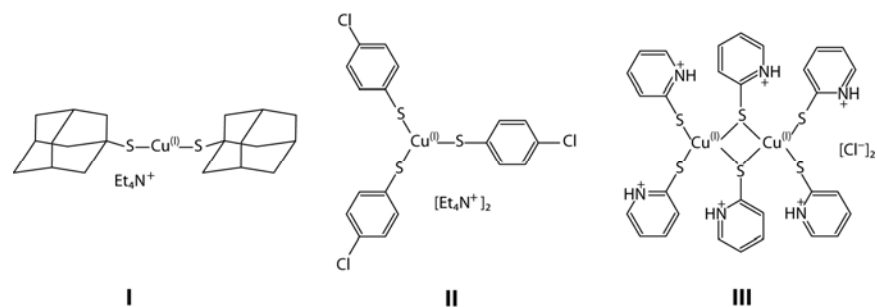
3.2 Interplay between glutathione, *Atx1* and copper

David Poger¹, Clara Fillaux², Roger Miras¹, Serge Cruzy¹, Pascale Delangle³, Elisabeth Mintz¹, O. Proux⁴, J-L. Hazemann⁴, Christophe Den Auwer², Michel Ferrand¹

1 CNRS/CEA et Univ. J. Fourier, Lab. de Chimie et Biologie des Métaux, UMR 5249, 17 av. des Martyrs, 38054 Grenoble; 2 CEA/DEN/DRCP/SCPS, 30207 Bagnols sur Cèze; 3 CEA/ DSM/ INAC/ SCIB, Lab. de Reconnaissance Ionique et de Chimie de Coordination, UMR_E 3, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble ; 4 Institut Néel, FAME, CNRS, ESRF, 6 rue J. Horowitz, 38043, Grenoble.

Copper is an essential cofactor in many proteins and key cellular functions. The oxidation potential of the Cu(I)/Cu(II) pair is involved in a large number of biological processes where electron transfer reactions occur. However, the free metal ion is very toxic as it favours the generation of reactive oxygen species. Accordingly, a cascade of thiol-rich proteins is dedicated to uptake, sequestration, transport and delivery of copper to various places in the cytoplasm via protein-protein interactions that avoid free metal release to the cytosol [1]. On the other hand, the tripeptide glutathione (GSH), *i.e.* γ Glu-Cys-Gly, is recruited to complex Cu(I) when entering the cell and the high concentrations of GSH found in most cells are known to prevent perturbations of copper homeostasis. Cu(I)–GSH complexes therefore contribute to form a pool of exchangeable Cu(I) in the cytosol which offers another way for thiol-rich proteins to obtain Cu(I). Cu(I)-ATPases are membrane proteins responsible for Cu(I) transport across membranes in all cells, from bacteria to human. These proteins possess one or more Cu(I)-binding domains accessible from the cytosol that associate with metallochaperones similar to Atx1 to exchange Cu(I). Originally described in yeast for Cu(I) delivery to the Golgi lumen by Atx1 and Ccc2 [2], these Atx1-like metallochaperones are also found in all organisms. Atx1 is a 73-amino acid protein which has a $\beta\alpha\beta\beta\alpha\beta$ ferredoxin-like fold with an MXCXXC metal-binding motif in its first loop where Cu(I) is bound by the two cysteine. Dimers of Hah1, the mammalian orthologue of Atx1, were evidenced *in vivo* [3] whereas Cu(I)-induced dimerization was observed *in vitro* for some bacterial metallochaperones. XAS studies of these dimers report that Cu(I) is bound to three Cys or two Cys and one His [4,5]. With Atx1, interestingly enough, no Cu(I)-induced dimer was evidenced, unless in the presence of excess GSH [6]. The complex formed, denoted as the Atx1 dimer, is a binuclear copper-bridged dimer which includes 2 molecules of GSH, $\text{Cu}_2(\text{GS}^-)_2(\text{Atx1})_2$. The supra-millimolar concentrations of GSH found *in vivo* make this dimer likely to be the intracellular supply from which Cu(I) is transferred to Ccc2.

To elucidate the local structure of $\text{Cu}_2(\text{GS}^-)_2(\text{Atx1})_2$ and determine how GSH and Atx1 arrange around Cu(I), we performed X-ray absorption spectroscopy at the copper edge in a combination of XANES simulation and EXAFS data treatment. In the following of the text, samples will be denoted as follows : Model compounds (shown bellow) : **I**, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SAd})_2]$; **II**, $[\text{Et}_4\text{N}]_2 [\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Cl})_3]$; **III**, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_3]_2\text{Cl}_2$; solution samples : **A**, Cu(I)–GSH complex (6 mM Cu(I) and 30 mM GSH); **B**, Cu(I)–Atx1 complex (0.5 mM Cu(I) and 0.5 mM Atx1); **C**, Cu(I)–GSH–Atx1 complex (0.5 mM Cu(I), 15 mM GSH and 0.5 mM Atx1).



Using the FDMNES code [7], theoretical XANES spectra have been calculated in the framework of the multiple-scattering theory (MST) and the finite-difference method (FDM). In Figure 3, the absence of any pre-edge peak at 8975 eV (P1) in all the spectra indicates that the Cu d-orbitals behave as if they were occupied, thus confirming that the oxidation state of copper is (+I). XANES spectra of Cu(I) adducts are known to display a low-energy peak (P2), in the 8983-8986 eV region, whose energy and intensity are correlated to the coordination number of Cu(I) [8]. P2 corresponds to the $1s\text{-}4p$ transition in the dipolar approximation. XANES spectra of compounds **I-III** exhibit this correlation between the position and intensity of P2 and the coordination polyhedron of the cation.

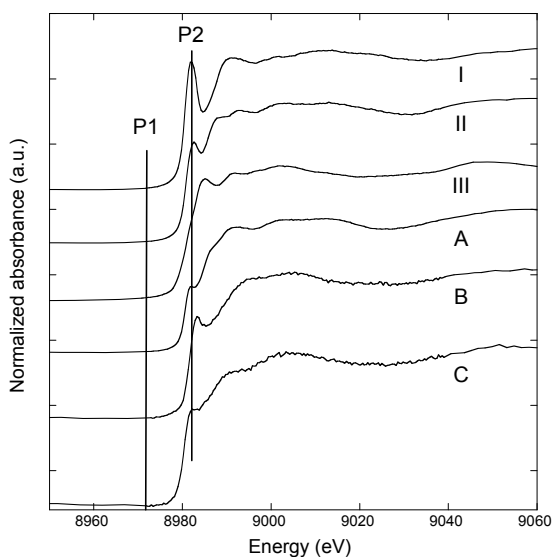


Figure 3 : Normalized Cu(I) XANES spectra of **I**, **II**, **III**, **A**, **B** and **C**.

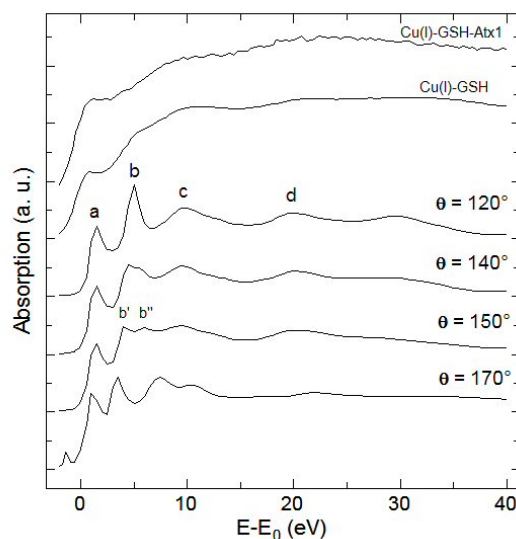


Figure 4 : Cu K-edge XANES spectra of a series of *ab initio* $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{S}^-)_3$ geometries. Experimental XANES spectra are also reported for complexes **A** and **C**.

In compound **I**, Cu(I) is linearly coordinated by two sulphur atoms and the XANES spectrum shows an intense P2 peak at 8984 eV attributed to a $1s-4p_{xy}$ transition with covalent mixing of the $4p$ cation orbitals with the sulphur $3p$ orbitals. The intensity of the absorption peak in **II** is lower than in **I**. Because in **II** Cu(I) is in a trigonal coordination, it has been suggested that this decrease in intensity corresponds to the splitting of the $4p_{xy}$ manifold under the C_3 symmetry into $4p_x$ and $4p_z$ levels. Finally in **III**, Cu(I) sits in a tetrahedral geometry and the absorption peak is shifted to 8987 eV. This change corresponds to the $1s-4p_{xyz}$ transition when the Cu(I) $4p_z$ orbitals are shifted to a higher energy than that of the $4p_{xy}$ orbitals for the linearly coordinated copper. The corresponding covalent mixing with the sulphur orbital is thus decreased and P2 is significantly broader. Phenomenological analysis of P2 in **A**, **B** and **C** spectra shows that **A** and **C** exhibit a similar signature while **B** shows a slight increase in the peak intensity and energy. Nevertheless, the absorption energy as well as the relative intensity of P2 in **A**, **B** and **C** rule out linear or tetrahedral coordination of Cu(I) in these complexes. The XANES data thus suggest that Cu(I) has three ligands in Cu(I)-GSH (**A**), Cu(I)-Atx1 (**B**) and Cu(I)-GSH-Atx1 (**C**) complexes.

Figure 4 presents Cu K-edge theoretical XANES spectra of $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{S}^-)_3$ for values of the SCuS angle from 120° (purely trigonal) to 170° (quasi T-shape). Position and intensity of the low-energy features (a-c) strongly depend on this angle. As θ increases, the peak intensity ratio I_b/I_a decreases and peak b separates into two peaks with lower intensities (b' and b''), which correspond to the splitting of $4p_{yz}$ into $4p_y$ and $4p_z$. These calculations show that a T-shaped structure would lead to a XANES spectrum similar to the spectrum of compound **I** with a linear geometry, with I_b/I_a close to 1. Because features a, b and c not only depend on θ but also on the type, distance and number of atoms around Cu(I), θ cannot be accurately determined for **A**, **B** and **C**. However, a T-shaped structure is undoubtedly excluded for these three complexes, because their XANES spectra are too far from that of model compound **I**. Furthermore, the theoretical spectrum exhibits an intense peak b in the purely trigonal case ($\theta = 120^\circ$), whereas the experimental XANES spectra **A**, **B** and **C** do not show any pronounced peak in this energy domain. Their profiles seem smoother in this region than for compound **II**. Therefore the purely trigonal geometry can also be excluded. As a conclusion from XANES calculations, the geometry of these complexes must be distorted (in the range $140-150^\circ$) and **B** is significantly different from **A** and **C**.

To summarize, the aim of the present work was to elucidate the coordination of Cu(I) by Atx1 in the presence or absence of large amounts of GSH [9].

Glutathione has been shown to bind copper *in vivo* with a stoichiometry of 2 GSH per copper. The XANES experiments evidenced Cu(I) atoms surrounded by 3 sulphur atoms. Refinement of EXAFS data recorded for complex **A** allowed the detection of a metal-metal interaction at 2.69 Å, showing that the observed species are likely to be binuclear clusters. Cu–S distances (2.26 Å) match those previously observed in the trigonal complexes found in the CSD.

In the presence of Atx1, the versatility of the copper environment is exemplified by the uncertainty of the coordination sphere of Cu(I) in complex **B**. MD simulations suggested that in this case, the coordination of Cu(I) would involve 2 sulphurs and 1 oxygen, but adjustment of the EXAFS data was unfortunately inconclusive.

The previous study showed that Cu(I)–glutathionate induces the dimerization of Atx1 and $\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{GS}^-)_2(\text{Atx1})_2$ was proposed as the physiological form of Atx1 [6]. Here, both XANES and EXAFS results confirm that Cu(I) ions are triply coordinated by sulphur donors in complex **C** with Cu–S distances of 2.28 Å. This coordination mode differs from the one described earlier in the $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Hah1})_2$ dimer [10].

Principal publication:

Poger D., Fillaux C., Miras R., Crouzy S., Delangle P., Mintz E., Den Auwer C., Ferrand M., “Interplay between glutathione, Atx1 and copper: X-ray absorption spectroscopy determination of Cu(I) environment in an Atx1 dimer”, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (2008) in press

References

1. O'Halloran TV, Culotta VC (2000) *J Biol Chem* 275:25057-25060.
2. Pufahl RA, Singer CP, Peariso KL, Lin SJ, Schmidt PJ, Fahrni CJ, Culotta VC, Penner-Hahn JE, O'Halloran TV (1997) *Science* 278:853-856
3. Tanchou V, Gas F, Urvoas A, Cougouluegne F, Ruat S, Averseng O, Quemeneur E (2004) *Biochem Biophys Res Commun* 325:388-394
4. Banci L, Bertini I, Ciofi-Baffoni S, Su XC, Borrelly GP, Robinson NJ (2004) *J Biol Chem* 279:27502-27510
5. Banci L, Bertini I, Del Conte R, Mangani S, Meyer-Klaucke W (2003) *Biochemistry* 42:2467-2474
6. Miras R, Morin I, Jacquin O, Cuillel M, Guillain F, Mintz E (2008) *J Biol Inorg Chem* 13:195-205
7. Joly Y (2001) *Phys Rev B* 63:5120-5129
8. Kau L-S, Spira-Solomon DJ, Penner-Hahn JE, Hogson KO, Solomon EI (1987) *J Am Chem Soc* 109:6433-6442
9. Chem. Poger D, Fillaux C, Delangle P, Miras R, Mintz E, Crouzy S, Den Auwer C, Ferrand M, *J. Biol. Inorg.* to be published.
10. Wernimont AK, Huffman DL, Lamb AL, O'Halloran TV, Rosenzweig AC (2000) *Nat Struct Biol* 7:766-771

4. High resolution spectroscopies

This project is the continuity of all the experimental tests performed on the beamline since December 2003 (activity reports 2005 to 2007) in order to determine if the use of a high energy resolution detector system, a bent crystal analyzer complementary to the solid state detector, is possible on a bending magnet beamline. Thanks to the quality of the obtained data, the design and the construction of a complete spectrometer is in progress (§4.1). A publication detailing the first obtained results and the technical project is in progress¹.

The project includes FAME team via an ANR project, which includes many laboratories: Institut Néel (UPR 2940), CEREGE (CNRS – Paul Cézanne Aix-Marseille III university – UMR 6635), LCMCP (Pierre et Marie Curie Paris VI university – CNRS – ENSCP- Collège de France – EPHE – UMR 7574), LAMMI (CNRS – Montpellier II university – UMR 5072) and, LEM (CNRS – institut national Polytechnique de Lorraine – UMR 7569)

Let's just summarize the main advantages of a measurement with an energy resolution around 1eV. EXAFS measurements can be achieved on complex systems where the detection limitation is due to the fluorescence of the main constituents of the matrix (such as diluted element in a natural soil containing Fe and Mn). Moreover, structure resolution of XANES spectra is much finer than what could be achieved classically in transmission mode or with energy resolved solid-state detector (even if the so-obtained spectra have to be analyse with great care in some cases due to resonant effects). Another consequence of an emission measurement with a ~1 eV resolution is the ability to access new spectroscopic experiments: X-ray Raman Scattering (XRS²), Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) or X-ray Emission Spectroscopy measurements.

These instrumental advances made on the CRG-FAME in detection system will help to expand scientific opportunities proposed to users. In 2007, requests for beamtime on the CRG & ESRF committees clearly reflect this interest: 8 proposals (including 5 teams outside the beamline) were based on these new opportunities, 3 were accepted³. The preliminary results obtained by Chaneac et al. concerning the size effect on reactivity of maghemite nanoparticles are shown in §4.2. Finally, as a continuity of the measurements presented on the previous activity report, we present emission spectra calculations on §4.3.

4.1 Spectrometer – technical aspects

As already mentioned in previous experimental reports, all measurements were carried out with a prototype using only one crystal, a Si(111) spherical crystal (0.1m in diameter) with a 0.5m radius of curvature. No complete commercial spectrometer exists: therefore it has to be developed.

One of the current limitations is the solid angle of detection and thus the statistics of measurement. To be competitive with respect to the 30-element Canberra detector, our future spectrometer will then include five bent crystals. The first technical study was carried out during a six months professional training by an engineer student⁴. It was placed under the joint direction of Jean-Louis Hazemann and Eric Lahera. Technical choices were done and approved during the experiments carried out on the beamline. The final scheme of the spectrometer is shown on figure 1.

Concerning the bent crystals, we took advantage of new advances performed in the inelastic scattering measurements which requires a very good energy resolution (<500 meV). Abhay Shukla, Frédéric Gélébart and Emilie Collart (Institut de Minéralogie et de Physique des

¹ Hazemann J.-L. *et al.* "High Energy-Resolution Spectroscopy on an X-ray Absorption Beamline", submitted to J. Synchrotron Rad.

² cf. activity report 2006 – Measurements at oxygen K-edge in water. This result is a part of the PhD thesis of Cécile Da Silva, University J. Fourier - Grenoble (2008)

³ Hazemann, 30-02-871, Chaneac, 30.02.905, Rueff, HE2796

⁴ A. Braillard, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, Besançon

Milieux Condensés, Paris) have developed a new method allowing to stick chemically fine silicon plates onto a bent glass wafer. We are working closely with this laboratory for the crystals design. Their initial crystals were performed with a 2m radius of curvature, to reach their desired energy resolution. They managed to built using the same technique a bent crystal with a 0.5m radius of curvature, i.e. with a degraded resolution more adapted to our purposed (~1.4eV during our tests) and, as a direct consequence of the smaller radius, with an increased solid angle.

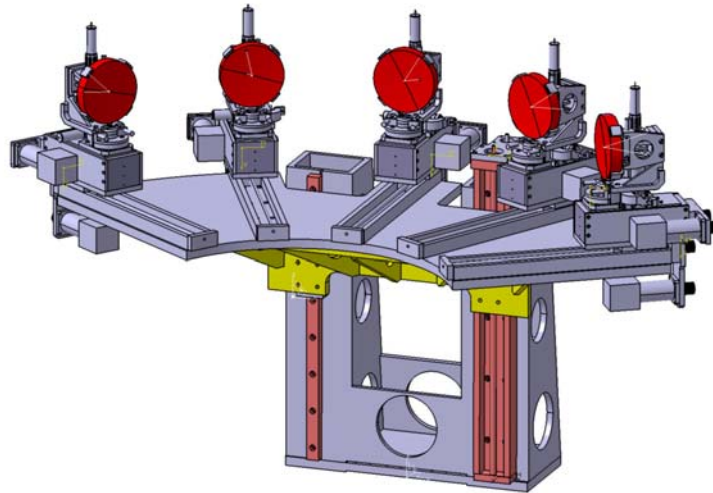


Figure 1: Design of the high resolution spectrometer. Design: Eric Lahera

The spectrometer in its final version has been designed and is now under construction. The table below presents the details and the costs of the first elements of the spectrometer.

Materiel	Description	supplier	Price (€)
Square (Z) Linear module (Z) translation z Rail (1) + skids (2) (Z)	Steel Type KR33 SHS25V	Marcel THK Micromécanique THK	1886.54
Linear module (x) Skids (45) + rails (25) (z) Services for x movement (5)	Type KR26	THK NSK	5320.60
Crystal plate assembly Crystal support Support motor		Marcel Micromécanique Micromécanique	
Motor – reducers (11) Crystals motors rotation (10) – Motors – Screw – Service - bellows Toothed pulleys engine (22) Sensor end of race (42)	Type Mijeno	Rosier Escap NSK VAT Binder magnetic Baumeur electric	
Piezo (5)	$\Delta l = 40 \mu m$	PI	
Cable chain (7)		Igus	
Si(111) Crystals (5) Si(110) Crystals (5) Si(311) Crystals (5) Si(331) Crystals (5)		IMPMC - A. Shukla IMPMC - A. Shukla IMPMC - A. Shukla IMPMC - A. Shukla	15000 15000 15000 15000
Vortex detector	Type EX90	SII Nanotechnology	38288.6

4.2 Reactivity iron oxide nanoparticles ⁵

Corinne CHANEAC (Lab. Chimie de la Matière Condensée, Paris) Jérôme Rose (CEREGE, Aix en Provence), and Emmanuel DOELSCH (CIRAD, Ile de la Réunion).

4.2.1 Scientific background

The market of manufactured nanoparticles is developing all over the world. Their physical properties (magnetic, optic, electronic, surface reactivity ...) are studied in order to improve technologies useful for medicine, electronic, catalysis, glasses, cosmetic... as well as for environmental purposes. For instance, a greater reactivity is often ascribed to nanoparticles due to an elevated surface/volume ratio: more than 40% of atoms are at the surface of particle for diameters lower than 10 nm.⁶ Such differences in reactivity might be exploited to improve surface-based reactions in engineered systems (water treatment or soil remediation processes).

For instance Yean *et al.*⁷ have recently observed that iron spinel oxide *i.e.* magnetite exhibits enhanced adsorption of arsenic capacity when the size of the magnetite decreases from 300 to 20 and 11 nm. But when the quantity of adsorbed arsenic is normalised per surface unit of solid instead of mass unit, magnetite particles of 300 and 20 nm adsorb similar amounts of As (*i.e.* $\sim 6 \text{ mmol/m}^2 = 3.5 \text{ As/nm}^2$) suggesting similar adsorption mechanisms and reactivity. But, for particles smaller than 20nm, the adsorption capacity increases and magnetite of 11nm adsorbs 3 times more As per nm^2 ($\sim 18 \text{ mmol/m}^2 = 10.9 \text{ As/nm}^2$) than does 20 nm-diameter magnetite.⁷ This increase adsorption quantity per surface unit suggests different adsorption mechanisms and reveals a particular “nano-effect” but its origin remains unclear. Such nano-scale effect has also been observed for the adsorption of Co ions on magnetite. But to go further in term of adsorption mechanisms, it is necessary to rigorously characterize the mechanisms of adsorption at the surface of nanoparticles below 10nm. Therefore the aim of our project was to study the mechanisms of cobalt adsorption at the surface of nano-maghemite at various surface coverages and for particles with different sizes ranging from 20 to 6 nm.

4.2.2 Experiment

The initial goal was to perform EXAFS experiments at the Co K edge on the FAME beamline. For each nano-maghemite (6, 12 and 20 nm) we wanted to examine the cobalt surface structure at various surface coverages.

First experiments using a multi-element fluorescence detector revealed that the fluorescence of iron (the so called “matrix effect”) was extremely high, even higher than expected. This lead to a real dilemma: the high fluorescence from iron imposed to put off the detector from the sample. But by doing so the signal from adsorbed cobalt was low. The use of filters just slightly improved the Cobalt fluorescence contrast. Therefore the signal was noisier than expected leading to very high counting time. Therefore we only scanned high maghemite and magnetite surface coverage (100 %).

In agreement with the coordinator and other investigators we therefore decided to somehow modify our initial plan and strategy. Indeed we realized that the use of the 30 elements fluorescence detector was limited by the fluorescence of the matrix. With such experimental setup it was almost impossible to study low nanoparticule surface coverage. We decided to take advantage of the new X-ray emission spectrometer developed on the FAME beamline to study the evolution of the iron matrix with size and determine the sensitivity of the emission

⁵ proposal CRG 30.02.905

⁶ Banfield, J. F.; Navrotsky. “A. Nanoparticles and the environment. Reviews in mineralogy and geochemistry”. Washington DC, 2001; Vol. 67

⁷ Yean, S. *et al.*; “Effect of magnetic particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate”. J. Matter. Res 2005, 20, 3255-3264

spectrometer. Indeed the iron spinel magnetite and maghemite are very sensitive to adsorbed species. For example our first results tend to indicate that Cobalt while initially octahedrally coordinated may be adsorbed in the tetrahedral coordination. Such mechanism may result from exchange with tetrahedral iron from the spinel surface. Moreover Cobalt may exchange electron with the iron spinel as stated in the literature (reduction of iron and oxidation of cobalt).

4.2.2 Results

First the sensitivity of the X-ray emission spectrometer enabled to distinguish Fe^{2+} and Fe^{3+} (figure 2). Then we have shown that the scan of the XANES spectra using the $\text{K}\beta$ fluorescence line lead to a more structured XANES (figure 3).

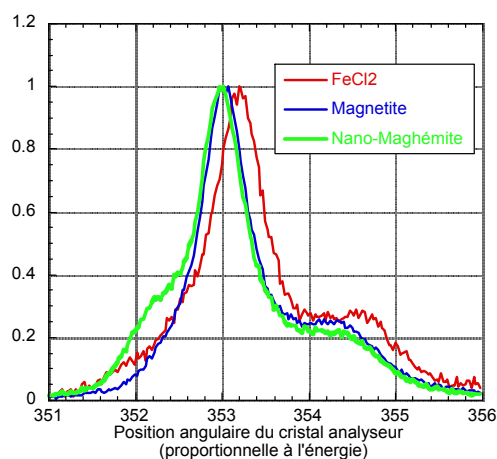


Figure 2: emission spectra of Various iron redox states

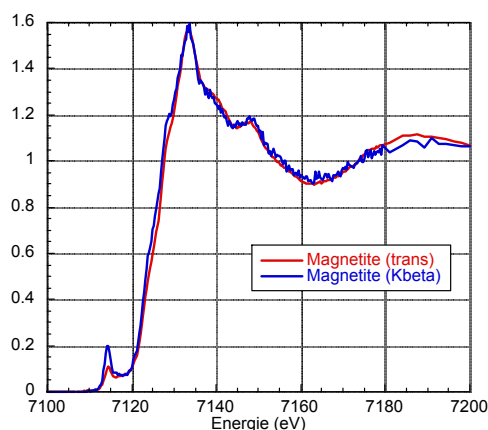


Figure 3: XANES obtained in transmission mode and using the $\text{K}\beta$ emission line.

The enhancement of the different features of the XANES is extremely important to better determine both the redox state and the symmetry of Fe sites.

Then we have shown that the use of the X-ray emission spectrometer is more adapted to study the structure and reactivity of spinel nanoparticles. The next step will be to record the Co K edge XAS spectra using the X-ray emission spectrometer. This will eliminate the matrix effect and enhance the XANES features.

4.3 Theoretical calculations of emission spectra

Collaborations: Jérôme Rose et Perrine Chaurand (CEREGE, Aix en Provence), Christophe Geantet et Pavel Afanasiev (IRCELYON, Villeurbanne)

4.3.1 Scientific background

The crystal analyzer system possibility and the device to adjust them in terms of energy resolution and precision in the emission spectrum measurement have been already tested. Now, the project is to continue the commissioning by testing the reproducibility of measurements of emission spectra, *i.e.* the capability to compare absolute emission spectra of different reference samples. The aim of such measurements is to determine if, depending on the nature of the ligand and therefore the hybridization of electronic levels above, significant differences on the position and intensity of fluorescence peaks appeared.

For 3d elements, $\text{K}\beta$ main lines ($\text{K}\beta_{1,3}$ and $\text{K}\beta'$) correspond to the $3p \rightarrow 1s$ transitions, whereas $\text{K}\beta$ satellite lines ($\text{K}\beta_{2,5}$ and $\text{K}\beta''$) correspond to the valence-to-core transitions. These latter are chemically sensitive fluorescence lines, because the character of the valence orbitals changes the most for different chemical species. The $\text{K}\beta_{2,5}$ fluorescence line is not very intense and its intensity varies slightly depending on the compounds. Taking into

account the transitions which it corresponds, its position fluctuates depending on the incident energy (charge transfer), its intensity fluctuates also because of resonant phenomenon, which makes a relatively complex interpretation.

4.3.2 Results

Emission spectra (Figure 4) of nickel (II) compounds (oxide, carbonate, hydroxide, oxalate...) have already been recorded in 2007 (Experiment number 30-02-814).

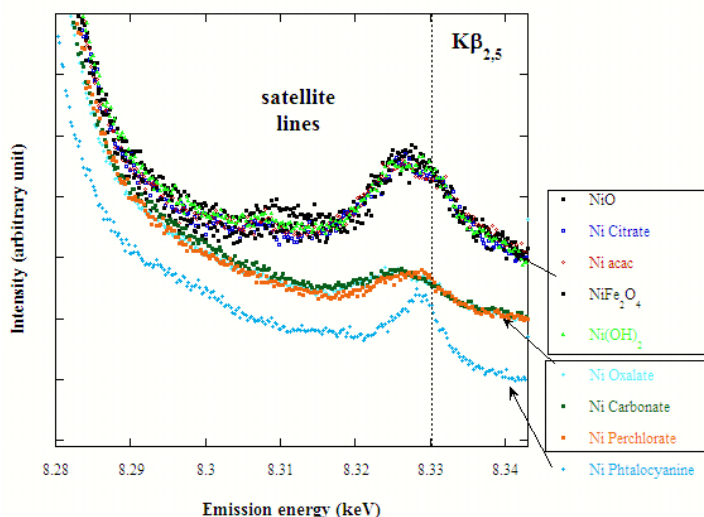


Figure 4: $K\beta_{2,5}$ emission lines for several nickel (II) compounds. Excitation energy: 8.5 keV

From a qualitative point of view, differences are significant both in the position to the shape of the peak. These peaks are shifted to low energy compared to metallic nickel. Note that profiles can be grouped into different families.

The next step of this study is the theoretical calculation of the emission spectra. In this perspective, we are working closely with Yves Joly (MCMF, Néel Institute - CNRS) on the adaptation of FDMNES software,⁸ usually used for XANES calculations, for emission spectra calculations. We have just begun the calculations; this requires further changes in the FDMNES code to obtain a good agreement between the calculation and the experiment. As an example, the figure 5 presents experimental and calculated spectra of nickel (II) carbonate. The relative position and intensity of the two peaks and the experimental shape of the $K\beta_{2,5}$ fluorescence line are well reproduced by the calculation. The low energy shoulder of the $K\beta_{2,5}$ fluorescence line (satellite line $K\beta'$) is not present in the calculation because it originates in a spin effect (spin-up electron radiative transition), multiplet-induced effect not taken into account in the mono-electronic approach of the FDMNES code.

⁸ Joly Y. "Calculating X-ray absorption near edge structure at very low energy". *J. Synchrotron Rad* **10** (2004) 58-63

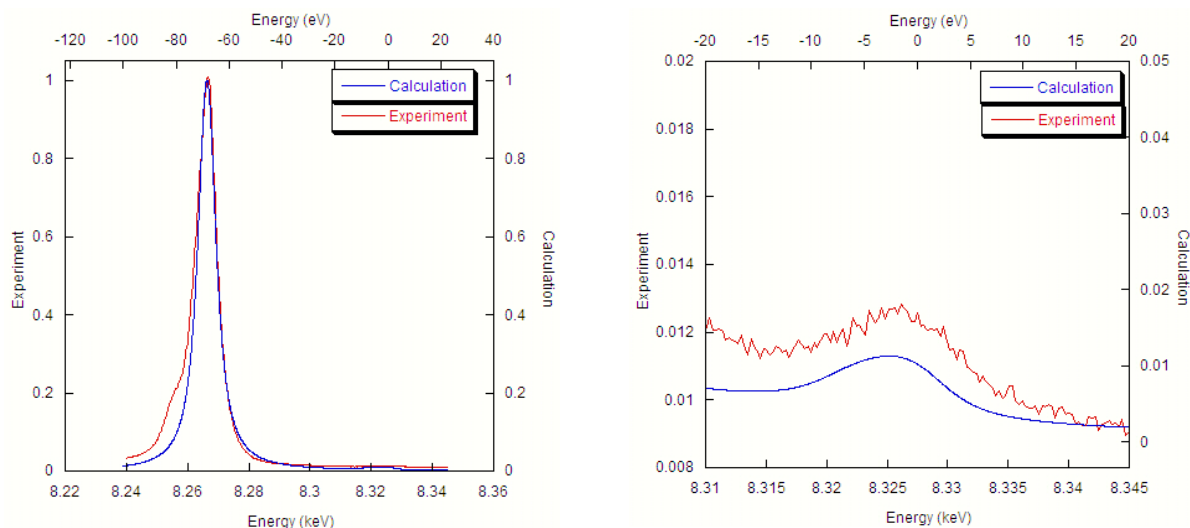


Figure 5: Experimental and calculated nickel carbonate emission spectrum: $K\beta_{1,3}$ (left) and $K\beta_{2,5}$ (right).

4.4 Conclusions

The high resolution project on FAME is now close to the operation state, both from a technical and scientific point of view. The 5-crystals spectrometer is under construction and several scientific projects using this kind of detection system on FAME are started. This year, the specific contributions are:

- the study of the structure and reactivity of spinel nanoparticles,
- the experimental and theoretical studies of the Nickel $K\beta_{2,5}$ emission lines as a function of the ligand nature.

5. Aspects techniques

5.1 Le point sur les améliorations de la ligne

5.1.1 L'environnement échantillon

Avec l'installation de la nouvelle table d'expérience en 2006, nous avons entamé une série d'améliorations de l'environnement échantillon, que ce soient les diodes de mesure des faisceaux transmis (figure 1 gauche) et les fentes expérimentales de délimitation de faisceau. En ce qui concerne ce dernier point, l'installation de fentes JJ-Xray "ESRF" à la place de nos précises mais volumineuses anciennes fentes "SERAS" a été un indéniable plus. Seul bémol, les enceintes et leurs systèmes de connections au vide (joints caoutchoucs, colliers de serrage) sont perfectibles et ne permettent pas:

- une rigidité mécanique totale du système, indispensable à un alignement parfait des blocs,
- une bonne reproductibilité des repositionnements lors de montage / démontage (dévissage des brides sur les enceintes).

Pour remédier à ces inconvénients, Eric Lahera a conçu un nouveau dispositif d'enceinte pour les fentes JJ-Xray (Fig. 1 droite), sur lesquels les porte-diodes qu'il a développé pourront se visser. Ces blocs, comme les porte-diodes, seront usinés en aluminium.

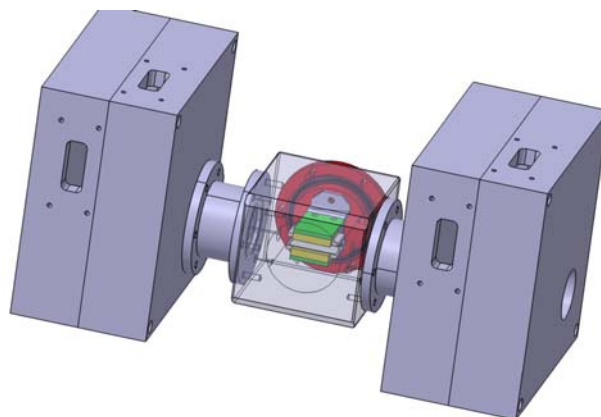
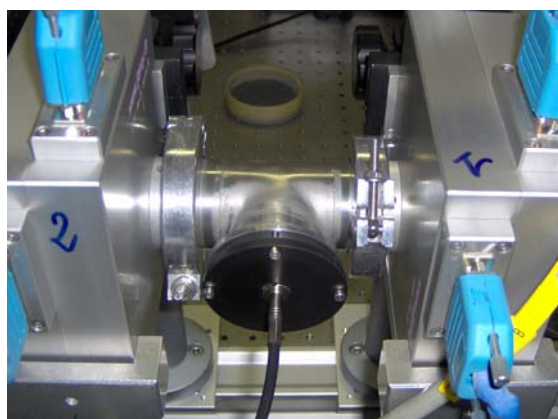


Figure 1: Prototype, en fonctionnement depuis septembre 2007 (E. Lahera, W. Del Net, à droite). Projet de nouveau porte-fentes (à droite)

Éléments (pour les 4 ensembles)	Coût (€- HT)
Ensemble des pièces aluminium	1 600
Connectiques vide	150

Table 1. Récapitulatif des coûts de fabrication des systèmes de porte-fentes

5.1.2 L'optique et le pilotage

Cette année, l'absence de pannes majeures sur les éléments optiques nous a permis de dégager un peu de temps pour poursuivre des améliorations. Pendant la construction de la ligne, peu de codeurs avaient été installés sur les différents mouvements. Au fil du temps, il s'est avéré que s'ils n'étaient pas indispensables lors d'un fonctionnement normal, ils pouvaient s'avérer très utiles en tant qu'outil de diagnostic d'un problème (mauvais réglage,

mouvement incomplet d'un élément...). L'installation de codeurs angulaires sur les deux miroirs a été effectuée cet automne (figure 2), celle de codeurs linéaires sur les mouvements verticaux de ces deux miroirs ainsi que du monochromateur est d'ors et déjà programmé.



Figure 2: Affichage des inclinomètres des miroirs pendant leur installation (Octobre 2008 - William Del Net)

5.1.3 Hauteur du faisceau par rapport à la table

La hauteur du faisceau par rapport à la table d'expérience a été fixée à 300mm en 1994, durant la conception de l'instrument d'absorption X sur BM32. Cette hauteur nous a laissé jusqu'à présent assez d'espace verticalement mais s'avère beaucoup trop limite pour le futur spectromètre à cristaux (figure 3). L'équerre principale qui soutient les ensembles de cristaux doit être suffisamment rigide pour assurer des mouvements corrects de l'ensemble (figure 3): cette contrainte technique impose des dimensions incompatibles avec l'encombrement de 300mm que nous avons actuellement. Nous avons donc fait le choix d'augmenter cette cote à 400mm.

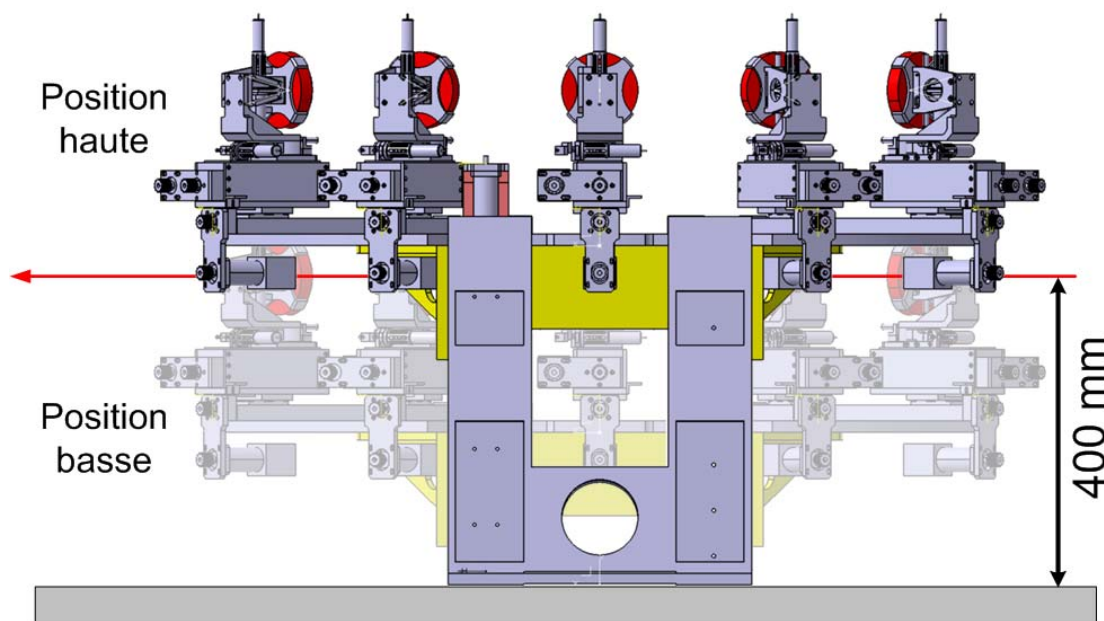


Figure 3: Projet du spectromètre à cinq cristaux (Octobre 2008 - Eric Lahera)

Hormis les avantages pour les cristaux analyseurs, cette augmentation va nous permettre d'avoir

- moins de contraintes pour la conception du manipulateur d'échantillons "micro-faisceau",
- plus de possibilités d'aménagement pour le manipulateur d'échantillons du poste standard (la translation horizontale peut-être inversée, le moteur pouvant alors être sous le tube de FIP),
- une plus grande facilité d'accès à l'échantillon.

5.2 Le micro-faisceau

Les utilisateurs nous ont formulé leur desiderata au cours de la journée du 8 septembre (cf. §2). Voici un récapitulatif de leurs besoins en micro-absorption:

- cartographie par fluorescence X rapide, à la volée et non en pas-à-pas, pour affiner ce positionnement,
- nécessité de caractériser spatialement les échantillons avant une mesure, ce qui nécessite un positionnement des échantillons précis et reproductible sur la ligne,
- nécessité d'avoir un système de refroidissement de l'échantillon,
- possibilité d'utiliser un miroir troué pour que la visée par le microscope optique sur le dispositif soit exactement dans l'axe du faisceau X.

5.2.1 Développement du manipulateur d'échantillon

Les impératifs que nous avons pour le porte-échantillon sont les suivants

- déplacement horizontal (X): mouvement pas-à-pas avec possibilité de l'effectuer en continu (figure 4), avec contrôle de position intégré
 - résolution 0.1 μm (ce qui correspond à 100 points dans le faisceau)
 - plage des vitesses 0.01 $\mu\text{m/s}$ à 100 $\mu\text{m/s}$ (balayage du faisceau en 1s)
- déplacement vertical (Z): mouvement pas à pas
 - résolution 0.1 μm
 - vitesse maximal des déplacements 2 mm/s
- gamme des déplacements: 100mm dans les deux directions

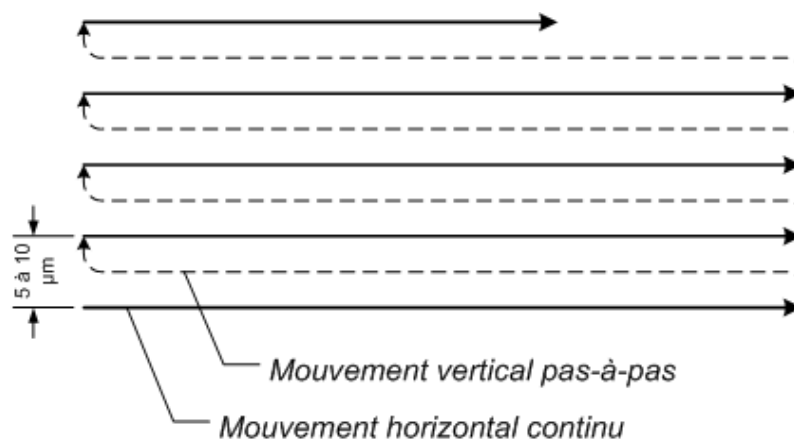


Figure 4: Principe du déplacement de l'échantillon pour une cartographie en fluorescence X

Alain Prat (Institut Néel) a lancé l'étude du manipulateur d'échantillon, permettant ces mouvements de manière compacte, l'échantillon étant à 7cm du bord du miroir le plus proche (figure 5):

- mouvement X, pour se déplacer horizontalement sur l'échantillon
- mouvement Y, pour positionner la surface d'analyse dans le plan focal de la caméra
- mouvement Z, pour se déplacer verticalement sur l'échantillon
- mouvement L, pour se déplacer dans l'axe du faisceau (phase de réglage)

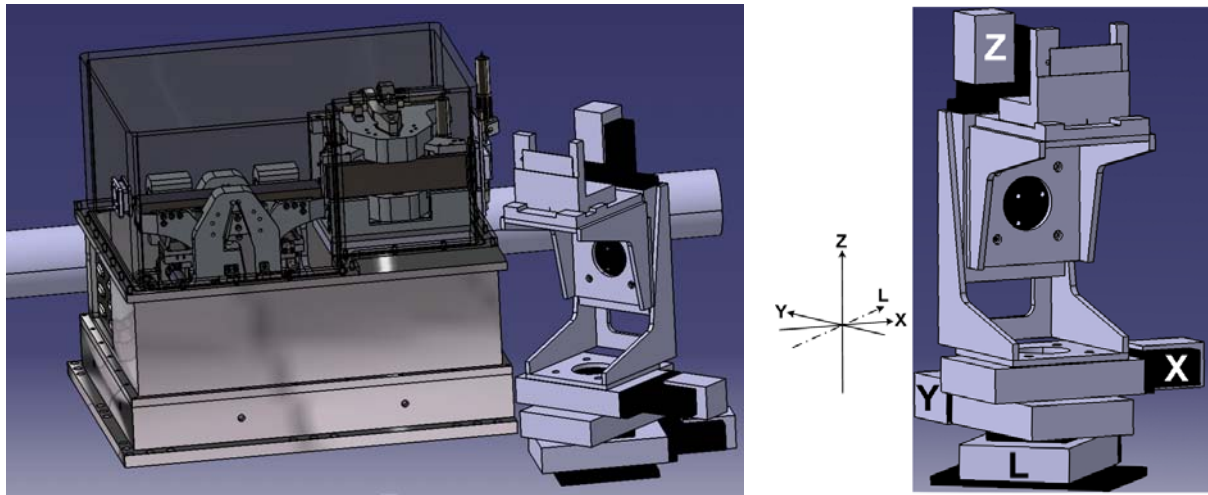


Figure 5: Projet de manipulateur d'échantillon pour le dispositif "micro-faisceau"
(Octobre 2008 - Alain Prat, Institut Néel)

5.2.2 Développement du porte-échantillon

Le porte-échantillon doit permettre un positionnement/repositionnement de l'échantillon après une caractérisation "externe" à l'instrument, qu'elle soit optique (microscope), par fluorescence X (de nombreux laboratoires sont maintenant équipés de micro-fluorescence X: LGCA, Grenoble, CEREGE, Aix-en-Provence...), micro-Raman... Alain Prat (Institut Néel) travaille au développement de ce porte-échantillon. Le schéma de principe est représenté figure 6. L'échantillon est fixé sur une plaque de microscopie standard (mais sans les impuretés classiques du verre, arsenic, brome...), elle-même positionnée sur le porte-échantillon de manière univoque:

- la position du point de référence de la plaque coïncide avec le point de référence de notre support
- la plaque est calée sur le plan de référence du porte-échantillon
- la surface de l'échantillon est alors amenée dans le plan focal du KB et du microscope par la translation Y (figure 5).

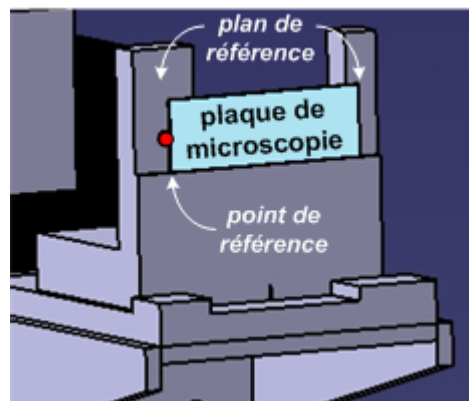


Figure 6: Projet de porte-échantillon (Octobre 2008 - Alain Prat, Institut Néel)

5.2.3 Refroidissement de l'échantillon

Différents systèmes existent pour refroidir l'échantillon et ainsi limiter les dégâts d'irradiation qui vont être particulièrement important lorsque la densité de photons augmentera.

- un système Linkam à l'avantage de permettre de travailler à la fois à froid (circulation d'azote liquide) et à chaud (jusqu'à environ 500°C), cf. figure 7,

- un cryostat à effet Peltier est efficace et simple à mettre en place. La température atteinte est toutefois limitée comparé à un cryostat à azote voir à hélium liquide,
- un cryostat hélium liquide de dimension réduite a été développé par l'environmental pool à l'ESRF.



Figure 7: Linkam en fonctionnement sur la ligne

Ces trois systèmes de refroidissement existent et présentent chacun leurs avantages et inconvénients; nous réfléchissons donc à un développement en interne du système de refroidissement qui nous convienne au mieux.

<i>Système</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Effet Peltier</i>	Coût Facilité de mise en œuvre	Puissance de froid très limité Contact thermique avec l'échantillon problématique
<i>Linkam</i>	Basse et haute T°	Système encombrant (circulations des fluides de refroidissement par le côté)
<i>Cryostat "ESRF"</i>	Coût et très basse T° (5-10K)	Présence de cuivre aux abords de l'échantillon

Table 2: Récapitulatifs des systèmes de refroidissement

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

La position "post-doctorale" CEA-Grenoble sur la ligne, vacante depuis 2007, a été pourvue début 2008. Le sujet du poste porte sur le développement du spectromètre "cristaux analyseurs" et des méthodes d'analyses associées.

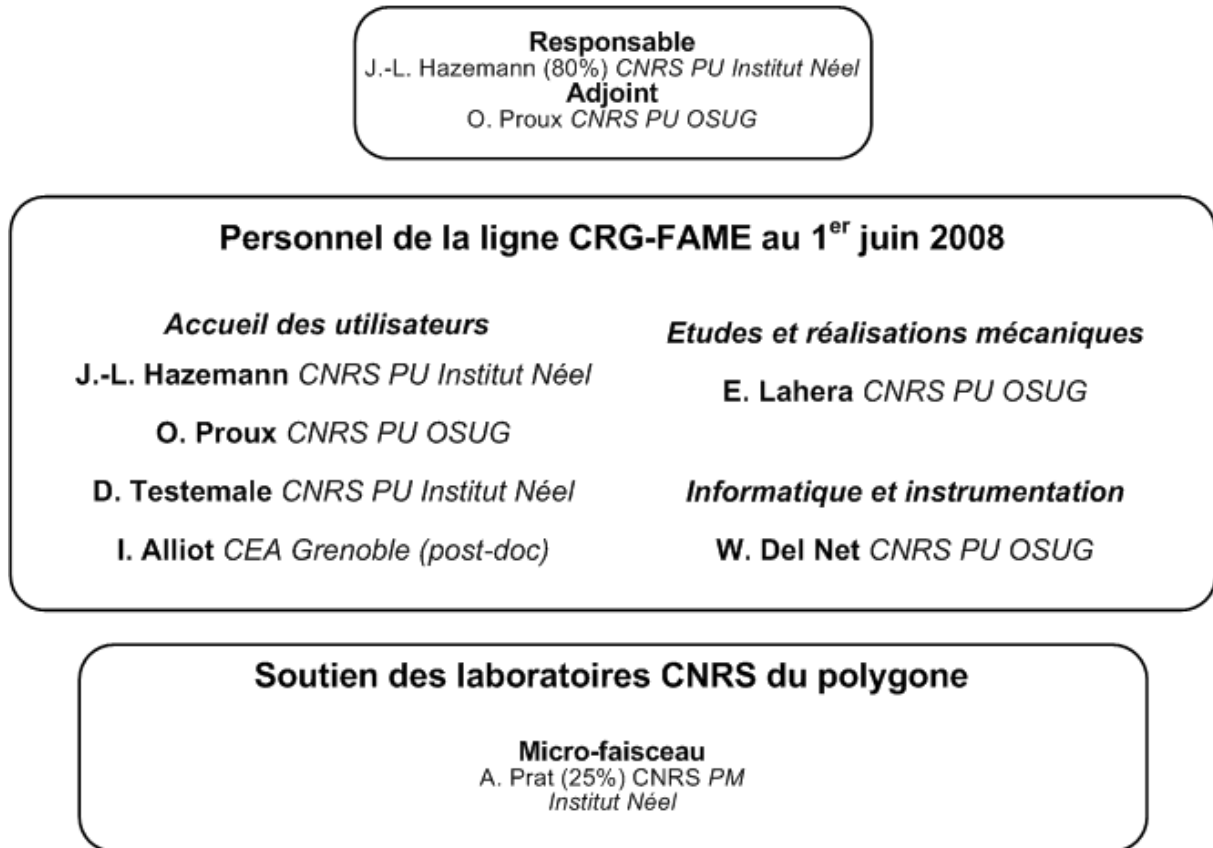


Figure 1: Organigramme de la ligne FAME pour l'année 2008

Sans aller jusqu'à faire la comparaison avec le personnel impliqué sur d'autres lignes CRG's, ESRF ou Soleil, la récurrence des expériences et des « astreintes », une toutes les trois semaines par personne, n'est pas un rythme convenable. Les deux postes de chercheurs permettent une émulation scientifique soutenue de l'instrument, mais la place importante prise par le rôle d'accueil des utilisateurs, de préparation des expériences, se fait bien souvent au détriment du temps consacré à leur recherche propre. De plus, étant donné la charge de travail sur l'ensemble des membres de l'équipe, le développement et la mise en œuvre des nouvelles techniques spectroscopiques détaillées dans ce rapport (et les précédents) pourrait être accéléré. C'est pourquoi, nous demandons une nouvelle position de poste **d'ingénieur de recherche**, poste bien adapté au fonctionnement de l'instrument. Son activité concernerait deux volets : une partie accueil des utilisateurs et un autre « développement instrumental ». Compte tenu de la répartition des thèmes scientifiques et de l'utilisation par les différents organismes scientifiques **la demande serait plutôt adressée aux Sciences de l'Environnement CNRS (SDE).**

8. Bilan des actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2008

- des travaux pratiques pour les étudiants, dans le cadre universitaire (Master II) et dans le cadre de la formation européenne HERCULES "standard".
- des travaux pratiques dans le cadre de la formation Hercules Specialized Courses (HSC8: Synchrotron Radiation and Neutron Techniques in Environmental Sciences) ¹
- dans le cadre de la formation permanente du CNRS, l'atelier FAME+ pour les utilisateurs ou futur utilisateurs de la ligne, du 9 au 12 septembre 2008.

8.1 A.N.G.D. FAME+

Dix personnes ont demandé à suivre (et suivi) la formation, de 10 laboratoires différents (la liste des laboratoires est donnée en fin de document, figure 6). Nous retrouvons le nombre de candidatures de 2004 (9), et 2006 (12), cf. figure 1. Ce maintien du nombre de stagiaires est d'autant plus correct qu'en mai dernier nous avons également pris part à une formation européenne à l'ESRF réunissant 20 étudiants, formation dédiée aux applications du rayonnement synchrotron aux sciences de l'environnement (HSC8: Synchrotron Radiation and Neutron Techniques in Environmental Sciences). Malgré une programmation début septembre non idéale (les enseignants-chercheurs sont en général pris par la rentrée, les doctorants de première année n'ont pas encore commencé leur thèse), FAME+ s'adresse donc à un public suffisamment large et important pour pouvoir maintenir un nombre globalement constant de stagiaires tous les ans.

Une évaluation écrite a été effectuée à la fin du stage (certaines remarques relevées dans ces évaluations sont reprises entre guillemets par la suite). Neuf questionnaires ont été retournés. Une évaluation orale a également été réalisée. Les phrases entre guillemets sont reprises de ces évaluations.

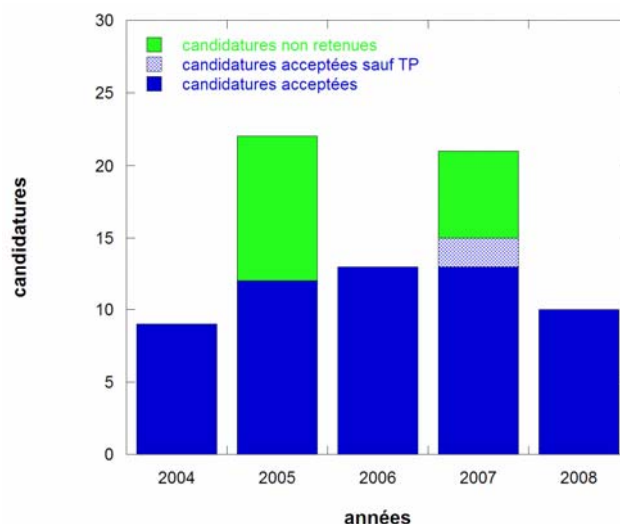


Figure 1: évolution du nombre de stagiaires participant à la formation FAME+

Leurs profils. Les stagiaires sont en grande majorité issus de laboratoire associés au département des sciences de l'univers du CNRS (la liste des laboratoires est donnée à la fin). Sur 10, 7 travaillent sur des thématiques "géochimie", "biochimie", "sciences de l'environnement", les 3 autres ayant des thématiques de physique ou chimie (catalyse) des surfaces. Huit stagiaires étaient doctorants, une chargée de recherche CNRS et un

¹ Cours organisé par Jean SUSINI (ESRF) et Laurent MICHOT (CNRS) regroupant une vingtaine de doctorants européens, <http://www.esrf.eu/events/conferences/HSC/HSC8>

ingénieur. Enfin, le caractère national de la formation est bien affirmé. La répartition géographique des stagiaires suit globalement celle des utilisateurs de la ligne: Grenoble, Paris & Saclay, Aix-en-Provence & Marcoule, Montpellier, Bordeaux, Toulouse, La Réunion.

Leurs attentes telles qu'explicitées dans la demande d'inscription portent sur les deux domaines abordés par la formation: 1) le pilotage de la ligne et son fonctionnement, 2) l'analyse des données. Trois stagiaires n'évoquent que le 1^{er} point, quatre que le 2nd et trois les deux. Cette disparité des attentes (uniquement théorique, uniquement pratique, les deux) se double également d'une disparité des acquis préalables: si certains veulent un « approfondissement de leurs acquis », d'autres veulent une « initiation à la technique ». Un stagiaire seulement n'avait jamais fait d'expériences d'absorption X (figure 2). En ce qui concerne l'analyse EXAFS proprement dite, la moitié des stagiaires étaient relativement expérimentés, contre cinq moins aguerris voir complètement novices. Nous avons ainsi pu faire deux groupes de niveau et adapter le contenu de ce module, les stagiaires étant pour ainsi dire tous au même niveau dans les autres modules (analyse XANES).

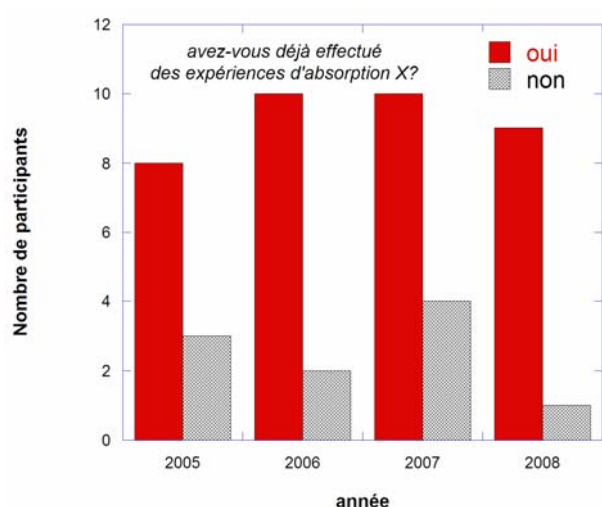


Figure 2: profil des stagiaires

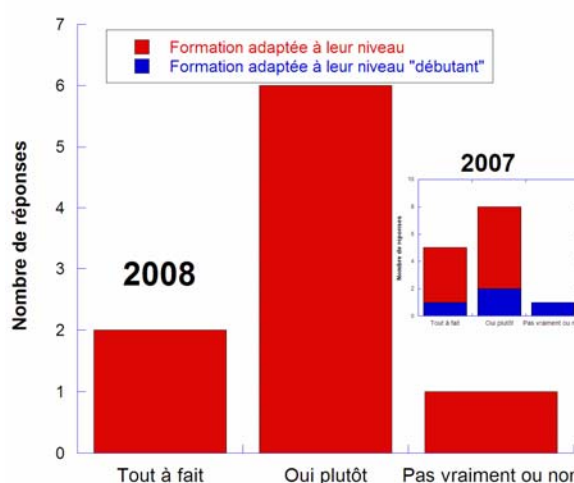


Figure 3: ressenti à chaud des stagiaires quand à leur niveau

Adéquation de la formation. La formation répond bien aux niveaux (figure 3) et aux besoins des stagiaires. Au final, 7 se sont déclarés très satisfaits de la formation 3 satisfaits.

Supports. Comme chaque année, deux livrets reproduisant l'ensemble des présentations de la formation, des textes de travaux pratiques et les articles de référence sur l'appareillage utilisé (instrumental et logiciel) sont distribués aux stagiaires en début de formation (figure 4), de même qu'un CD-ROM sur lequel les stagiaires peuvent trouver les logiciels (tous libres) utilisés, les supports de la formation, le mode d'emploi détaillé de la ligne FAME, les articles et thèses publiés à partir des données de la ligne... Enfin, un petit mémo (1/2 feuille A4 plastifiée) a été rédigé, résumant les principales commandes nécessaires au pilotage informatique de la ligne et distribué avec les autres documents.

Cours généraux. Les stagiaires ont été en très grande majorité intéressés par l'ensemble des cours généraux: "cours clairs en général et adapté aux non-physiciens" (figure 5 gauche).

L'an dernier, certains stagiaires auraient aimé des rappels "sur les bases de l'atomistique (transitions électroniques, niveaux K, L, M...)". Cette année, le cours introductif de la formation (EXAFS) a permis d'introduire dans ce but, même rapidement, ces notions. Un stagiaire ("chimiste plutôt organique" selon lui) "aurai(t) aimé plus de cours généraux ou qui rappelle plus en détails les principes de base". A l'inverse, un stagiaire (physicien de

formation) a regretté que l'intervenant ne redémontre pas la formule EXAFS standard, démonstration qui aurait noyé les autres stagiaires: autant d'attentes et de niveaux que de stagiaires. Cette disparité se retrouve très clairement dans le ressenti sur les deux autres cours sur les techniques XANES et la méthode des ondelettes. Si certains ont regretté de ne pas voir abordé les aspects théoriques du XANES, d'autres à l'inverse se sont sentis un peu perdus par manque de connaissances théoriques. L'an dernier, une remarque mentionnait que le cours d'introduction à la méthode des ondelettes qui clôturait la formation aurait nécessité "une brève application en TD". Cette application n'est pas aisée à mettre en place, le programme nécessitant l'installation sur les ordinateurs de la formation permanente d'un programme propriétaire de calcul numérique (Matlab) onéreux. Le développement récent d'applications libres de droit permettant d'utiliser cette technique d'analyse va permettre de réaliser ces travaux pratiques pour la prochaine session.



Figure 4: couvertures des livrets distribués aux stagiaires

En ce qui concerne les deux cours sur l'optique et les systèmes de détection, un bon ressenti et des remarques positives de la part des personnes ayant déjà utilisé la ligne ("après plusieurs visites sur la ligne, les parties optiques sont beaucoup plus accessibles et par conséquent très utiles", "le cours sur l'optique m'a permis de mieux comprendre les difficultés de focalisation du faisceau").

Travaux pratiques. Les travaux pratiques sur les réglages de la ligne, le cœur de la formation, ont été trouvés quasi unanimement tout à fait intéressants (les attentes du seul stagiaire relativement déçu par ce TP portaient uniquement sur les aspects théoriques de la technique). Un bon ressenti qui peut aussi trouver son explication dans le fait que les stagiaires n'étaient que 5 par demi-groupes contre 6 en 2007. Ces séances de TP étaient précédées d'une description électronique et informatique de l'instrument. L'an dernier, le cours sur le pilotage de la ligne avait été simplifié, le précédent (en 2006) ayant été jugé (à raison) difficile pour des non-initiés ("description du fonctionnement informatique et électronique des constituants de la ligne assez ardue"). Nous avons choisi de simplifier cette présentation en insistant plus particulièrement sur les aspects pratiques, sans insister sur les détails techniques. Cette année, nous avons encore continué en ce sens, en abordant ces différents points directement sur l'instrument, pour ajouter encore plus de concret.

La séance de travaux pratiques sur le cryostat à hélium liquide a plutôt intéressé les stagiaires. Cet appareillage est utilisé par l'ensemble de la communauté des sciences de la terre lorsque l'échantillon est susceptible d'évoluer sous faisceau (ce qui est toujours le cas

pour l'étude de l'arsenic, du cuivre, du cadmium... éléments dont la valence évolue sous l'action des rayons X dans les matrices naturelles). La présentation s'est voulue volontairement très appliquée, le but n'étant pas de former les stagiaires à la cryogénie mais plutôt de démystifier un appareillage qui impressionne et effraie l'utilisateur.

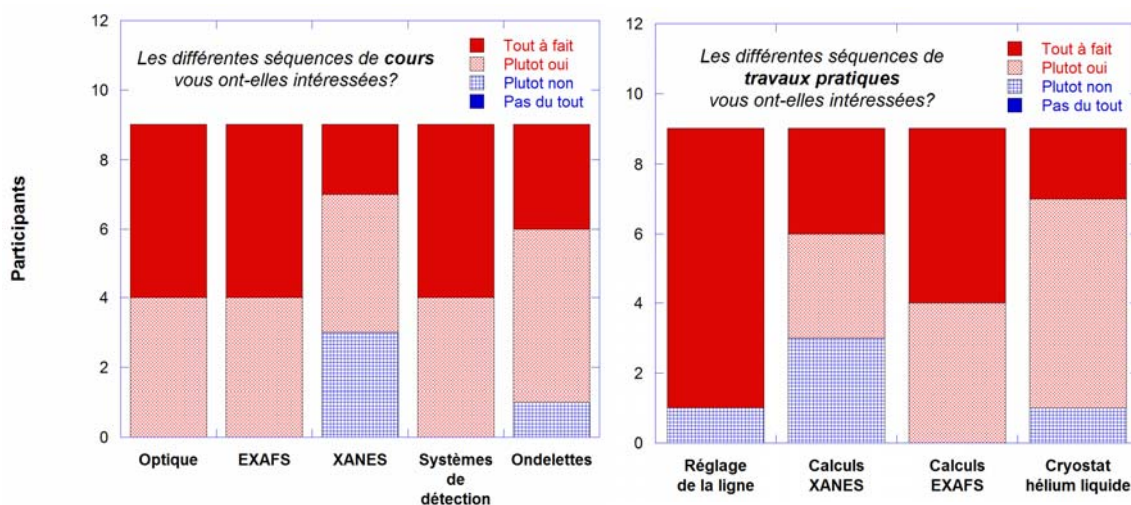


Figure 5: ressenti à chaud des stagiaires sur les cours (gauche) et les travaux pratiques (droite)

Les stagiaires sont en majorité intéressés par les travaux dirigés sur ordinateur pour les calculs XANES et EXAFS. Les critiques relevées portent sur 2 points :

- "les travaux pratiques de calcul XANES devraient être plus détaillés pour les notions de base, un peu plus pédagogique et décrit",
- "avoir plus d'exemples concrets et d'expériences pour analyser un spectre EXAFS",

Ces remarques se retrouvent bien synthétisées par un troisième stagiaire qui aurait aimé un fil rouge avec un même composé pour l'ensemble des travaux pratiques, "enregistrement d'un spectre sur la ligne, extraction des données, simulation". La disparité des niveaux, même d'une année sur l'autre, se fait là très nettement sentir. Pour le TP XANES, laisser les stagiaires découvrir, utiliser et tester les différentes fonctionnalités du programme et répondre séparément à chacun avait très bien convenus les années précédentes, cette année certains auraient aimé être beaucoup plus guidés ("écrire les réponses aux questions sur le polycopié").

Echanges. Afin de faciliter les échanges entre tous les participants à la formation, stagiaires et intervenants, nous avons proposé en 2007 un temps pour des exposés (5-10 minutes) de présentation, afin que tout le monde se connaisse. Nous avons reconduit ce moment, en étant plus rigoureux sur le temps pour éviter que les présentations débordent trop. Pour tous, cette séance a sa place dans la formation et leur a permis de mieux se connaître et d'échanger. D'une manière générale, il est mentionné une "ambiance très sympathique, des échanges enrichissants et des intervenants disponibles dès que besoin", une "organisation des journées et des soirées très sympathiques" de même qu'une "très bonne ambiance pour échanger en général".

Conclusions

L'ensemble des stagiaires a trouvé la formation **très satisfaisante ou satisfaisante**, répondant bien à leurs besoins. D'un point de vue pratique, l'hébergement à l'ESRF est jugé pratique. L'an dernier certains regrettaient l'éloignement par rapport au centre-ville. Nous avons laissé le choix aux stagiaires entre un hôtel au centre et la guest-house de l'ESRF, tout le monde a voulu être dans ce deuxième lieu (à proximité immédiate de la formation,

pour un prix de 26€ plus abordable que ce que l'on peut trouver au centre de Grenoble à prestation équivalente).

Suite aux observations de la formation 2006, **deux modules « expert » et « débutant »** ont été formés dès 2007, avec des contenus différents en ce qui concerne les travaux pratiques sur la ligne et l'analyse EXAFS. Cette différence a permis de lisser certaines disparités de niveaux, sans les gommer. Il est toutefois difficile de faire plus sans abaisser le niveau de la formation. Les observations faites par les stagiaires montrent la nécessité d'**évoluer vers encore plus d'illustrations pratiques des cours théoriques**. Par exemple pour la théorie des ondelettes qu'il serait bon d'associer avec des travaux dirigés. Plus généralement de manière à ce que les stagiaires voient encore mieux que la formation forme réellement un ensemble cohérent depuis le réglage de l'appareillage, l'acquisition des données jusqu'à la simulation des résultats, l'idée d'un **fil rouge avec un même composé modèle analysé** expérimentalement et théoriquement est une bonne chose.

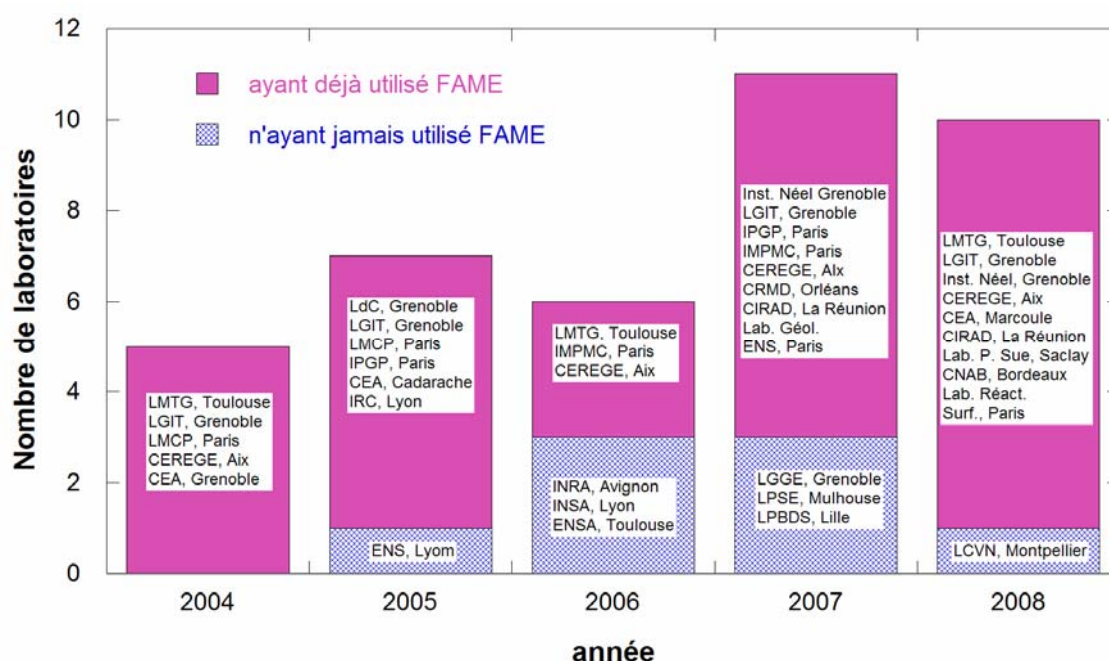


Figure 6: évolution du nombre de laboratoire participant à la formation FAME+

8.2 Bilan des formations

Les formations sur FAME ont toujours une place importante, permettant d'exploiter au mieux les créneaux de faisceau de basse intensité (deux semaines de mode de remplissage en 4x10mA par année). Au total cette année ces formations ont permis d'initier 5 étudiants de Master II, 16 étudiants des cours Hercules, 20 étudiants du cours Hercules dédié aux sciences de l'environnement et 10 stagiaires de la formation FAME+.

9. Publications et communications

9.1 Statistiques

Pour évaluer la production scientifique de la ligne, nous avons récapitulé ici 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 et c) le nombre de citations des principaux articles par année (table 1).

a) Globalement, le nombre d'articles publiés par année est en constante augmentation depuis l'ouverture de la ligne aux utilisateurs. La qualité des revues dans lesquels ces articles sont parus est bonne : 2/3 des articles pour la période 2002-2008 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* et *Chemical Geology* (4/63 et 5/63), *Environmental Science & Technology* (4/160), *Physical Review B* (9/61), *Journal of Chemical Physics* (5/32)...

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.

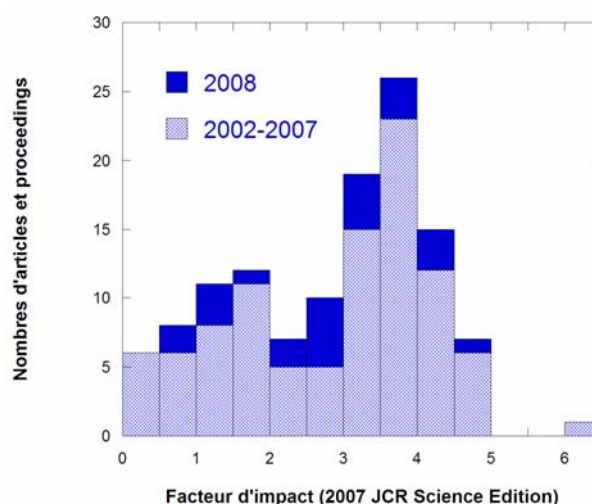
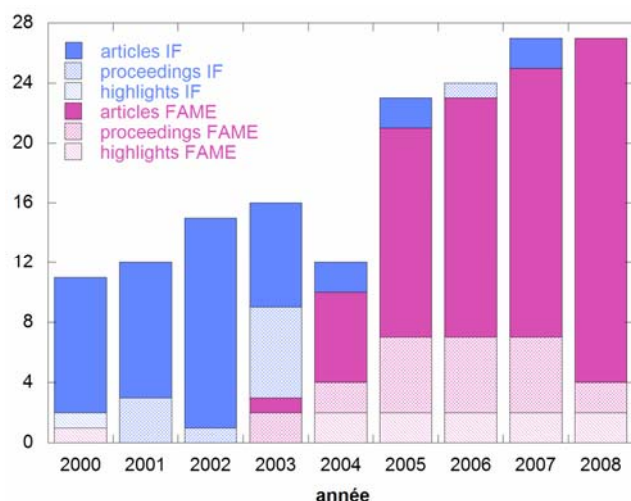


Figure 1 : Nombres d'articles, d'actes de colloques et de highlights portant sur des expériences effectuées sur l'expérience EXAFS, sur IF et sur FAME (ouverture de la ligne en septembre 2002). (au 23/09/2008)

Figure 2 : Répartition du nombre d'articles et proceedings en fonction du facteur d'impact des journaux.

année	article	citations
	Glasson C. <i>et al.</i> , <i>J. Catal.</i> 212 (2002) 76-85	19
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 1549-1567	51
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	57
	Manceau A., Marcus M., Tamura N., <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	68
2002	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochimica and Cosmochimica Acta</i> , 66 (2002) 4203-4322	31
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	62
	Simonet V. <i>et al.</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> 116 (2002) 2997-3006	13
	Simonet V. <i>et al.</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> 117 (2002) 2771-2781	11
	Tournassat C. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 36 (2002) 493-500	49
2003	Della Longa S. <i>et al.</i> , <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	12
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 37 (2003) 75-80	48

	Martin P. <i>et al.</i> , <i>J. Nucl. Mater.</i> 312 (1) (2003) 103-110	8
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	24
2004	D'Angelo P. <i>et al.</i> , <i>Biophysical Journal</i> 86 (2004) 3882-3892	10
	Giraud R. <i>et al.</i> , <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	28
	Hori Y. <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84 (2004) 206-208	19
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	20
	Marcus M. A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	29
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	19
	2005	Cancès B. <i>et al.</i> , <i>Environmental, Science and Technology</i> 39 (2005) 9398-9405
Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 1173-1198		13
Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 4007-4034		17
Panfili F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284		19
Proux O. <i>et al.</i> , <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973		24
Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Applied Environmental Microbiology</i> 71 (2005) 2331-2337		11
Titov A. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 72 (2005) 115209		11
2006	Guiné V. <i>et al.</i> , <i>Environmental, Science and Technology</i> 40 (2006) 1806-1813	21
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Journal of Synchrotron Radiation</i> 13 (2006) 59-68	18
	Kirpichtchikova T. <i>et al.</i> <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 70 (2006) 2163-2190	12
	Laulhé C. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 74 (2006) 014106	10
2007	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 71 (2007) 95-128	10
	Takahashi Y. <i>et al.</i> , <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 71 (2007) 984-1008	11

Table 1 : Nombre de citations (au 9/10/2008) des principaux articles, par année

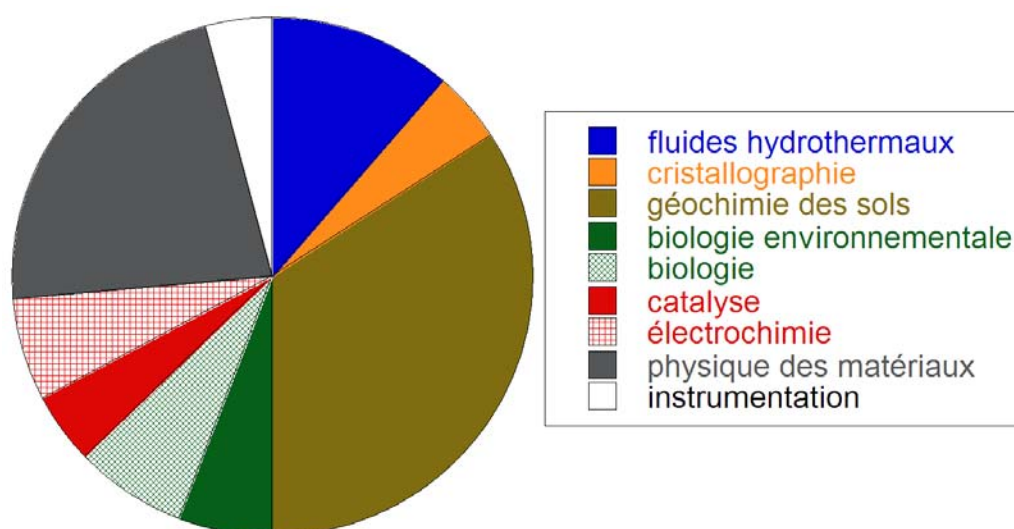


Figure 3 : Répartition des articles et proceedings publiés depuis 2002 en fonction des thématiques

9.2 Highlights

2008-1 Manceau A., Nagy K.L., Marcus M.A., Lanson M., Geoffroy N., Jacquet T., Kirpichtchikova T. "Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface", *ALS Highlights* (2008)

2008-2 Testemale D., Brügger J., "Le synchrotron", *Impatience, Radio Suisse Romande* (<http://podcast.rsr.ch/media/la1ere/impatience/20080825-le-synchrotron-1-2.mp3>)

2007-1 Laulhé C., Hippert F., Kreisel J., Maglione M., Simon A., Hazemann J.-L. and Nassif V., "Study of size-effects on local polarisation in lead-free relaxor ferroelectrics $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ", *ESRF Highlights 2006* (2007) 80-82

2007-2 Capellas M., "Why are plants such big heavy metal fans?", *ESRF Newsletter* **45** (2007) 9-10

9.3 Articles

- 2008-1** Arcovito A., Moschetti T., D'Angelo P., Mancini G., Vallone B., Brunori M and Della Longa S., "An X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy joint study of neuroglobin", *Archives of Biochemistry and Biophysics* **475** (2008) 7-13.
- 2008-2** Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A., Hazemann J.-L., Chaneac C., Jolivet J.-P., Wiesner M., Van Geen A., Bottero J.-Y., "Enhanced adsorption of arsenic onto nanomagnhemites: As(III) as a probe of strong surface heterogeneity", *Langmuir* **24** (2008) 3215-3222.
- 2008-3** Cancès B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Polya D., Vaughan D.J., Hazemann J.-L., Proux O., Brown Jr. G. E. and Calas G., "Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: a XAS based study", *Science of the Total Environment* **397** (2008) 178-189
- 2008-4** Carrière M., Proux O., Milgram S., Thiebault C., Avoscan L., Barre N., Den Auwer C. and Gouget B. "TEM and EXAFS investigation of uranium repartition and speciation after accumulation in NRK-52E renal cells", *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **13** (2008) 655-662.
- 2008-5** Chaspoul F.R., Le Droguene M.F., Barban G., Rose J., Gallice P.M., "A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH", *Waste Management* **28** (2008) 1324-1330.
- 2008-6** Cottineau T., Richard-Plouet M., Rouet A., Puzenat E., Sutrisno H., Piffard Y., Petit P.E., Brohan L., "Photosensitive Titanium Oxo-polymers: Synthesis and Structural Characterization", *Chemistry of Materials* **20** (2008) 1421-1430
- 2008-7** Da Silva C., Proux O., Hazemann J.-L., James-Smith J., Testemale D., Yamaguchi T., "X-ray Absorption Spectroscopy Study of Solvation and Ion-Pairing in Aqueous Gallium Bromide Solutions at Supercritical Conditions", *Journal of Molecular Liquids* (2008) sous presse
- 2008-8** Diesing W.E., Sinaj S., Sarret G., Manceau A., Flura T., Demaria P., Siegenthaler A., Sappin-Didier V., Frossard E. "Zinc speciation and isotopic exchangeability in soils polluted with heavy metals", *European Journal of Soil Science*, **59** (2008) 716-729.
- 2008-9** Frizi N., Blanchard P., Payen E., Baranek P., Rebeilleau M., Dupuy C. and Dath J.-P., "Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase", *Catalysis Today*, **130** (2008) 272-282
- 2008-10** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., and Hazemann J.-L., "Structural relaxation around substitutional Cr³⁺ in pyrope garnet", *American Mineralogist* **93** (2008) 800-805
- 2008-11** Juillot F., Maréchal C., Ponthieu M., Cacaly S., Morin G., Benedetti M. Hazemann J.-L., Proux O. and Guyot F., "Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** (2008) 4886-4900
- 2008-12** Liu W., Brugger J., Etschmann B., Testemale D., Hazemann J.-L., "The solubility of nantokite (CuCl(s)) and Cu speciation in low density fluids near the critical isochore: an in-situ XAS study", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** (2008) 4094-4106
- 2008-13** Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., de Ligny D., Pascarelli S., Vickridge I., Pinet O. and Richet P., "Redox kinetics diffusion mechanisms in silicate melts: the effect of alkali", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** (2008) 2157-2168
- 2008-14** Manceau A., Nagy K.L., Marcus M.A., Lanson M., Geoffroy N., Jacquet T., Kirpichtchikova T. "Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface", *Environmental Science & Technology* **42** (2008) 1766-1772
- 2008-15** Morin G., Ona-Nguema G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Proux O., Guyot F., Calas G., Brown Jr. G. E., "EXAFS analysis of arsenite and arsenate adsorption on maghemite", *Environmental Science & Technology* **42** (2008) 2361-2366
- 2008-16** Oger P. M., Daniel I., Simionovici A. and Picard A., "Micro-X-ray absorption near edge structure as a suitable probe to monitor live organisms", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63** (2008) 512-517
- 2008-17** Pagès D., Rose J., Conrod S., Cuié S., Carrier P., Heulin T. and Achouak W. "Heavy Metal Tolerance in *Stenotrophomonas maltophilia*", *PLoS ONE* **3** (2008) e1539
- 2008-18** Poger D., Fillaux C., Miras R., Crouzy S., Delangle P., Mintz E., Den Auwer C., Ferrand M., "Interplay between glutathione, Atx1 and copper: X-ray absorption spectroscopy determination of Cu(I) environment in an Atx1 dimer", *Journal of Biological Inorganic Chemistry* (2008) sous presse
- 2008-19** Pokrovski G. S., Roux J., Hazemann J.-L., Borisova Y. A., Gonchar A. A., Lemeshko M. P., "In situ X-ray absorption spectroscopy: measurement of vapor-brine fractionation of antimony

at hydrothermal conditions", Special issue 'Applications of synchrotron and neutron radiation in mineralogy', *Mineralogical Magazine* **72** (2008) 667-681

- 2008-20** Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Bazarkina E. F., Hazemann J.-L., and Proux O., "An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids", *Chemical Geology*, (2008) sous presse
- 2008-21** Sadoc A., Sabra M., Proux O., Hazemann J.-L., Bondi K. S., Kelton K.F., "Zr and Hf microalloying in an Al-Y-Fe amorphous alloy. Relation between local structure and glass-forming ability", *Philosophical Magazine* (2008) sous presse
- 2008-22** Sammut M.L., Rose J., Fiani E., Depoux, Ziebel A., Hazemann J.-L., Proux O., Noack Y., "Determination of Zinc speciation in steel plant flying dust", *Chemosphere*, **70** (2008) 1945–1951
- 2008-23** Straczek A., Sarret G., Manceau A., Hinsinger P., Jaillard B., "Zinc distribution and speciation in roots of various genotypes of tobacco exposed to Zn", *Environmental and Experimental Botany* **63** (2008) 80-90
- 2008-24** Tella M. and Pokrovski G. S., "Antimony(V) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: an X-ray absorption fine structure spectroscopy and potentiometric study", Special issue 'Applications of synchrotron and neutron radiation in mineralogy', *Mineralogical Magazine* **72** (2008) 205-209
- 2008-25** Testemale D., Dufaud F., Martinez I., Bénézech P., Hazemann J.-L., Schott J., F. Guyot, "An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C", *Chemical Geology*, (2008) sous presse
- 2008-26** Titov A. A., Kulatov E. T., Uspenskii Yu. A., Tugushev V. V., Mariette H. and Cibert J., "X-Ray Absorption Spectroscopy for the Study of Spatial Mn Ion Distribution in Diluted Magnetic Semiconductors and Discrete Heterostructures", *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **35** (2008) 57–62
- 2007-1** Abry S., Zhang P., Albela B., Bonneviot L., "Bio-inspired coordination chemistry of copper (II) complexes grafted in mesostructure porous silica", *Studies in Surface Science and Catalysis* **170** (2007) 1781-1787.
- 2007-2** 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* **575** (2007) 155-158
- 2007-3** Bodeř S., Manceau A., Geoffroy N., Baronnet A., and Buatier M., "Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** (2007) 5698-5716
- 2007-4** Brugger J., Etschmann B., Liu W., Testemale D., Hazemann J.-L., Emerich H., van Beek W., Proux O. and C. Tran, "An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600 bars)", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** (2007) 4920–4941
- 2007-5** 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
- 2007-6** 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* **110** (2007) 5101-5110
- 2007-7** Faraci G., Pennisi A. R. and Zontone F., "Xe nanocrystals in Si studied by x-ray absorption fine structure spectroscopy", *Physical Review B* **76** (2007) 035423
- 2007-8** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., Hazemann J.-L., "Structural relaxation around substitutional Cr³⁺ in MgAl₂O₄", *Physical Review B* **76** (2007) 054105
- 2007-9** Liscio F., Maret M., Meneghini C., Hazemann J.-L. and Albrecht M., "Properties of ultra-thin vanadium layers in V/Ru superlattices", *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 486005
- 2007-10** Maillard F., Peyrelade E., Soldo-Olivier Y., Chatenet M., Chaînet E. and Faure R., "Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material?", *Electrochimica Acta* **52** (2007) 1958-1967

- 2007-11** 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
- 2007-12** Manceau A., Kersten M., Marcus M.A., Geoffroy N., Granina L., "Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71** (2007) 1967-1981
- 2007-13** 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* **318** (2007) 137-142
- 2007-14** Nahas N., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M., Wiss F. and Dahar S., "On the mechanism of zirconia textural stabilization by siliceous species during digestion under basic conditions", *Journal of Catalysis* **247** (2007) 51-60
- 2007-15** Palancher H., Martin P., Nassif V., Tucoulou R., Proux O., Hazemann J.-L., Tougait O., Lahéra E., Mazaudier F., Valot C. and Dubois S., "Evidence for the presence of UMoAl ternary compounds in UMo/Al interaction grown by thermal annealing: a coupled μ -XRD/ μ -XAS study", *Journal of Applied Crystallography* **40** (2007) 1064-1075
- 2007-16** Pasternak S., Perrin F., Ciatto G., Palancher H. and Steinmann R., "Rotating sample holder at low temperature", *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) 075110
- 2007-17** 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 Chemistry Research* **46** (2007) 3877-3883
- 2007-18** Sadoc A., Heckmann O., Nassif V., Proux O., Hazemann J.-L., Xing L.Q., Kelton K.F., "Local order and nanostructure induced by microalloying in Al-Y-Fe amorphous alloy", *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 2758-2766
- 2007-19** 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* **41** (2007) 1942-1948
- 2007-20** 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* **71** (2007) 984-1008
- 2007-21** Villain O., Calas G., Galois L., Cormier L., Hazemann J.-L., "XANES determination of chromium oxidation states in glasses: comparison with optical absorption spectroscopy", *Journal of the American Ceramic Society* **90** (2007) 3578-3581

9.4 Actes de colloques

- 2008-1** Bruyère R., Prat A., Goujon C. and Hazemann J.-L., "A new pressure regulation device using high pressure isolation valves", *21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*, Catania, Italy, (17-21 September 2007), *Journal of Physics: Conference Series* **121** (2008) 122003
- 2008-2** Doelsch E., Legros S., Rose J., Masion A., Proux O., Hazemann J.L., Saint Macary H., Bottero J.Y., "First insights of copper and zinc speciation within a pig slurry: an X-ray absorption spectroscopy study", *1st International Symposium on Trace Elements in Animal Production Systems* (2007), *Trace elements in animal production systems*, ed. by P. Schlegel, S. Durosoy, A.W. Jongbloed, Wageningen Academic Publishers, (2008) 253-254
- 2008-3** Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C., Nassif V., Proux O. and Hazemann J.-L., "XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide", *14th International Conference on Radiation Effects in Insulators*, Caen (28 Août – 1er Septembre 2007), *Nuclear Instruments and methods B*, **266** (2008) 2887-2891
- 2007-1** Arcovito A., Benfatto M., D'Angelo P., Della Longa S., "Hemeproteins Recent Advances in Quantitative XANES Analysis", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, **882** (2007) 306-310
- 2007-2** 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)*, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, **882** (2007) 331-333

- 2007-3** 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), American Institute of Physics Conference Proceedings*, **882** (2007) 199-201
- 2007-4** 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 levels in layered minerals", *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13), American Institute of Physics Conference Proceedings*, **882** (2007) 247-249
- 2007-5** Plissard S., Giusti G., Polge B., Ballet P., Million A., Biquard X., Molva E., Holliger P., "Extended X-Ray Absorption Fine Structure Study of Arsenic in HgCdTe", *25th US Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials*, Newport Beach, California (10-12 Octobre 2006) *Journal of Electronic Materials* **36** (2007) 919-924

9.5 Communications orales

- 2008-1** Afanasiev Pavel, "Amorphous sulfides in the nuclear wastes: effects of ionizing radiations and interaction with radiolytic hydrogen", *ACerS 2008 Glass & Optical Materials Division Meeting*, Tucson, (18-21 Mai 2008) (**Conférence invitée**)
- 2008-2** Alliot I., Braillard A., Da Silva C., Del Net W., Diot M.A., Hazemann J.L., Lahera E., Nassif V., Palancher H., Proux O. and Testemale D, "High Resolution Spectroscopy Using A Crystal Analyzer System", *5th Actinide XAS 2008*, Saint Aubin (15-17 Juillet 2008)
- 2008-3** Auffan M., "Metal Oxide Nanoparticles: Relations Between Surface Reactivity And The Biological Effects", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Juillet 2008)
- 2008-4** Auffan M., Bottero J-Y, Rose J., Wiesner M.R., "Metal Oxide Nanoparticles: Relations Between Surface Reactivity And The Biological Effects", *nanoECO conference*, Monte Verità, Switzerland (March 2-7, 2008) (**Keynotes Lectures**)
- 2008-5** Diesing W.E., Sinaj S., Sarret G., Manceau A., Flura T., Demaria P., Siegenthaler A., Sappin-Didier V., Frossard E., "Zinc speciation and exchangeability in six polluted soils. *Eurosoil Congress*, (19-25 August 25-19 2008)
- 2008-6** Isaure M.P., Sarret G., Geoffroy N., Proux O., Marcus M., Susini J., Manceau A., "Apport des techniques issues du rayonnement synchrotron ayant un faisceau microfocalisé aux sciences de l'environnement: application aux plantes accumulatrices de métaux" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 avril 2008)
- 2008-7** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Bottero J.Y., "New findings on natural aluminosilicates structure: A synthetic route approach and multi-scale characterization techniques", *European Geosciences Union, General Assembly*, Vienna, Austria, (13-18 Avril 2008)
- 2008-8** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Bottero J.Y., "Role of natural nanoparticles, imogolite and allophane, on the mobility of trace metals in soils from La Reunion Island", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Juillet 2008)
- 2008-9** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Basile-Doelsch I., Bottero J.Y., "New findings on the structure of natural and synthetic aluminosilicates nanoparticles", *Aluminium and Silicon in Soils and the Environment Conference*, Aberdeen (3-5 Septembre 2008).
- 2008-10** Liscio F., Maret M., Meneghini C., Mobilio S., Proux O., Makarov D., Brombacher C. and Albrecht M., "Structural origin of magnetic anisotropy in CoPt₃ (111) epitaxial nanostructured alloys", *22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society*, Rome, Italie (25-29 août 2008)
- 2008-11** Liu W., Brugger J., Etschmann B., Testemale D. & Hazemann J.-L., "An XAS Study of CuCl Solubility and Copper Speciation in Low-Density Water Near the Critical Isochore", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Juillet 2008), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** issue 12 (2008) A561 (abstract)

- 2008-12** Manceau A. "Illuminating the complex world of environmental materials with bright synchrotron light", *School on Synchrotron X-ray and IR Methods Focusing on Environmental Sciences*, ANKA, Karlsruhe (January 21-23 2008) (**Conférence invitée**)
- 2008-13** Manceau A. What can synchrotron light do for you? HERCULES course HSC8 '[Synchrotron Radiation and Neutrons Techniques in Environmental Sciences](#)', ESRF, Grenoble, (May 19-23 2008) (**Conférence invitée**)
- 2008-14** Masion A., Levard C., Ziarelli F., Doelsch E., Rose J., Bottero J.Y., "Nanosized aluminosilicates (allophane): Formation mechanisms and sorption capacities", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Juillet 2008), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** issue 12 (2008) A601 (abstract)
- 2008-15** Mirambet F., "Synchrotron Radiation, new tool for the conservation and restauration of artefact of the cultural heritage", *3rd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2008) (**Conférence invitée**)
- 2008-16** Nagy K.L., Manceau A., Ryan J.N., Aiken G.R. "The Strong Binding Environments for Mercury in Peat", *AGU Fall Meeting*, San Francisco, CA, USA (15-19 Décembre 2008) (**Conférence invitée**)
- 2008-17** Nguyen-Trung C., Proux O., Rozsypal C., Laval J.P., Hazemann J.L., "Identification and characterization of uranyl(VI) hydrolysed species in basic non complexing aqueous solutions using EXAFS measurement technique" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 avril 2008)
- 2008-18** Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L., Proux O. and Roux J., "Gold and Silver in hydrothermal fluids and vapors: Insights from *in situ* XAFS spectroscopy", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Juillet 2008), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** issue 12 (2008) A756 (abstract) (**Keynotes Lectures**)
- 2008-19** Proux O., Hazemann J.-L., Testemale D., Alliot I., Lahera E., Delnet W., Da Silva C., Diot M.-A., "FAME: an X-ray Absorption Spectroscopy beamline in environmental and nanomaterial sciences", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Juillet 2008)
- 2008-20** Rose J., Benard A., Masion A., Chaurand P., Borschneck D., Flank A.M., Hazemann J.L., Proux O., Moulin I., Bottero J.Y., "Long term evolution of cement incorporating heavy metals: reliable material to treat pollution? Importance of x-ray imaging spectroscopies" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 avril 2008)
- 2008-21** Rose J., "Environment and Nanotechnology: opportunities for pollution treatment or new pollutants?", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Juillet 2008)
- 2008-22** Rose J., "La spectroscopie d'absorption X: une caractérisation in-situ à l'échelle moléculaire des éléments métalliques", *15^{èmes} Journées de l'Association des Enseignants Chercheurs de Chimie Physique et Chimie Minérale*, Marseille (10-11 avril 2008)
- 2008-23** Rose J., "Nanomatériaux et environnements : risques et applications", *Séminaire de la Société de Médecine du Travail PACA-CORSE*, Marseille (1er Avril 2008)
- 2008-24** Testemale D., Lahera E., Del Net W., Prat A., Alliot I., Nassif V., Palancher H., Proux O., Cauzid J. et J.-L. Hazemann, "Le nouvel instrument de microspectroscopie X sur la ligne FAME" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 avril 2008)
- 2008-25** Thill A., "Interaction between cerium oxide nanoparticles and bacteria. Role of physico-chemistry in the impact of the nanoparticles", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Juillet 2008)
- 2007-1** Cauzid, J., Bleuët, P., Martínez-Criado, G., James-Smith, J., Hazemann, J.-L., Testemale, D., Proux, O., Brugger, J., Liu, W., Rickers, K. and Philippot, P., "Fluid inclusion analysis using synchrotron radiation", *19th European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XIX)*. University of Bern, Switzerland, (17-20 Juillet 2007)
- 2007-2** 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)
- 2007-3** 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 2007) (**Conférence invité**)

- 2007-4** Hazemann J.-L., Da Silva C., Proux O., James-Smith J., Testemale D., “ New Insight on Aqueous Solution by Spectroscopy Analysis: Raman, X-ray Absorption Spectroscopy, Inelastic X-ray Scattering, Small Angle X-ray Scattering and Wide Angle X-ray Scattering ”, *Joint Conference of JMLG/EMLG, "Molecular Approaches to Complex Liquids System"*, Fukuoka, Japan (21-25 Novembre 2007) (**Conférence invité**)
- 2007-5** James-Smith J., Brugger J., Cauzid J., Hazemann J.-L., Liu W., Proux O., Testemale D., Philippot P., Williams P., “Arsenic Speciation in fluid inclusions from gold deposits using X-ray Absorption Spectroscopy from ambient to homogenisation temperatures”, *19th European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XIX)*. University of Bern, Switzerland, (17–20 Juillet 2007)
- 2007-6** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L. et Hazemann J.-L., “First-principles investigation of trace element incorporation in minerals : the case of Cr³⁺ in spinel and pyrope garnet”, *Frontiers in Mineral Sciences 2007*, Cambridge, Royaume-Uni (26-28 Juin 2007)
- 2007-7** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L. and Hazemann J.-L., “Theoretical and experimental investigation of structural relaxation around substitutional Cr³⁺ in MgAl₂O₄”, *6th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy*, Stockholm (8-11 Septembre 2007)
- 2007-8** Lahlah Y., Renault P., Buzet A., Cazevielle P., Hazemann J.-L., Cambier P., Womes M. and Jumas J.-C., “Resiliency of Metal Behaviors in a Ferralsol after An Anoxic Event Simultaneous to Rum Vinasse Amendment”, *International Annual Meetings of the American Society of Agronomy, Crop Science Society of America and Soil Science Society of America*, New Orleans (USA) (4-8 Novembre 2007)
- 2007-9** Lenoir T., Lanson M., Geoffroy N., Singh H., Manceau A., “Speciation of Cu in the rhizosphere of paddy soils impacted by the exploitation of a porphyry copper deposit”. *Rhizosphere 2*, Montpellier, (26-31 Août 2007)
- 2007-10** Manceau A., Lanson B., Marcus M. and Nagy K., “Multiscale View of Trace Metal Speciation in the Rhizosphere”, *International Annual Meetings of the American Society of Agronomy, Crop Science Society of America and Soil Science Society of America*, New Orleans (USA) (4-8 Novembre 2007) (**Keynotes Lectures**)
- 2007-11** Manceau A.: “Illuminating the complex world of environmental materials with bright synchrotron light”, *School on Synchrotron X-ray and IR Methods Focusing on Environmental Sciences*, ANKA, Karlsruhe (21-23 Janvier 2007) (**Keynotes Lectures**)
- 2007-12** Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C., Nassif V., Proux O. and Hazemann J.-L., “XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide”, *14th International Conference on Radiation Effects in Insulators*, Caen (28 Août – 1er Septembre 2007)
- 2007-13** Morin G., Juillot F., Wang Y., Casiot C., Cancès B., Proux O., Calas G. and Brown Jr G.E. “In-situ arsenic speciation in Earth surface environments: Importance of iron oxides”, *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A688 (abstract)
- 2007-14** Nagy K. L., Manceau A., Gasper J. D., Ryan J. N. and Aiken G. R., “New Mechanisms of Mercury Binding to Peat”, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, CA, USA (10-14 Décembre 2007), *Eos Trans. AGU* **88(52)**, Fall Meet. Suppl., Abstract B13F-03
- 2007-15** Pokrovski G.S., Hazemann J.-L. et Roux J., “Measuring solubilities and structures of metals in geological fluids at extreme conditions using X-ray absorption spectroscopy”, *Frontiers in Mineral Sciences 2007*, Cambridge, Royaume-Uni (26-28 Juin 2007) (**Keynotes Lectures**)
- 2007-16** Proux O. et Hazemann J.-L., “Spectroscopies haute résolution en Sciences de la Terre”, *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2007)
- 2007-17** Rickers, K., Bleuet, P., Cauzid, J. and Lüders, V. “Elemental partitioning during sub-critical phase separation: evidence from SR XRF, flutotomography and X-ray absorption techniques of liquid-vapour fluid inclusion assemblages from the granitic Torres del Paine Complex, Patagonia”, *19th European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XIX)*. University of Bern, Switzerland, (17–20 Juillet 2007)
- 2007-18** Rickers K., Cauzid J., Hazemann J.-L., Proux O., Lüders V., “Speciation of Cu and Zn in natural hydrothermal boiling systems: Evidence from fluid inclusion studies by X-ray absorption techniques”, *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A840 (abstract)

- 2007-19** Rose J., "Iron-heavy metal interactions during cement leaching", *CEMNET workshop on "Cement research at large facilities"*, Paul Scherrer Institut, PSI Villigen, Switzerland (10 September 2007)
- 2007-20** Tella M., Pokrovski G.S. "Impact of organic ligands on antimony behavior in aquatic systems", *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A1011 (abstract)
- 2007-21** Vespa M., Lanson M., Geoffroy N., Marcus M.A., Manceau A., "Speciation of Pb and Zn in contaminated soils by micro XRF, XRD and XAS", *Frontiers in Mineral Sciences 2007*, Cambridge, Royaume-Uni (26-28 Juin 2007)

9.6 Posters

- 2008-1** Auffan M., Rose J., Orsière T., Masion A., Labille J., Thill A., Flank A.-M., Briois V., Olivi L., Wiesner M., Botta A., Bottero J.-Y., "Interactions between oxide nanoparticles and biological targets: a physico-chemical and toxicological study", *3rd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2008)
- 2008-2** Legros S., Doelsch, E., Rose J., Masion A., Proux O., Hazemann J.-L., Saint Macary H., Bottero J.-Y., "Cu and Zn speciation in pig slurry impact on their mobility in soil", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Juillet 2008), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** issue 12 (2008) A531 (abstract)
- 2008-3** Legros S., Doelsch, E., Rose J., Masion A., Proux O., Hazemann J.-L., Saint Macary H., Bottero J.-Y., "Deciphering Zn speciation in pig slurry by using X-Ray Spectroscopy", *European Geosciences Union, General Assembly*, Vienna, Austria, (13-18 Avril 2008), *Geophysical Research Abstracts*, **10** (2008) 00443
- 2008-4** Pouschat P., Keller C., Rose J., Ambrosi J.-P., "Transfert sol-plante du nickel et du manganèse dans des sols latéritiques de Nouvelle-Calédonie", Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement. Europôle du Petit Arbois, Aix en Provence, France, 18-19 mars.
- 2008-5** Pouschat P., Plouffe G., Keller C., Rose J., Ducousso M., Jourand P., Ambrosi J.-P., "Manganese transfer in *Tristaniopsis* spp. from soil to plant in New Caledonian lateritic soils", *Rhizosphere* 2, Montpellier, France, (26-31 Août 2008)
- 2008-6** Sadoc A., Proux O., Hazemann J.-L., Kelton K.F., "EXAFS and XANES investigations of nanoclusters induced by microalloying in AlYFe amorphous alloys", *New opportunities and challenges for liquid and amorphous materials science*, ESRF workshop, Grenoble (3-5 Septembre 2008)
- 2008-7** Villain O., Calas G., Galois L. and Cormier L., "Local structure of chromium-doped silicate glasses", *3rd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2008)
- 2007-1** Auffan M., Rose J., Labille J., Masion A., Thill A., Spalla O., Chanéac C., Jolivet J.-P., Orsière T., DeMeo M., Achouak W., Proux O., Hazemann J.-L., Briois V., Botta A., Wiesner M.R., Bottero J.-Y., "Surface reactivity of nanoparticles (nC60, gFe2O3, CeO2) in water and biological media", *7th Franco-japanese workshop on Nanoscience and Nanotechnology*, Strasbourg (24-26 Octobre 2007)
- 2007-2** Auffan M., Rose J., Labille J., Masion A., Thill A., Orsière T., DeMeo M., Flank A.-M., Briois V., Proux O., Hazemann J.-L., Pelletier M., Villiéras F., Spalla O., Achouak W., Jolivet J.-P., Botta A., Wiesner M.R., Bottero J.-Y., "Devenir des nanoparticules manufacturées dans l'environnement", *Prospective INSU Surfaces et Interfaces Continentales*, Strasbourg (5-7 Mars 2007)
- 2007-3** Avoscan L., Untereiner G., Degrouard J., Carriere M. and Gouget B., "Uranium and selenium resistance in *Cupriavidus Metallidurans* CH34", *44th Congress of the European Societies of Toxicology*, Amsterdam, The Netherlands (7-10 October 2007), *Toxicology Letters* **172** (2007) S57 (abstract)
- 2007-4** Bruyère R., Prat A., Goujon C. and Hazemann J.-L., "A new pressure regulation device using high pressure isolation valves", *21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*, Catania, Italy, (17-21 September 2007)
- 2007-5** Cauzid J., Brugger J., Hazemann J.-L., James-Smith J., Liu W., Philippot P., Proux O., Testemale D., "In situ determination of arsenic speciation in natural fluid inclusion from Au-


- rich quartz veins", *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A152 (abstract)
- 2007-6** Hazemann J.-L., Testemale D., Proux O., Lahéra E., Toulemonde P., "New insight on high pressure experiments: X-ray spectroscopy on the FAME beamline at the ESRF", Oxford, Royaume-Uni (Septembre 2007)
- 2007-7** Huguet 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 2007)
- 2007-8** 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), *Users Meeting 2007 ESRF*, Grenoble (6-7 Février 2006)
- 2007-9** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L. et Hazemann J.-L., "First-principles investigation of trace element incorporation in minerals: the case of Cr³⁺ in spinel and pyrope garnet", *Journées de Simulation Numérique 2007*, Paris (Juin 2007)
- 2007-10** 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 2007)
- 2007-11** Juillot F., Morin G., Hazemann J.-L., Proux O., Bellin S., Briois V., Brown G.E. Jr and Calas G., "EXAFS analysis of Zn incorporation at trace levels in layered minerals", *Frontiers in Mineral Sciences 2007*, Cambridge, Royaume-Uni (26-28 Juin 2007)
- 2007-12** Juillot F., Morin G., Benedetti M., Hazemann J.L., Proux O., Bellin S., Briois V., Brown Jr G.E. and Calas G. "Speciation and long-term sequestering of Zn in a naturally enriched soil", *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A453 (abstract)
- 2007-13** Leininger Ph., Rueff J.-P., Calandra M., Yaresko A., Proux O., Vanko G., Bosak A., Sasaki T., Ishii H., Mariot J.-M., "Na₂CoO₂ yH₂O probed by inelastic x-ray scattering", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2007)
- 2007-14** Proux O., Hazemann J.-L., Da Silva C., James-Smith J., Testemale D., Yamaguchi T., "X-ray Absorption Spectroscopy Study of Solvation and Ion-Pairing in Aqueous Gallium Bromide Solutions at Supercritical Conditions", *Joint Conference of JMLG/EMLG, "Molecular Approaches to Complex Liquids System"*, Fukuoka, Japan (21-25 Novembre 2007)
- 2007-15** 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 2007)
- 2007-16** Schlegel M., "Polarized EXAFS characterization of the mechanisms of Yttrium sorption on hectorite", *Migration '07*, Munich, Allemagne (26-31 Août 2007)
- 2007-17** Testemale D., Delnet W., Lahéra E., Proux O., Hazemann J.-L., Toulemonde P., "New insight on high pressure experiments: X-ray spectroscopy on the FAME beamline at the ESRF", *Workshop on Advances in High Pressure Crystallography at Large Scale Facilities*, Oxford, Royaume-Uni (3-7 Septembre 2007)
- 2007-18** 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 2007)
- 2007-19** Wang Y., Morin G., Ona-Nguema G., Menguy N., Juillot F., Guyot F., Calas G., 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 anaerobic environments and in acid mine drainage" *European Geosciences Union, General Assembly*, Vienna, Austria, (24-29 Avril 2007), *Geophysical Research Abstracts*, **9** (2007) 10188
- 2007-20** Wang Y., Morin G., Ona-Nguema G., Menguy N., Guyot F., Hazemann J.-L., Calas G. and Brown Jr G.E. "Mechanisms of arsenic scavenging by iron (hydr)oxides in anoxic environments", *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A1089 (abstract)

9.7 Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 2008-1** Cécile Da Silva, "Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique", *Thèse de l'Université Joseph Fourier spécialité physique* (2008)
- 2008-2** Aurélie Jeanson, "Interaction des actinides avec les acides aminés : du peptide à la protéine", *Thèse de l'Université Paris XI* (2008)
- 2008-3** Amélie Juhin, "Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique", *Thèse de l'Université Paris VI* (2008)
- 2008-4** Sarah Milgram, "Effets cytotoxiques et phénotypiques de l'uranium et du plomb sur des modèles cellulaires ostéoblastiques", *Thèse de l'Université* (2008)
- 2008-5** Daouda Traore, "Études structurales de la protéine PerR", *Thèse de l'Université Joseph Fourier* (2008)
- 2008-6** Vannapha Phrommavanh, "Étude de la migration d'uranium en milieu naturel: approche expérimentale et modélisation géochimique", *Thèse d'Université* (2008)
- 2007-1** Auffan Mélanie, "Nanoparticules d'oxydes métalliques : relation entre la réactivité de surface et des réponses biologiques", *Thèse de l'Université Paul Cézanne* (2007), Prix Haüy-Lacroix 2008
- 2007-2** Avoscan Laure, "Étude de la résistance de *Cupriavidus metallidurans* CH34 aux oxyanions sélénite et séléniate : accumulation, localisation et transformation du sélénium", *Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2007)
- 2007-3** Camarillo Danté, "Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes", *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* (2007)
- 2007-4** Laulhé Claire, "Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur: $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ", *Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2007)
- 2007-5** Nazarenko Elena, "Structures locales de la magnétite et de zirconates de type perovskite par diffraction résonante et absorption X", *Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2007)
- 2007-6** Picard Aude, "Métabolisme microbien sous pression hydrostatique: Approche expérimentale *in situ*", *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* (2007)
- 2007-7** Pokrovski G.S., "Transferts des métaux par les fluides géologiques: Approches expérimentales et modélisation physico-chimique", *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Paul Sabatier* (2007)
- 2007-8** Sammut Magali, "Spéciation du Cd, du Pb et du Zn dans les émissions atmosphériques d'origine sidérurgique - Approche de l'impact toxicologique des poussières", *Thèse de l'Université Paul Cézanne* (2007)
- 2007-9** Schlegel Michel, "Interaction entre éléments traces en solution aqueuse et matériaux d'intérêt environnemental : une approche moléculaire", *Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université d'Evry- Val d'Essonne* (2007)

10. Rapports d'expériences ligne CRG-FAME 2007-2008

Paola Imperia (Avril 2006) <i>Segregation and ordering in covered Co-Pt magnetic nanoparticles</i>	2
Boris Tagirov (Février 2007) <i>The role of sulfide (H₂S) and sulfite (SO₂) ligands in the fate of gold in crustal fluids: Insights from in-situ XAFS spectroscopy</i>	3
Damien Daval (Avril 2007) <i>Spéciation et solubilité du fer dans des solutions aqueuses hydrothermales en présence de magnétite, d'olivine et d'orthopyroxène. Application à la séquestration géologique du CO₂</i>	4
Kristin Adriaensen (Juillet 2007) <i>Mechanisms of Zn sequestration in the Zn-tolerant ectomycorrhizal fungus Suillus</i>	5
Guillaume Morin (Novembre 2007) <i>Behavior of arsenic upon microbial reduction of As₂O₃ iron oxides :implications for arsenic mobility in groundwaters</i>	6
Corinne Chanéac (Avril 2008) <i>Reactivity iron oxide nanoparticles: existence of a nano-effect?</i>	7
Aude Picard (Avril 2008) <i>Monitoring Dissimilatory iron reduction by live prokaryotes under pressure and temperature conditions of deep sea hydrothermal vents</i>	9
Marie Carrière (Juin 2008) <i>Uranium speciation in plants</i>	10
Marie Carrière (Juillet 2008) <i>The role of selenium in DNA repair: the evaluation of benefice / risk ratio</i>	12
Benjamin Cochain (Octobre 2008) <i>Quantitative determination of the kinetics of iron redox reactions in silicate melts</i>	14

		Experiment title: SEGREGATION AND ORDERING IN COVERED CO-PT MAGNETIC NANOPARTICLES		Experiment number: HS-3080	
Beamline: BM30B		Date of experiment: from: 12 April 2006 to: 18 April 2006		Date of report: 18/12/07	
Shifts: 18		Local contact(s): Dr. Vivian NASSIF		Received at ESRF: Received at ESRF:	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): P. Imperia* (Hahn-Meitner-Institut-Berlin), P. Andreatza* and J. Penuelas* (CRMD-Orléans) † (PhD student)					

Aim and experimental method:

With respect to bulk materials, surface-supported nanoparticles offer additional degrees of freedom to tune the magnetic properties by controlled modifications of particle size, shape and interactions with the substrate. These characteristics make Co or Fe nanosized systems attractive for fundamental studies as well as for miniaturized data-storage applications. The key role property is the magnetic anisotropy energy, which describes the tendency of the magnetization to align along specific directions rather than randomly fluctuate over time.

The CoPt system maximizes the magnetic anisotropy energy of the Co 3d ferromagnetic phase, owing the strong spin-orbit coupling of Pt 5d states. Two kind of strategy can lead to an enhancement of the magnetic anisotropy: the formation of anisotropic L1₀ tetragonal nanoparticles and the core-shell Co-Pt nanoparticles. For the compositions near 50-50, a face centered cubic (FCC) disordered phase and a face centered tetragonal (FCT) L1₀ ordered phase could be obtained. This latter structure can be described as alternate cobalt and platinum (001) planes, giving rise to a magnetocrystalline anisotropy along the (001) axis. The problem as in the case of core-shell particles is the stability of different Co-Pt phases after or during their preparation, due to the strong surface effect but certainly dependent on the particle size.

The preparation technique allows a great versatility regarding the morphology and atomic arrangement, and the possibility to protect without oxidation with a capping layer of Al₂O₃. Nanoclusters of different diameters (between 2 and 10nm) having different Co-Pt atomic arrangements: disordered, ordered (codeposition) or core-Pt shell-Co (sequential deposition) particles will be studied by means extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) and complementarily, x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) to correlate their structures with their magnetic properties. The aim is to reveal the effective coordination effect with respect to a structural anisotropy effect on the magnetism from L1₀ ordered samples to core/shell nanoparticle assemblage respectively.

We have performed a XAFS spectrum in fluorescence detection at each edge of Co atoms (Co-K edge - 7709eV) and Pt atoms (Pt-L3 edge 11564 eV) at low temperature for each sample.

Results:

Samples: three pertinent samples are presented in this report: For the successive deposition relating to deposition of Pt atoms follow by deposition of Co atoms, the goal was to construct an artificial core (Pt)-shell (Co) structure. For codeposition sample we expect the two metals are alloyed in the crystallographic A1 cubique structure. Thus, the annealing experiment was performed in order to induce a structural

transformation toward the crystallographic L1₀ tetragonal structure that has quite interesting magnetic properties.

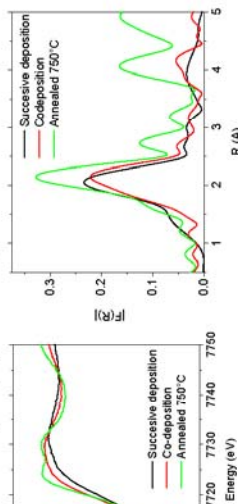


Figure 1: (a) XANES spectra and (b) Fourier Transform of the EXAFS spectra of different samples of CoPt nanoparticles at the Co K edge.

From the XANES spectra (figure 1.a) it appears that the three samples have different atomic and electronic structures. The annealed sample is quite interesting because of a particular double resonance above the edge [2]. The Fourier transform of the EXAFS spectrum allow obtaining the radial distribution (figure 1.b), in this figure we observe that the annealed sample have a second neighbours ordering because of good crystallographic organization induced by post annealing. The sample prepared by successive deposition have a contraction of Co-Metal interatomic distance that could be related to preferential Co-Co bonding or surface contraction effect due to the Co shell compared to the mixed sample (figure 1.b). Ab-initio calculation and fitting were performed with ATHENA and ARTEMIS software in order to obtain quantitative data from our experimental measurements. For sample prepared at room temperature the results shows the nanoparticles are well mixed without segregation effect, no trace of oxidation was detected proving the Al₂O₃ capping layer is efficient. For annealed sample we follow the Sinfit method [3] in order to determine with accuracy structural parameters. The results (at Co and Pt edge) show unambiguously formation of the chemically ordered L1₀ structure as shown in table 1.

Edge	Path	N (exp)	N (A1)	N (L1 ₀)	Rexp (Å)	σ ² (Å ²)	ΔE _i (eV)
Co	Co-Co	3.8	5.2	3.4	2.62	5.3 × 10 ⁻³	-5.0
	Co-Pt	6.5	5.2	6.9	2.64	3.6 × 10 ⁻³	-5.0
Pt	Pt-Co	6.9	5.4	7.2	2.64	8.3 × 10 ⁻³	6.7
	Pt-Pt	3.9	5.4	3.6	2.69	0.6 × 10 ⁻³	6.7


Table 1: Fit parameter for annealed sample, N(exp) relates to the number of neighbour, A1 and L1₀ show theoretical results.

This structural transformation from chemically disordered to chemically ordered structure has been confirmed by ex-situ HRTEM measurements [4]. Moreover our results show the sample prepared by successive deposition of Pt then Co have core (Pt)-shell (Co) structure. It proves that successive deposition of two metals is an efficient way to construct artificial Core Shell structure which could be linked to controlled magnetic properties.

The planned simultaneous EXAFS and (XMCD- BESSY-Berlin) experiments have given valuable information about the local magnetic and structural properties in the neighbourhood of the absorbing atoms. These combined results are in progress to be published.

[1]: S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Science **287**, 1989 (2000)
 [2]: N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, A. Martins, A. De Santos, Applied Physics Letters **89**, 111910 (2006)
 [3]: G. Meitzner, G. H. Van, F. W. Lytle, J. H. Sinfit, Journal of Chemical Physics **83**, 353 (1985)
 [4]: J. Penuelas, C. Andreatza-Vignolle, P. Andreatza, A. Overight, N. Bouet, Surf. Science **602**, 545 (2008)

Boris Tagirov (Février 2007) The role of sulfide (H₂S) and sulfite (SO₂) ligands in the fate of gold in crustal fluids: Insights from in-situ XAFS spectroscopy

	Experiment title: The role of sulfide (H₂S) and sulfite (SO₂) ligands in the fate of gold in crustal fluids: Insights from in-situ XAFS spectroscopy		Experiment number: MA 324
Beamline: BM30B	Date of experiment: from: 21 Feb 2007	Date of report: to: 27 Feb 2007	Date of report: 8 August 2007
Shifts: 18	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann, BM30B (FAME), ESRF, Grenoble <i>Received at ESRF:</i>		
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Boris Tagirov, IGM, Moscow, Russia *Jean-Louis Hazemann, *Olivier Proux, Institut Néel, ESRF, Grenoble *Jacques Schott, *Elena Bazarkina, *Gleb Pokrowski, LMTG, Toulouse			

Report:
Experimental. The dissolution and atomic structure of gold in chloride, sulfide and sulfate aqueous solutions were examined by XAFS spectroscopy at Au L_{2,3}-edge at temperatures from 250 to 500°C and pressures 600 bar, using a recently developed X-ray cell, which allows simultaneous measurement of the absolute concentration of the absorbing element in the fluid, and atomic environment around the absorber [1,2]. An improved internal cell design used in the present experiment utilizes two mobile pistons equipped with Viton joints and inserted into a glassy-carbon or polycrystalline-sapphire tube [3].

Results from the chloride system: One experiment was performed in the system Au(metal)-0.03m HAu^(III)Cl₄·5m NaCl-0.5m HCl at 22 and 250°C as a function of time and using a sapphire-tube cell. At ambient temperature, the XAFS spectra are fully consistent with the plane-square Au^(III)Cl₄⁻ complex with Au-Cl distances of 2.28±0.01 Å, in agreement with previous low-temperature XAFS and Raman studies [4,5]. At 250°C, there has been a rapid (~10 m) reduction of Au^(III) to Au⁽⁰⁾ followed by a regular decrease of Au total solution concentration without changing Au local structure during at least few hours of experiment. The EXAFS spectra are well modeled by the linear AuCl₂ species (R_{Au-Cl}=2.26±0.01 Å, N_{Cl} = 1.7±0.3). To our knowledge, this is the first report of the structure of the Au^(III) chloride complex dominant in acidic Cl-rich natural fluids. However, our measured Au aqueous contents were 5-10 times lower than those reported from batch-reactor solubility measurements in this system [6] and thermodynamic calculations [7]. The lower and systematically decreasing AuCl₂⁺ concentrations in our XAFS experiment at 250°C might be attributed to the beam-induced reduction of AuCl₂⁺ to Au⁽⁰⁾ (e.g. [4]).

Results from the sulfite-sulfate system: Three experiments were performed in the system Au(metal)-0.5m H₂SO₄-2m NaCl from 300 to 500°C at 600 bar using a glassy-carbon cell. The dominant Au complexing ligands in this system according to the available thermodynamics are Cl⁻ and, potentially, SO₃²⁻. Gold concentrations measured in these experiments (10⁻⁵-10⁻⁴ m) were too low to yield exploitable EXAFS spectra. Only the XANES part could be examined and was found to be similar to that of the AuCl₂⁺ species above (Fig. 1), in agreement with thermodynamic predictions. However, our measured concentrations were 2 orders of magnitude lower than the calculated contents. This discrepancy is likely to be explained by the presence of glassy carbon generating more reducing conditions than those predicted by calculations and which are unfavorable for gold metal solubility. An odor of H₂S after these runs likely confirms this hypothesis. Thus, these experiments provide no evidence of Au⁽⁰⁾ complexes other than chlorides in acidic salt-rich oxidizing high-temperature fluids.

Results from the sulfide-sulfate system: Three experiments were performed in the system Au-0.6m S-H₂O and two in the system Au-0.6m S-0.5m Na₂SO₄ corresponding to calculated solution pH values of 2-3 and 4-5, respectively. Thermodynamic calculations indicate that the dominant S species in these systems above 300°C are H₂S (50-70% of total dissolved sulfur), SO₃²⁻ (~10-20%), and HSO₃⁻ (~10-20%), with SO₃ decreasing with increasing pH. In addition, minor amounts (<10% of S²⁻(aq), polysulfides (H₂S_n) and thiosulfates (H₂S₂O₃) have been reported in the S-H₂O system [8], but their amount and stability remain poorly quantified.

Gold solubilities derived in our experiments from the absorption edge jump increase with increasing pH. In the S-Na₂SO₄ solutions, the calculated Au contents (~2·10⁻⁴ - 10⁻³ m) are 2-5 times higher than those predicted using the available thermodynamic calculations of the major Au sulfide complexes, AuHS⁰ and Au(HS)⁻, reported in many batch-reactor solubility studies. In the S-H₂O system, measured Au concentrations are close to the detection limit of the X-ray absorption technique (10⁻³ m) and are poorly reproducible in different runs exhibiting variations up to 2-3 times the value. Nevertheless, even within such limits, they are systematically higher, at least by an order of magnitude, than those calculated using the available stability constants of AuHS⁰ [7]. This might indicate the preponderance of other species, like the neutral bi-sulfide AuHS(H₂S)⁰ reported in a single solubility study [9].

Fluorescence spectra recorded in our experiments are well modeled by complexes having linear S-Au-S units with 2±0.5 S atoms at 2.29±0.01 Å from Au; these values are very similar to those found in neutral S-NaOH solutions where Au(HS)₂⁻ is far the dominant species [10]. In addition, EXAFS modeling of the 2nd shell spectral features in

the S-H₂O system indicates the possible presence of S atoms at ~3.4 Å or O atoms at 3.1 Å from Au (Fig. 2). Although the high noise and poor spectral resolution of the low concentrated (10⁻⁵ m Au) samples does not allow rigorous quantification of the feature, the derived Au-S and Au-O distances are in good agreement with those expected in Au polysulfide thiosulfate (Au-S-S) or sulfite (Au-SO₃) species. In addition, the evolution of XANES spectra with pH seems to support this conclusion (Fig. 1). Thus, it cannot be excluded that such complexes may be responsible for the elevated Au solubility in acidic S-rich fluids of our experiments. This is in agreement with the known high chemical affinity of Au⁽⁰⁾ for H₂S, and S₂O₃²⁻ ligands at low temperatures. These new species may significantly enhance Au mobility in S-rich solutions and vapors operating in magmatic-hydrothermal systems.

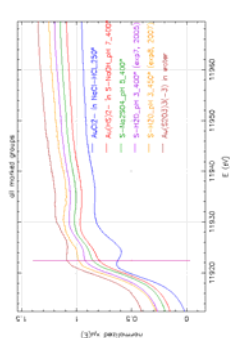


Fig. 1 Normalized Au-L_{2,3} XANES spectra from selected S and Cl experiments (spectra are shifted along the vertical axis for clarity). The vertical line denotes the position of the feature which might indicate the presence of Au-S-S bonds in acid S-rich solutions. Note that the AuCl₂⁺ spectrum is distinctly different from its AuHS⁰ analog.

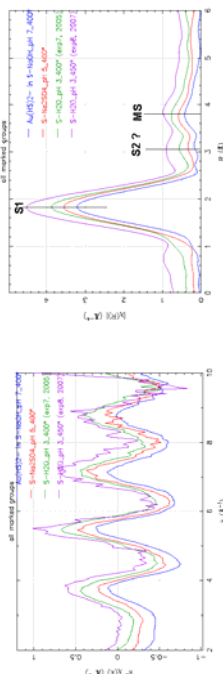


Fig. 2 Typical fluorescence EXAFS spectra and their corresponding FT for selected S-bearing fluids (spectra are shifted along the vertical axis). S1 and MS denote, respectively, single and multiple scattering within the linear S-Au-S cluster. S2 indicates a possible contribution from 2nd shell sulfur-oxygen atoms.

Conclusions & perspectives: This experiment yielded a first quantitative measurement of Au⁽⁰⁾ chloride species structure dominant in salt-rich acidic gold-forming fluids. In S-rich acidic solutions, our data provide evidence for the formation of bi-sulfide and/or polysulfide sulfite Au complexes, and rule out the dominant presence of AuHS⁰ suggested by most solubility studies. Work is in progress to model XANES spectra of these solutions which are expected to provide additional constraints on the species stoichiometry and geometry. Quantification of these new Au-S complexes requires improved knowledge of the sulfur speciation in acidic high-temperature solutions, which will be obtained using in situ Raman or Inelastic X-ray Scattering spectroscopy.

References

[1] Testemale D. et al. 2005. Rev. Sci. Instrum. 76, 43905; [2] Pokrowski G.S. et al. 2005. Chem. Geology 217, 127; [3] Pokrowski G.S. et al. 2006. GCA 70, 4196; [4] Berrother I. et al. 2004. GCA 68, 3019; [5] Murphy P.J. et al. 2000. GCA 64, 479; [6] Gammons C.H., Williams-Jones A.E. 1997. GCA 61, 1971; [7] Akintiev N.N., Zotov A.V. 2001. Geochim. Intl. 39, 990; [8] Dadze T.P., Sorokin V.I. 1993. Geochim. Intl. 30(8), 36; [9] Hayashi K., Ohmoto H. 1991. GCA 55, 2111; [10] Schott J. et al. 2006. GCA 70, A564.



Experiment title: Spéciation et solubilité du fer dans des solutions aqueuses hydrothermales en présence de magnétite, d'olivine et d'orthopyroxène. Application à la séquestration géologique du CO₂.

Experiment number:
30-02-821

Beamline:
e: BM30B

Date of experiment:
from: 05/04/07 to: 10/04/07

Date of report:
28/02/08

Shifts:
Denis Testemale

Received at ESRF:

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

- D. Daval*, I. Martinez* – IPGP, Paris
- F. Guyot* – IMPMC, Paris
- D. Testemale* – Institut Néel, CNRS.

Geological context

In the research program on mineral sequestration of CO₂, time-resolved studies dedicated to fluid-rock interactions are essential. Magnetite (Fe^{II}Fe^{III}2O₄) is an accessory host solid phase (the most reactive host candidates are basic and ultrabasic rocks), but is likely to release critical amounts of dissolved iron in the fluid, iron which is a reactant for the carbonation of carbon dioxide. Furthermore, magnetite may play a major role in the redox control of the system. For those reasons, we studied the dissolution of magnetite in hydrothermal conditions, as a function of pH, temperature and the nature of ligands in presence (the roles of sulfate and chloride ligands were quantitatively compared).

Methodology

Our methodology is based on *in situ* x-ray absorption spectroscopy (XAS) on synchrotron sources. For that purpose, we use an high-pressure/high-temperature cell (Testemale et al., 2005) that allows, in the same run, the determination of iron molality in the fluid in contact with a monocrystal of magnetite, the kinetics of this dissolution, and the measurement of X-ray absorption spectra at the iron K-edge (see figure 1). The latter is a strong point of this method: the speciation and oxidation state of dissolved iron can be inferred from these x-ray absorption spectra.

Kinetics modelling was performed using the geochemical code CHESS (Mines de Paris, Van der Lee et al.).

Experimental details

The experimental conditions that we studied are:
- dissolution of a monocrystal of magnetite (8 mg) in a 3.14 M HCl solution (pH_{25°C} = 0.25).
Temperatures investigated: 30, 65, 100, 150, 200, 250 and 300°C at 300 bar.

Damien Daval (Avril 2007) Spéciation et solubilité du fer dans des solutions aqueuses hydrothermales en présence de magnétite, d'olivine et d'orthopyroxène. Application à la séquestration géologique du CO₂.

- dissolution of a monocrystal of magnetite (6 mg) in a 2.5 M H₂SO₄ solution (pH_{25°C} = -0.27).
Temperatures investigated: 30, 65, 100, 150, 200, 250 and 300°C at 300 bar.

Solubility and speciation were both determined through the fluorescence signal of the solution acquired by the Canberra setup of the FAME beamline.

Results

Three main results were derived from this experiment: the solubility of iron in the solution, as a function of time, the congruence of the reaction (relative quantities of Fe^{II} and Fe^{III}) in the solution, and the speciation of dissolved iron as a function of the ligands present in the fluids. Examples of these results (for sulfuric acid solutions) are visible in figure 1. (Fe solubility) and table 1. (stoichiometry of the dissolution). Similar results are obtained for chloridric acid solutions).

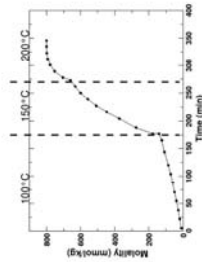


Figure 1. Total iron molality (Fe²⁺ and Fe³⁺), as a function of time, in a 2.5M sulfuric acid solution. For each point, we acquired a XAS spectrum from which the speciation is determined.

	30	65	100	150	200	250	300
Fe(II) (T)	0.00	0.00	0.12	0.33	0.38	0.76	0.87
Fe(III)	1.00	0.43	0.82	0.61	0.63	0.24	0.13
Fe(III) window	1.00	0.57	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00
ratio Fe(II)/Fe(III)	n.d.	0.00	0.15	0.54	0.60	3.10	6.52

Table 1. Results of linear combination of standard spectra of Fe(II)-sulfate and Fe(III)-sulfate species. Window is the contribution of iron from the Be windows of the autoclave. The theoretical ratio of a congruent dissolution is 0.5. From 250°C and above, the ratio is larger than 0.5, corresponding to the precipitation of Fe₂SO₄.

These results are part of the PhD work of Damien Daval (IPGP, and ENS Paris) (Daval, 2007; Guyot et al., 2007) and a forthcoming publication is in preparation.

Perspectives

These results, combined with previous studies on siderite dissolution (Testemale et al., 2008), give strong support to our methodology which provides *in situ* data on solubility, kinetics and speciation in hydrothermal conditions. In the framework of CO₂ sequestration in natural reservoirs, the necessary orientations of future studies are:
• similar time resolved solubility analysis of other minerals (especially olivines and orthopyroxenes which could not be studied in this experiment, due to time constraints) coupled with geochemical modelling.
• similar solubility and speciation studies of iron-bearing minerals, in the presence of organic siderophores, that could authorize higher pH.

References

- * Daval D., Rapport d'avancement de l'ADEME (Juin 2007).
- * Guyot F. et al., Geochim. Cosmochim. Acta, Goldschmidt conference abstracts (2007).
- * Testemale D. et al., Rev. Sci. Instrum., 76, 043905 (2005).
- * Testemale D. et al., Chemical Geology, submitted (2008).

Kristin Adriaensen (Juillet 2007) Mechanisms of Zn sequestration in the Zn-tolerant ectomycorrhizal fungus *Suillus*

vacuolar Zn was higher in the tolerant isolate. This is consistent with the higher proportion of vacuolar Zn as evaluated by kinetic desorption experiments using Zn radiotracer (Adriaensen et al., 2007). It is not surprising to find comparable speciation, with a slightly higher shift to the cell wall fraction, at the low and high Zn treatment in the sensitive isolates since the internal Zn concentration was in the same order of magnitude.

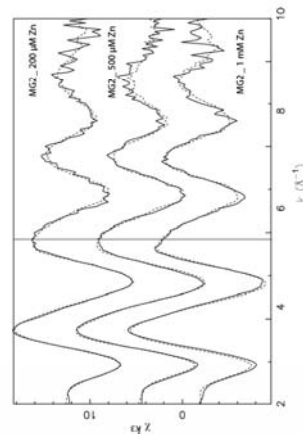


Figure 1. Zn K-edge EXAFS spectra of *S. bovis* MG2 mycelia exposed for 24h to increasing external Zn concentrations and linear combination fits (LCFs).

In the next experiment we wish to compare roots of pine (host plant) mycorrhizized by the tolerant or the sensitive isolate and non mycorrhizized roots. We wish to determine the distribution of Zn chemical forms between the two symbiotic organisms. Such information will help to answer to the question: Why does the tolerant fungus confers a higher Zn tolerance to the host plant? This experiment will be complemented by a micro-EXAFS experiment in April 2008.

References

Adriaensen K., Van Hees M., Vangronsveld J., and Colpaert J. (2007) Altered Zn fluxes and compartmentation in the ectomycorrhizal fungus *Suillus bovinus* as mechanisms involved in Zn tolerance. *In preparation*.

Fomina M., Charnock J. M., Bowen A., and Gadd G. M. (2007) X-ray absorption spectroscopy (XAS) of toxic metal mineral transformations by fungi. *Environ. Microbiol.* **9**(2), 308-321


Fomina M., Charnock J. M., Hillier S., Alexander I. J., and Gadd G. M. (2006) Zinc phosphate transformations by the *Paxillus involutus*/pine ectomycorrhizal association. *Microbial Ecology* **52**(2), 322-333.

Gadd G. M. (2007) Geochemistry: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research* **111**, 3-49.

Guiné V., Spadini L., Sarret G., Muris M., Delolme C., Gaudet J. P., and Martins J. M. F. (2006) Zinc sorption to three gram-negative bacteria: Combined titration, modeling, and EXAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **40**(6), 1806-1813.

Sarret G., Manceau A., Spadini L., Roux J. C., Hazemann J. L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., and Menthonnex J. J. (1998) EXAFS determination of Pb, Zn complexing sites of *Penicillium chrysogenum* cell walls. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1648-1655.

Straczek A., Sarret G., Manceau A., Hinsinger P., Geoffroy N., and Jaillard B. (2008) Zinc distribution and speciation in roots of various genotypes of tobacco exposed to Zn. *Environmental & Experimental Botany* **63**, 80-90.

	Experiment title: Mechanisms of Zn sequestration in the Zn-tolerant ectomycorrhizal fungus <i>Suillus</i>		Experiment number: 30-02-808
	Beamline: BM30	Date of experiment: from: 23/08/2007 to: 28/08/2007	Date of report: Received at ESRF:
Shifts: 15	Local contact(s):	Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Kristin Adriaensen ^{1,2} , Geraldine Sarret ¹ , Erik Krznanic ² , Stéphanie Huguet ^{1,3*} and Nicolas Geoffroy ^{1*} ¹ Environmental Geochemistry Group, LGIT, Univ. J. Fourier and CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France ² Environmental Biology Group, Hasselt University, Agoralaan Gebouw D, 3590 Diepenbeek, Belgium ³ Ecole des Mines de Douai, BO Latture, Douai, France	

Report:

The chemical form of Zn accumulated in fungal mycelium of the ectomycorrhizal fungus *Suillus bovinus* was studied by Zn K-edge EXAFS spectroscopy. Two genotypes of *Suillus bovinus*, a Zn-tolerant (LS1) originating from a Zn-contaminated site and a Zn-sensitive (MG2) from a non-contaminated site were compared. The fungal mycelia were exposed to a Zn concentration range from 20 μM Zn to 1 mM Zn. In our previous experiment (EC 121), the spectra for the fungi exposed to the highest Zn concentration (1 mM Zn) were recorded in frozen hydrated state, whereas the spectra for the low concentration exposure (200 μM) were recorded in freeze-dried state because the signal obtained on frozen hydrated samples was too low. Dehydration may induce some artefacts on Zn speciation, so it was necessary to repeat this experiment in frozen hydrated state (Guiné et al., 2006; Straczek et al., 2008). This is particularly challenging for the tolerant isolate, which accumulates much less Zn than the sensitive one (50 ppm Zn fresh weight compared to 130 ppm for the sensitive). Spectra of reasonable quality were obtained by increasing the thickness of the pellets as much as possible.

We have recorded the spectra for tolerant and sensitive isolates exposed to 1 mM, 500 μM and 200 μM Zn, and for the tolerant isolate exposed to 500 μM after desorption of extracellular Zn to porbe specifically intracellular Zn (the desorbed sensitive one had a too low Zn content).

All spectra were dominated by a single frequency typical of Zn bound to oxygen-containing ligands. Three Zn pools were identified including Zn bound to organic acids in solution, Zn bound to polysaccharides of the cell wall and Zn-organic acid complexes in solid state. Other candidate Zn species such as Zn phosphate found in fungi (Fomina et al., 2007; Fomina et al., 2006; Sarret et al., 1998) and in bacteria (Guiné et al., 2006) and Zn-metallothionein often suggested (Gadd, 2007) but never identified in a fungus were clearly ruled out. Our hypothesis is that the first pool corresponds to vacuolar Zn, the second pool to extracellular Zn, and the localization of the third one is unclear. Organic acid concentrations are being analyzed by capillary electrophoresis.

Our results show that the proportion of Zn bound to organic acids in solution (vacuolar Zn) increased in both isolates with increasing Zn exposure (Fig. 1). For the highest concentration (1 mM Zn), we found almost no difference between the spectra of the two isolates. For the low concentration (500 μM), the proportion of



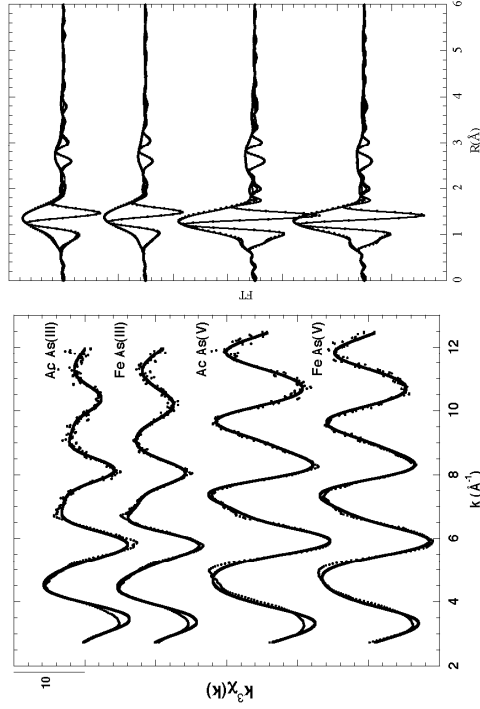
Experiment title: Behavior of arsenic upon microbial reduction of As-doped iron oxides :implications for arsenic mobility in groundwaters.		Experiment number: 30-02-838
Beamline: BM30B (FAME)	Date of experiment: from: 21 November 2007 – 27 November 2007	Date of report: Sept. 20 2008
Shifts: 15	Local contact(s): Dr. Denis TESTEMALE	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Dr. Guillaume MORIN* CNRS – IMPMC - Paris Dr. Georges ONA-NGUEMA CNRS – IMPMC - Paris Dr. Yuheng WANG* CNRS – IMPMC - Paris Claudia HOHMANN* PhD Student (Univ. Tuebingen) Mohamad FAKIH* PHD student (CAREN – Rennes)		

Report:

The objective of this proposal was to determine arsenic speciation in crystalline and amorphous mineral phases forming upon bacteria driven reaction in laboratory model systems, simulating anoxic groundwater conditions.

During the (15 shifts) beamtime EXAFS and XANES data were recorded at the As K-edge in fluorescence detection mode using 30 Ge-elements detectors, at a temperature of 10-15 K, using a liquid He cryostat. The monochromator was equipped with Si(220) crystals and the whole experiment was done using dynamic sagittal focusing of the second crystal. XANES data were recorded within the same scans as EXAFS data, by defining various regions in the scan.

22 samples were analyzed with As concentrations varying within the 100 – 10000 ppm range. The data were of good quality, combining good energy resolution to good signal to noise ratio after 4 to 15 scans, depending on the As concentration. Particular attention was paid to limit beam damage by working at low temperature and by moving the sample between each EXAFS scan. Part of the data are included in a forthcoming publication (Fakih et al., submitted).



Unfiltered EXAFS data of microbial incubation of As-doped iron bearing waters showing As(III) or As(V) sorption at the surface of the biogenic iron (oxyhydr)oxides. Dotted lines : experimental ; Solid lines : shell-by-shell fit.

M. Fakih , M. Davranche, A. Dia, B. Nowack, G. Morin, P. Petitjean, X. Châtelier and G. Gruau. Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: an experimental insight from *in situ* monitoring. Submitted to *Chemical Geology*.

X	Experiment title: Reactivity iron oxide nanoparticles: existence of a nano-effect?		Experiment number: 30-02-905
Beamline: BM 30b FAME	Date of experiment: from: 23/04/2008 to: 29/04/2008	Date of report: 24/08/08	
Shifts: 12	Local contact(s): Olivier Proux	<i>Received at ESRF:</i>	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Chanéac Corinne¹, Rose Jérôme^{2*}, Emmanuel Doelsch^{3*}, Proux Olivier⁴, Hazemann Jean-Louis⁵ <i>1. Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris 2 CEREGE UMR CNRS - Aix-Marseille Université, Aix en Provence. 3 CIRAD, UR Risque Environnemental lié au Recyclage, SAINT DENIS, Ile de la Réunion 4 Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS - Université Joseph Fourier, Saint-Martin-D'Hères. 5 Institut Néel, UPR CNRS, Grenoble.</i>			

REPORT

Aims of the experiment and scientific background

The market of manufactured nanoparticles is developing all over the world. Their physical properties (magnetic, optic, electronic, surface reactivity ...) are studied in order to improve technologies useful for medicine, electronic, catalysis, glasses, cosmetic... as well as for environmental purposes. For instance, a greater reactivity is often ascribed to nanoparticles due to an elevated surface/volume ratio: more than 40% of atoms are at the surface of particle for diameters lower than 10 nm (1). Such differences in reactivity might be exploited to improve surface-based reactions in engineered systems (water treatment or soil remediation processes).

For instance Yean et al (2) have recently observed that iron spinel oxide i.e magnetite exhibits enhanced adsorption of arsenic capacity when the size of the magnetite decreases from 300 to 20 and 11 nm. But when the quantity of adsorbed arsenic is normalised per surface unit of solid instead of mass unit, magnetite particles of 300 and 20 nm adsorb similar amounts of As (i.e. ~6 mmol/m² = 3.5 As/nm²) suggesting similar adsorption mechanisms and reactivity. But, for particles smaller than 20nm, the adsorption capacity increases and magnetite of 11nm adsorbs 3 times more As per nm² (~18 mmol/m² = 10.9 As/nm²) than does 20 nm-diameter magnetite (2). This increase adsorption quantity per surface unit suggests different adsorption mechanisms and reveals a particular "nano-effect" but its origin remains unclear. Such nano-scale effect has also been observed for the adsorption of Co ions on magnetite. But to go further in term of adsorption mechanisms, it is necessary to rigorously characterize the mechanisms of adsorption at the surface of nanoparticles below 10nm. Therefore the aim of our project was to study the mechanisms of cobalt adsorption at the surface of nano-magnetite at various surface coverages and for particles with different sizes ranging from 20 to 6 nm.

First Results

Previous experiments performed on the FAME beamline concerning the adsorption of AsIII on 6 nm magnetite (γ-Fe2O3) revealed an enhanced adsorption capacity compared to 20 nm

magnetite (3) as it was previously reported in the literature of magnetite (Fe₃O₄). So it seems that this nano-effect exists for iron oxides with various redox states. In a recent paper, we have determined that two parameters contribute to this 'nano' effect. The first one is related to a modification of the atomic structure of the surface of particles when the size decreases (4). In the particular case of nano-magnetite, the size-dependant decrease of the occupancy of the tetrahedral site leaves vacant high reactive sites, which are available to adsorb arsenic such as a site localized in a six-membered iron octahedral ring. The second parameter is related to the thermodynamic of nano-system and the decrease of the surface free energy for nanoparticles smaller than 10 nm. Therefore, the saturation of the nano-magnetite surface by AsIII can be considered thermodynamically as a crystal growth (3).

To extrapolate our results it is crucial to study the adsorption of various metallic cations with various charges and coordination environment. In the case of cobalt our first results indicate that the quantity of cobalt adsorbed on 8nm nanomagnetite ranges from 0.02 to 5 mmol/g depending on the surface coverage of magnetite and the size of the magnetite (1 to 25 Cobalt atoms per nm²). At saturation the quantity of cobalt adsorbed is at least twice the amount of arsenic per spinel surface nm². Such high quantity of cobalt can not be explained by only one monolayer of cobalt atoms (10-12 at maximum on Fe spinel). Therefore the hypothesis of surface precipitation of a Cobalt phase (Co hydroxide, Co oxide, Co ferrite) or cobalt diffusion into the spinel matrix via Co-Fe replacement become realistic.

Experiments

The initial goal was to perform EXAFS experiments at the Co K edge on the FAME beamline. For each nano-magnetite (6, 12 and 20 nm) we wanted to examine the cobalt surface structure at various surface coverages.

First experiments using a multi-element fluorescence detector revealed that the fluorescence of iron (the so called "matrix effect") was extremely high, even higher than expected. This lead to a real dilemma : the high fluorescence from iron imposed to put off the detector from the sample. But by doing so the signal from adsorbed cobalt was low. The use of filters just slightly improved the Cobalt fluorescence contrast. Therefore the signal was more noisy than expected leading to very high counting time. Therefore we only scanned high magnetite and magnetite surface coverage (100 %). The XANES and EXAFS spectra at the Co K edge are presented in the next figure and compared to reference spectra.

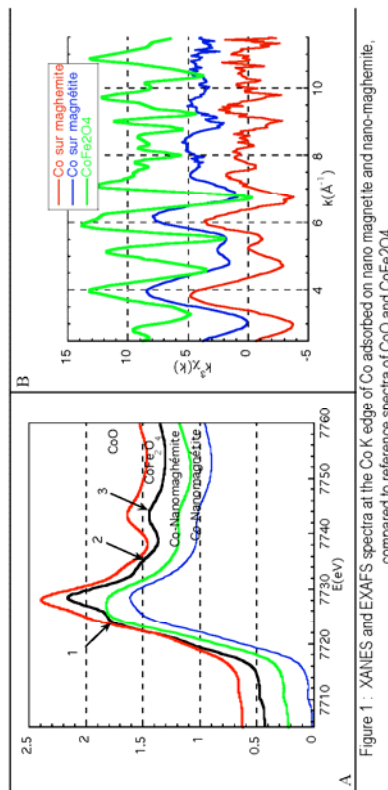


Figure 1 : XANES and EXAFS spectra at the Co K edge of Co adsorbed on nano magnetite and nano-magnetite, compared to reference spectra of CoO and CoFe2O4

First it is while noting that both the EXAFS and XANES spectra of both samples (Co adsorbed on nano-magnetite and Co adsorbed on nano-magnetite) are very similar but quite different from reference samples. The spectra of Co adsorbed on iron spinel are different from pure cobalt oxide and cobalt ferrite (Cobalt in the spinel structure). The first EXAFS modellings tend to indicate that cobalt is in tetrahedral and octahedral sites surrounded by iron and/or cobalt at 2.95 and 3.45 Å respectively. Such atomic environment may support an epitaxial adsorption of cobalt on iron spinel. The low number of second neighbours (Co and/or Fe) is more in agreement with adsorption than cobalt diffusion (atomic structure of pure CoFe₂O₄). But due to the noisy character of the curves it is difficult to accurately recalculate both EXAFS spectra. More over since only high surface cobalt surface coverage were investigated we are far from a complete vision of the sorption mechanisms.

In agreement with the coordinator and other investigators we therefore decided to somehow modify our initial plan and strategy. Indeed we realised that the use of the 30 elements fluorescence detector was limited by the fluorescence of the matrix. With such experimental setup it was almost impossible to study low nanoparticle surface coverage. We decided to take advantage of the new X-ray emission spectrometer developed on the FAME beamline to study the evolution of the iron matrix with size and determine the sensitivity of the emission spectrometer. Indeed the iron spinel magnetite and maghemite are very sensitive to adsorbed species. For example our first results tend to indicate that Cobalt while initially octahedrally coordinated, may be adsorbed in the tetrahedral coordination. Such mechanism may result from exchange with iron tetrahedra from the spinel surface. More over Cobalt may exchange electron with the iron spinel as stated in the literature (reduction of iron and oxidation of cobalt).

First the sensitivity of the X-ray emission spectrometer enabled to distinguish Fe²⁺ and Fe³⁺ (figure 2). Then we have shown that the scan of the XANES spectra using the Kbeta fluorescence line lead to a more structured XANES (figure 3).

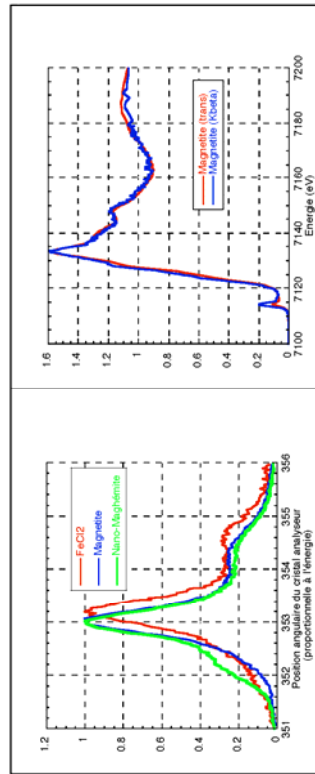


Figure 2 : emission spectra of various iron redox states

The enhancement of the different features of the XANES is extremely important to better determine both the redox state and the symmetry of Fe sites.

Then we have shown that the use of the X-ray emission spectrometer is more adapted to study the structure and reactivity of spinel nanoparticles. The next step will be to record the Co K edge XAS spectra using the X-ray emission spectrometer. This will eliminate the matrix effect and enhance the XANES features.

References.

- [1] Banfield, J. F.; Navrotsky, A. Nanoparticles and the environment. Reviews in mineralogy and geochemistry. Washington DC, 2001; Vol. 67.
- [2] Yean, S.; Cong, L.; Yavuz, C. T.; Mayo, J. T.; Yu, W. W.; Kan, A. T.; Colvin, V. L.; Tomson, M. B., Effect of magnetic particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. J. Mater. Res 2005, 20, 3255-3264.
- [3] Aulfan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A., Chaurand P., Hazemann J. L., Chaneac C., Jolivet J. P., Wiesner M. R., VanGeen A., Bottero, J. Y., (2008) 'Enhanced adsorption of arsenic onto nano-magnetites: As(III) as a probe of the surface structure'. Langmuir, 24, 7, 3215-3222.
- [4] Brice-Profeta, S.; Arrio, M. A.; Tronc, E.; Menguy, N.; Letard, I.; Carlier dit Moulin, C.; Nogués, M.; Chaneac, C.; Jolivet, J. P.; Sainctavit, P., Magnetic order in [gamma]-Fe₂O₃ nanoparticles: a XMCD study. J. Magn. Mater. 2005, 298, 354.

Aude Picard (Avril 2008) Monitoring Dissimilatory iron reduction by live procaroyotes under pressure and temperature conditions of deep sea hydrothermal vents

With a DO of 0.5, the reaction is complete within 4 hours (Fig. 1a). With a DO of 0.05 the kinetic extends over ca 24 h, and the transformation is still incomplete (Fig. 1b). This is very important to build the model for the evolution of the metabolic yield as a function of pressure and cell concentration.

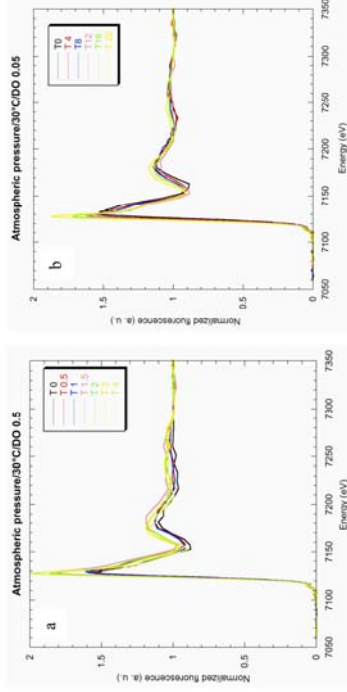


Fig. 1: evolution of the XANES spectrum of Fe as a function of time (T in hours), that show a progressive reduction of Fe(III) into Fe(II) by *S. oneidensis* MR-1 at ambient pressure and 30°C. (a) The reduction is complete within 4h only with a cell concentration corresponding to a DO of 0.5, whereas (b) with a lower cell concentration – DO = 0.05, the metabolic reduction of Fe extends over 24 h.

Experiments under high pressure, 30°C:

Once we had established the exact protocol for Fe as a new metabolite, we had only time for 5 successful experiments under high hydrostatic pressure at 30°C.

- 2 experiments at 30 MPa (DO 0.5 and 0.05)
- 1 experiment at 50 MPa (DO 0.5)
- 2 experiments at 70 MPa (DO 0.5 and 0.05)

At 30 MPa, the ambient yield of the metabolic reaction is retained.

At 50 MPa, the metabolic activity is still on the plateau.

At 70 MPa, it has slightly decreased, slowed down, but the strain is still metabolically active....

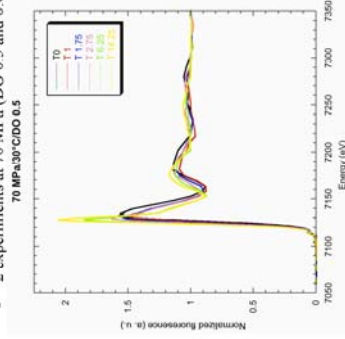



Fig. 2: series of Fe-XANES spectra at 70 MPa and 30°C, showing the reduction of Fe(III) into Fe(II) by *S. oneidensis* MR-1.

The first part of the experiment was very successful. We now need 12 shifts (4 pressures & 2 cells concentrations) to continue the experiment at higher pressure, until complete disappearance of the metabolic reduction of Fe (III) into Fe(II) by *S. oneidensis* MR-1.

	Experiment title: Monitoring Dissimilatory iron reduction by live procaroyotes under pressure and temperature conditions of deep sea hydrothermal vents	Experiment number: 30-02-869
Beamline: BM30b	Date of experiment: from: 16/04/2008 to: 22/04/2008	Date of report: August 22, 2008
Shifts: 18	Local contact(s): Jean-Louis Hazemann	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Aude Picard*, Isabelle Daniel*, Philippe Oger*, Laboratoire de Sciences de la Terre – UMR 5570, CNRS – ENS Lyon – UCB Lyon1, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon cedex Jean-Louis Hazemann*, Institut Néel, CNRS – UJF Grenoble		
Report:		

Choice of the strain: *Shewanella oneidensis* MR-1 was selected on several grounds. The reduction of Se(IV) in Se(0) by MR-1 was already successfully investigated in a pioneering experiment to 150 MPa carried out at ID22 and BM30b. It demonstrated a metabolic activity to ca. 160 MPa (Picard et al., submitted), and that the maximum pressure for metabolic activity depends on cell concentration.

The strain MR-1 is versatile in terms of electron acceptor, among which Fe(III). It was thus of prime importance to investigate whether the pressure limit for metabolism is dependent on the strain only or on the exact metabolic pathway of a microorganism.

Shewanella oneidensis MR-1 was thus the ideal candidate. During those 6 days, 9 experiments were performed to measure the metabolic reduction of Fe by *S. oneidensis* MR-1 for two cell concentrations corresponding to DOs of 0.5 and 0.05, respectively.

Choice of the culture medium:

Two culture media were tested on the ground of the metabolic requirements of MR-1.

Culture medium 1: Luria Bertani diluted 10 times (LB/10) + sodium lactate 20 mM + HEPES 100 mM + ferric citrate 5 mM. Sodium lactate as the preferred electron donor of MR-1 reduces instantaneously the Fe(III) into Fe(II). The use of that medium was discarded.

Culture medium 2: LB/10 + HEPES 100 mM + ferric citrate 5 mM, as a minimum culture medium was thus selected, with the electron acceptor included in the LB medium. It also abiotically reduced Fe(III) into Fe(II), but at an acceptable level.

Conditions of acquisition:

The spectra were taken in 101 points of 1s each, hence minimizing the irradiation of the bacteria (Oger et al., 2008). Given the low energy of Fe, the low concentration in Fe considering the high-pressure environment, and the novelty of the experiment, the X-ray detection was optimized at the expense of the maximum pressure. The autoclave was equipped with thin Be windows. In such a configuration, the maximum pressure was limited to rather low pressure.

Reference kinetic experiments at ambient pressure and 30°C:

- 1 experiment with culture medium 1, and a DO of 0.5. This first experiment discarded the use of culture medium 1.
- 3 experiments with culture medium 2 at different DOs

sealed in a plastic bag (we used solids state analysis for these samples). XAS spectra were recorded at U L_α-edges on BM30B beamline, in fluorescence mode, using a 30 elements solid state Ge detector (Canberra). The monochromator was a Si(220) double crystal. At least 3 spectra (depending on the uranium concentration of the sample) for each sample were recorded and averaged to improve the statistics. EXAFS oscillations were isolated from the raw, averaged data by removal of the pre-edge background, approximated by a first-order polynomial, followed by μ₀-removal *via* spline fitting techniques using Athena software. The resulting EXAFS curves in the wavevector (k) space were weighted k³ and qualitatively compared to reference curves [2, 3]. In parallel, U theoretical speciation in each conditions was calculated with JCHESS modelling software, using BASSIST thermodynamic constants database [4, 5].

Results

Theoretical U speciation calculation


Plants were exposed to U in 7 different media, containing no ligand, or phosphate, or carbonate, or citrate, at pH 4 or 7 (except for U-phosphate in which pH is set to 5). U theoretical speciations in these media are presented in Table 1.

Exposure medium	U species	%
U-phosphate (phosphate 0.55 mM; pH=5)	(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂	100
U-no_ligand4 (no ligand; pH=4)	UO ₂ ²⁺ UO ₂ SO ₄ UO ₂ OH ⁺	56 38 6
U-no_ligand7 (no ligand; pH=7)	CaUO ₄ UO ₂ -EDTA	94 6
U-carbonate4 (carbonate 10 mM; pH=4)	UO ₂ ²⁺ UO ₂ SO ₄ UO ₂ CO ₃ UO ₂ OH ⁺	56 36 4 4
U-carbonate7 (carbonate 10 mM; pH=7)	UO ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₂ UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ UO ₂ Ca(CO ₃) ₂ ²⁻	88 6 6
U-citrate4 (citrate 10 mM; pH=4)	UO ₂ -cit ⁴⁻	100
U-citrate7 (citrate 10 mM; pH=7)	UO ₂ -cit ⁴⁻	100

Table 1. U species distribution in exposure media, theoretical speciations calculated by JCHESS modelisation using BASSIST database.

Experimental determination of U speciation

U speciation in these exposure media was experimentally determined by EXAFS (Figure 1). First observations allow us to confirm that U speciation in U-phosphate, U-no_ligand, U-carbonate and U-citrate media are not similar. U-no_ligand4 and U-carbonate4 oscillations are very close, in accordance with the theoretical speciation (combination of UO₂²⁺ and UO₂SO₄). U-phosphate and U-no_ligand7 oscillations are also quite similar: both contain in theory 100% of precipitated uranium forms (respectively (UO₂)₂(PO₄)₂ and CaUO₄). EXAFS curves of U-citrate4 medium could not be obtained. Qualitative comparison with EXAFS oscillations of reference compounds suggests that U-phosphate and U-no_ligand7 contain a majority of uranyl phosphate complexes, and that U-no_ligand4 and U-carbonate4 contain uranyl carbonate complexes. Medium U-citrate7 could be composed of a mixture of these two compounds. However, the curves of some reference compounds are missing: CaUO₄, UO₂SO₄, UO₂OH, UO₂-EDTA.

	Experiment title: Uranium speciation in plants	Experiment number: 30-02-857
Beamline: BM 30B	Date of experiment: from: 23-05-2009 to: 28-05-2008	Date of report: 01-09-2008
Shifts: 15	Local contact(s): Jean-Louis Hazeman	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Marie CARRIERE* Julien LAURETTE* Guillaume UNTEREINER* CEA/DSM/DREC/AM/LPS CEA Saclay Bât 637 F-91191 Gif sur Yvette, France		

Aims of the experiment and scientific background

Uranium is a naturally occurring heavy metal. Uranium contamination of surface soils mainly results from the use of phosphate fertilizers but also development of the nuclear industry and military applications. Plants have a remarkable ability to absorb and accumulate metals and organic compounds from soil, water, and air. Over the last 10 years, there has been increasing interest in developing plant-based technologies (phytoremediation methods) to remediate soils contaminated with heavy metals and radionuclides. Current efforts are notably focusing on agronomic plant species which can produce a lot of biomass while accumulating large amounts of heavy metals. Among the Brassicaceae family (including oilseed rape), numerous species have been identified as accumulators, and can be potentially used in phytoremediation. On the other hand, plants with large root system, like sunflower, are used to remove metals from water by rhizofiltration.

It is established that U bioavailability for plants depends on the speciation, which is modulated by pH and the presence of ligands such as phosphate, carbonate or organic acids. However, knowledge about U speciation *intra planta* and its modification during plant translocation are scarce. EXAFS has been used to determine uranium speciation after uptake in lupine plants [1]. This study indicates a transformation of U speciation when accumulated in the plant, as compared to U speciation in exposure medium, and that U complexes *intra planta* were identical in the roots, shoot axis, and leaves.

The aim of our experiment was triple. First we wanted to explore a possible difference of U speciation when accumulated in different plants, and we chose oilseed rape (*Brassica napus*) and sunflower (*Helianthus annuus*) as model species, since they are assumed to accumulate large amounts of U. Secondly we wanted to address the possible transformation of U speciation during the translocation of the element from the roots to the shoots in both plant species. Finally we wanted to evaluate the influence of the presence of several ligands and of the pH of the nutrient solution on U accumulation, translocation and speciation transformation in plants. To ensure that U speciation was not modified by sample preparation, EXAFS oscillations were recorded on fresh samples which were not lyophilized.

Experimental method

Four weeks seedlings of oilseed rape (*Brassica napus*) and sunflower (*Helianthus annuus*) were grown in a classical nutrient solution, in controlled conditions of light, temperature and humidity, and then exposed for 72 h to 50 μM of uranyl nitrate. Exposure media were supplemented with U ligands: bicarbonate, phosphate or citric acid, and pH was adjusted to 4 or 7. At the end of the exposure period, plant roots were rinsed to eliminate adsorbed U. Then, shoot and roots were yielded and stored in liquid nitrogen. Fresh plant samples were then ground and pressed as 5-mm diameter pellets, which were stored in liquid nitrogen until the experiment, which was performed in a helium cryostat. 30 μL of each exposure medium was frozen and

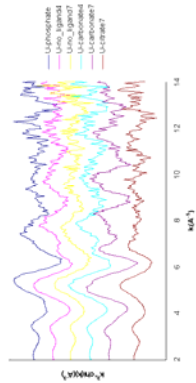


Figure 1. k^3 -weighted EXAFS oscillations of U exposure media.

EXAFS oscillations were then analysed in shoot and roots of oilseed rape grown in U-carbonate7 medium (Figure 2). While these curves are quite similar, they both differ from U-carbonate 7 medium oscillations. This point is in accordance with previously published results [1]. However U concentrations in samples are quite low and more spectra have to be recorded in order to obtain sufficient statistics for correct data analysis.

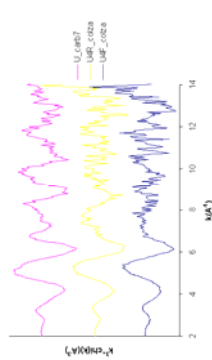


Figure 2. k^3 -weighted EXAFS oscillations of roots and shoot of oilseed rape plants grown in U-carbonate7 with U-carbonate7 medium.

EXAFS oscillations of oilseed rape roots exposed to all the exposure media are quite similar (Figure 3), even if differences can be noticed in the 7 \AA^{-1} oscillation for U-phosphate and U-carbonate7.

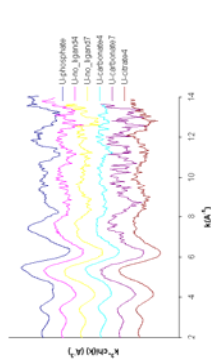


Figure 3. k^3 -weighted EXAFS oscillations of oilseed rape roots grown in various contaminated media.

Finally, U EXAFS oscillations in oilseed rape and sunflower roots grown in U-no_ligand7 and U-carbonate4 were compared (figure 4). It is interesting to note that EXAFS oscillations of oilseed rape and sunflower roots exposed to U-carbonate4 are different. Indeed sunflower sample presents a sharper peak at 7 \AA^{-1} and an additional peak at 12 \AA^{-1} . This fact is in contradiction with Günther *et al.* 2003 who found identical uranium speciation in dandelion, lamb's lettuce and lupine plants. Furthermore, in a recent study, Vera Tome *et al.*, (2008) showed that seedling of sunflower are able to induce the precipitation of uranium, probably in form of mixed precipitates Ca-U-P, bound to the cell wall of the roots. It would be interesting to analyse if these precipitates are visible in our EXAFS speciation results.

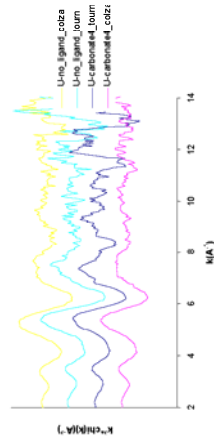



Figure 4. k^3 -weighted EXAFS oscillations of rapeseed oil and sunflower roots grown in U-no_ligand7 and U-carbonate4 media.

Conclusions and perspectives

During this experiment, it was possible to confirm differences and similarities in U species distributions in various plant exposure media, previously modeled by theoretical speciation. We also confirmed that speciation do not seem to be modified in plants by root-to-shoot translocation. Conversely, U speciation in plant is different from U speciation in exposure medium, which means that plant roots modify U complexation before or during root accumulation. In oilseed rape roots, uranium speciation is the same whatever the culture medium. The more surprising result is that we noticed marked differences between U speciation in oilseed rape and sunflower roots. In order to enrich this study, we need in the future to analyse the missing reference compounds (for instance U-citrate at pH 4 or 7, U-sulfate and U-EDTA) and to complete the set of sample data. These newly acquired data would permit to perform linear combination fitting of reference spectra and to better understand the influence of plants in U speciation modification.

Bibliography

1. Günther A, Bernhard G, Geipel G, Reich T, Rossberg A, Nitsche H. Uranium speciation in plants. *Radiochimica Acta*, 91(6): 319-328, 2003.
2. Carrière M, Thiebaut C, Milgram S, Avocsen L, Preux O, Gouget B. Citrate does not change uranium chemical speciation in cell culture medium but increases its toxicity and accumulation in NREK-S2E cells. *Chemical Research in Toxicology* 19(12): 1637-42, 2006.
3. Carrière M, Preux O, Milgram S, Thiebaut C, Avocsen L, Barre N, Den Auwer C, Gouget B. Transmission electron microscopic and X-ray absorption fine structure spectroscopic investigation of U repartition and speciation after accumulation in renal cells. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 13(5): 655-62, 2008.
4. Van der Lee J, De Windt L. CHESS tutorial and cookbook-version 3.0, users manual LHM/RD/02/13, Ecole des mines de Paris, Fontainebleau.
5. Bion L. BASSIST: an applied thermodynamic database for radionuclide chemistry. *Radiochimica Acta*, 91(11): 633-37, 2003.
6. Tome FV, Rodriguez PB, Lozano JC. Elimination of natural uranium and Ra-226 from contaminated waters by rhizofiltration using *Helianthus annuus* L. *Science of the environment*, 393(2-3): 351-357, 2008.

		Experiment title: <i>The role of selenium in DNA repair: the evaluation of benefice / risk ratio</i>	Experiment number: 30 02 858
Beamline: BM 30B	Date of experiment: from: 24/06/2008 to: 01/07/2008	Date of report: 29/08/2008	
Shifts: 18	Local contact(s): Denis Testemale	Received at ESRF:	
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Marie CARRIERE*, Julien LAURETTE*, Guillaume UNTEREINER*, Sabrina BARILLET CEA/D5M/IRAMIS/LPS, CEA Saclay, Bât 639, F-91191 Gif sur Yvette, France.			

Introduction

Selenium is an essential trace element for higher eukaryotes. In cells, it is incorporated in many enzymes as selenocystein residue, for example in the active site of the detoxifying enzyme glutathione peroxidase. Several selenium compounds have also been shown to have inhibitory effects on mammalian cell growth, particularly cancer cells. For this reason, selenium is currently used for cancer prevention in several clinical trials. These antiproliferative properties have been attributed to the inhibition of some essential enzymes functions and to the disruption of biochemical processes. A significant loss of enzyme function may result from the synthesis of polypeptides in which some, or all, of the sulfur amino acids have been replaced by their selenium analogues. Moreover, selenomethionine has been implicated in DNA repair response in normal human fibroblasts *in vitro*, a potential mechanism for cancer-preventive action.

However selenium is toxic at high concentrations, and the range of Se concentrations delimiting essentially, cancer-protective property and toxicity is extremely narrow. It is well known that speciation highly influences toxicity. Our aim was to evaluate the influence of Se oxidation state in toxicity and / or cancer protective effect. We studied the transformation of selenium after exposure of LncAP prostate cancer cells to lethal or sub-lethal doses of selenite (Se(ite)), selenate (Se(ate)), selenomethionine (SeMet) or selenium dioxide (SeO₂), which enabled us to draw links between Se speciation and toxicity.

Experimental methods

Lethal doses of Se(ite), Se(ate), SeMet and SeO₂ compounds were identified on LNCaP prostate cancer cells. The concentration leading to a 50% cell mortality rate (Cl₅₀) were determined to be 475 μM (Se(ate)), 525 μM (SeMet), 0.25 μM (Se(ite)) and 0.5 μM (SeO₂). For XAS experiment, cells were subsequently exposed for 24 h to 250 or 500 μM of (Se(ite)) or (SeMet), or to 0.1 or 0.5 μM of (SeO₂) or (Se(ite)). These concentrations correspond to a sublethal dose (250 μM or 0.1 μM, which do not induce any cell death) or a lethal dose of selenium compounds (50 μM or 0.5 μM, which induced the death of approximately 50% of the cells). Cells were also exposed to the lethal dose of Se compounds for 6 to 36 h to evaluate the kinetics of Se transformation in cells.

After exposure, cells were rinsed, centrifugated and freeze-dried. Dry pellets were pressed and analyzed by Se K-edge XANES/EXAFS spectroscopy, in order to follow Se transformation inside the cells. XAS spectra were recorded in fluorescence mode using a 7-element solid state Ge detector (Canberra). The monochromator was a Si(220) double crystal. In order to limit the photo-reduction of Se in samples during the measurements, the experiment was conducted at -20K under inert gas, using a He cryostat. 2

to 7 spectra were recorded on each sample, depending on Se concentration. The collected scans were calibrated by setting the maximum of the white line of hexagonal (gray) elemental Se at 12.6593 keV, normalized, and simulated by linear combinations fitting (LCF) using Se reference compounds spectra [1, 2] using Athena software.

Results

Cells exposed to 0.5 μM of Se(ite) or SeO₂ did not accumulate enough selenium to permit a correct analysis of XANES spectra.

When cells were exposed to 500 μM of Se(ate) (figure 1) for 6-36 h, they accumulated Se and a time-dependent transformation of Se speciation was observed. Qualitative observation of XANES region (12650-12670 eV) reveals the presence of two distinct peaks in samples spectra. The first one, around 12660 eV, can be related to Se0 and/or SeDG references. The second one is shifted by +7.4 eV from the first one, and matches the main peak of Se(ate) reference. In the exposed cells samples, the speciation of selenium might then be a mixture of these chemical forms of Se.

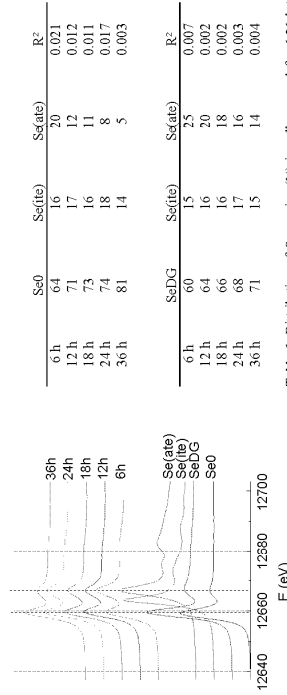


Figure 1. XANES spectra of references and cells exposed for 6-36 h to 500 μM of selenate, determined by linear combination fitting of references: Se0, elemental selenium; Se(ite), selenite; Se(ate), selenate.

The reconstruction of experimental spectra by linear combination of Se0 or SeDG, Se(ite) and Se(ate) references, that we previously published [1, 2] gave two sets of selenium species distribution data (Table 1). Fits using Se0, Se(ite) and Se(ate) as references (first set of data, Table1) are poorer than fits using SeDG, Se(ite) and Se(ate) as references (second set of data, Table1), as shown by the increase of the residual (R²). For this reason we rather think that samples contained Se(ate), Se(ite) and SeDG. However this hypothesis need to be confirmed, for example by transmission electron microscopic observation of exposed cells, since Se0 can be easily identified as electron-dense precipitates in cells.

From 6h to 36 h of exposure, an evolution of Se species concentrations was observed: Se(ate) cell content decreased from 25 to 14% of total Se, while SeDG concentration increases from 60 to 71%. The concentration of Se(ite) was almost stable, around 15% of total Se content. Se(ate) might then be internalized by cells and transformed to Se(ite) which then reacts with reduced glutathione (GSH) to form SeDG. This Se compound has already been described as being the major metabolite of inorganic selenium in mammalian tissues *in vivo*, and suggested to be the most effective Se compound in inhibiting the growth of neoplastic cells [3]. The observed toxicity of Se(ate) in LNCaP cells might then be explained by the increase of SeDG intracellular concentration.

When cells were exposed to 250 or 500 μM of SeMet, this compound was accumulated but no Se speciation transformation occurred (figure 2).

	Se0	Se(ite)	Se(ate)	R ²
6 h	64	16	20	0.021
12 h	71	17	12	0.012
18 h	73	16	11	0.011
24 h	74	18	8	0.017
36 h	81	14	5	0.003

	SeDG	Se(ite)	Se(ate)	R ²
6 h	60	15	25	0.007
12 h	64	16	20	0.002
18 h	66	19	18	0.002
24 h	68	17	16	0.005
36 h	71	15	14	0.004

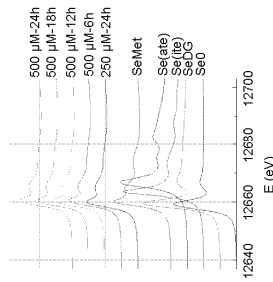


Figure 2. XANES spectra of references and cells exposed for 6-36 h to 500 μM of selenomethionine.

However, it cannot be excluded that selenomethionine is included in proteins, such as enzymes, and consequently reduce their activity.

Conclusions and perspectives

During this experiment, selenium speciation after cell exposure to Se(ate) and SeMet was checked. While Se(ate) was internalized in cells and transformed to Se(ite) and Se(DG), SeMet was internalized but not transformed. The metabolization of Se(ate) to Se(DG) can be an explanation of Se(ate) toxicity, since this compound has been shown to be implicated in the inhibition of the activity of several enzymes. Still, after 6 h, 60% of Se had already been transformed to Se(DG) but no cell death was observed. These first results, obtained from XANES analyses, are promising but incomplete. Still the possible evolution of Se speciation after cell exposure to Se(ite) and SeO₂ need to be assessed, and the early kinetics of Se(ate) transformation needs to be examined.

References

1. G. Sarret, L. Avosean, M. Carrière, R. Collins, N. Geoffroy, F. Carrot, J. Covès and B. Gouget. Chemical forms of selenium in the metal-resistant bacterium *Ralstonia Metallidurans* CH34 exposed to selenite and selenate. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(5): 2331-2337, 2005.
2. L. Avosean, R. Collins, M. Carrière, B. Gouget and J. Covès. Seleno-L-Methionine is the Predominant Organic Form of Selenium in *Cupriavidus metallidurans* CH34 exposed to Selenite or Selenate. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(9): 6414-6416, 2006.
3. K.A. Poirier, J.A. Miller. Factors influencing the antitumorogenic properties of selenium in mice. *Journal of nutrition*, 113(11): 2147-54, 1983.



Experiment Report Form



Experiment title: QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE KINETICS OF IRON REDOX REACTIONS IN SILICATE MELTS	Experiment number: 30-02-854
Beamline: FAME - BM30B	Date of report:
Shifts: 12	Date of experiment: from: 18 Octobre 2008 to: 23 Octobre 2008
Local contact(s): Dr. Denis Testemale, CRG FAME-BM30B, ESRF	Received at ESRF:

Names and affiliations of applicants (* indicate experimentalists):

- * Benjamin Cochain, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris
- * Daniel Neuville, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris
- * Dominique de Ligny, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents – Université Lyon I
- * Eozen Strukelj, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris
- * Jacques Roux, Physique des Minéraux et des Magmas, IPGP-CNRS, Paris

Benjamin Cochain (Octobre 2008) Quantitative determination of the kinetics of iron redox reactions in silicate melts

Rapport:

Le but de notre expérience était d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer pour déterminer les cinétiques d'oxydoréduction du fer dans les silicates fondus et mieux contraindre l'environnement du fer à haute température. Les mécanismes et les cinétiques d'oxydoréduction demeurent assez mal connus alors qu'ils peuvent jouer un rôle important sur la cristallisation, la viscosité et divers processus tant dans un contexte naturel qu'industriel. En particulier, il est intéressant de connaître les mécanismes à l'échelle atomique lors des modifications structurales induites par les changements redox à haute température dans les silicates fondus. En effet, le rôle structural des éléments multivalents qui varie en fonction de leur valence peut affecter grandement les procédés de vitrification, mais plus généralement les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des silicates fondus.

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique adaptée à cette étude car elle constitue une sonde spécifique capable d'apporter une réponse sur l'état redox et la coordination du fer d'un matériau quel que soient ses conditions de P et T. Dans ce but, nous utilisons une cellule chauffante développée par Richet et al (1993). Cette cellule est constituée d'un fil de platine-irridié troué (figure 1) qui peut être chauffé de la température ambiante à plus de 2000K. L'échantillon est placé sous forme de poudre dans le trou de diamètre inférieur à 1mm.

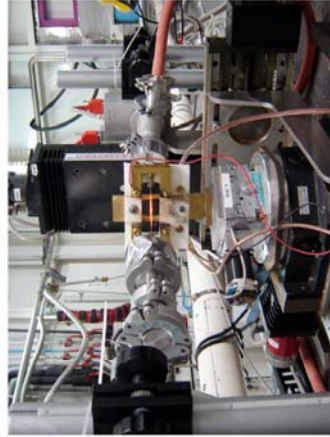


Figure 1 : échantillon de silicate à 1473K dans la cellule chauffante installée sur la ligne CRG FAME-BM30B.

Pour chaque température, plusieurs spectres XANES, acquis en quelques minutes, sont enregistrés en fonction du temps dans le but de suivre les réactions d'oxydoréduction. Une analyse détaillée du prépic des spectres XANES permet de déterminer l'évolution de l'état redox du fer. Plusieurs spectres XANES sur des échantillons de différents états redox bien caractérisés (microsonde électronique, chimie par voie humide, Mössbauer, spectroscopie Raman) ont en premier lieu été réalisés et ont ensuite servi de référence aux études cinétiques réalisées en température. Pour compléter ces expériences, nous avons acquis des spectres d'EXAFS en température sur échantillons en équilibre thermodynamique afin d'avoir une meilleure information structurale sur l'environnement du fer. Lors de cette dernière série d'expérience, réalisée dans le cadre de ma thèse (décembre 2006 - décembre 2009), nous avons étudié l'influence sur les cinétiques redox d'un silicate de sodium et fer, de la substitution du sodium par du calcium ou du bore. Il était aussi prévu d'étudier l'influence de l'aluminium sur les cinétiques redox : l'état redox du fer et l'environnement structural des ions Fe²⁺ et Fe³⁺, dépendant fortement de la composition et du taux d'aluminium dans la fonte (Russel et al, 2004). Cependant, certaines contraintes expérimentales et le manque de temps nous ont empêché de parvenir aux résultats envisagés. Seulement 15 shifts nous ont été accordés sur les 18 demandés et 2 shifts ont été utilisés pour le réglage de la ligne et du dispositif haute température. Par ailleurs, le diamètre du four que nous utilisons est de 500mm pour un faisceau de 300mm, ce qui ne facilite pas les réglages. Nous espérons que le nouveau dispositif microfaisceau de FAME limite ce problème. Cependant, nous

avons eu quelques résultats pertinents et complémentaires à ceux obtenus sur ID24 en Mai 2008 à la différence près que sur la ligne ID24, le dispositif d'EXAFS dispersif nous permet de réaliser des cinétiques beaucoup plus rapides que sur la ligne FAME (quelques millisecondes sur ID24 pour une minute environ sur FAME). Cette différence temporelle est parfaite car elle nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur les cinétiques. Sur ID24, nous travaillons à très haute température pour obtenir des cinétiques très rapides dans des temps d'acquisitions très courts. Alors qu'à faible température, les cinétiques plus lentes sont en bonne adéquation avec les temps d'acquisitions de FAME.

En conclusion, nous avons observé pour une dizaine de températures entre 673 K et 1173 K, l'oxydation lente de 3 compositions :
 NS2Fe5 (63,33 mol% SiO₂, 31,66 mol% Na₂O, 5 mol% FeO)
 NS2CFe5 (63,33 mol% SiO₂, 21,66 mol% Na₂O, 10 mol% CaO, 5 mol% FeO)
 NS2BFe5 (63,33 mol% SiO₂, 21,66 mol% Na₂O, 10 mol% B₂O₃, 5 mol% FeO)

Une étude préliminaire sur des compositions comportant de l'aluminium a aussi été réalisée dans le but de préparer la prochaine série d'expériences.

Résultats:

Bien que la majeure partie des spectres soit en cours de traitement, des résultats prometteurs et encourageants ont pu être dès à présent extraits. Dans la figure 2, cinq spectres XANES obtenus à 873K, dans le temps pour la composition NS2Fe5 (63,33 mol% SiO₂; 31,66 mol% Na₂O; 5 mol% FeO) illustrent nos résultats.

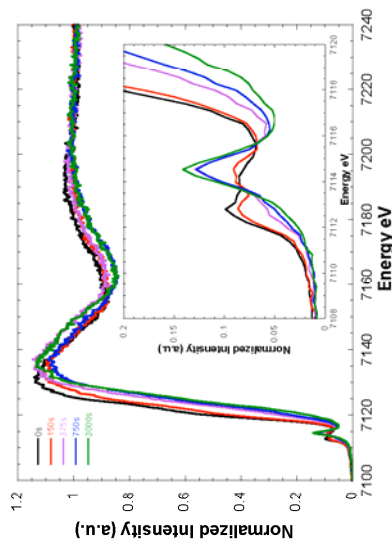


Figure 2 : Evolution temporelle des spectres XANES du silicate NS2Fe5 à 873K, dans l'insert : précipités des spectres XANES.

Nous observons une évolution temporelle du précip dans la partie XANES du spectre. En particulier, nous observons l'augmentation progressive de la contribution à haute énergie du précip, caractéristique de l'oxydation dans le temps de l'échantillon étudié. Nous avons fait les mêmes observations pour toutes les compositions étudiées à différentes températures entre 673K et 1173K. De plus, les cinétiques redox observées pour la composition NS2CFe5 semblent être plus rapides que pour la composition NS2Fe5. Sur la figure 3, nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre redox à une même température est plus important pour

NS2Fe5 que pour NS2CFe5. La substitution de calcium au sodium serait un facteur accélérant les cinétiques redox. Ca qui semble être en accord avec les diffusivités du Na/Ca dans les silicates fondus (Behrens, 1992).

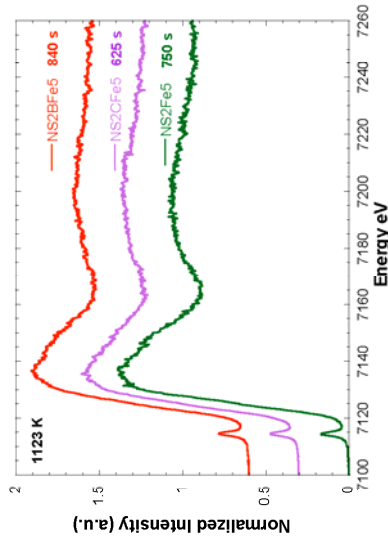


Figure 3 : spectres XANES à 1123K des compositions NS2Fe5, NS2CFe5 et NS2BFe5 au temps correspondant à l'équilibre redox

Dans le cas de la substitution de bore au sodium, nous constatons que l'ajout de bore ralentit les cinétiques redox. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre redox à une même température est plus lent pour NS2BFe5 que pour NS2Fe5 (fig. 3). Ces résultats prometteurs vont nous permettre de définir les temps caractéristiques nécessaires aux phénomènes d'oxydation. Nous obtiendrons alors des précisions sur les mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydation dans les silicates fondus. L'étape suivante est maintenant d'étudier l'influence de l'aluminium sur ces cinétiques. Une compétition entre Fe³⁺ et Al³⁺ doit exister pour se lier aux alcalins ou alcalino-terreux pour assurer la compensation de charge en coordination tétraédrique et doit influencer sur les cinétiques redox.

Cette étude illustre la capacité de la ligne CRG FAME-BM30B à fournir des informations pertinentes à l'étude des cinétiques d'oxydation dans les silicates fondus pour des températures proches des températures de transition vitreuse des silicates étudiés. Cependant des expériences supplémentaires nous permettraient de comprendre le rôle joué par un élément majeur des compositions de silicates naturels : l'aluminium. L'utilisation du microfaisceau sur la ligne CRG FAME-BM30B nous permettrait également de nous affranchir des problèmes de géométrie liés au dispositif expérimental. Aussi, cela nous permettrait de réaliser des expériences EXAFS en transmission. La partie EXAFS des spectres nous donnerait ainsi des informations pertinentes sur l'environnement local du fer en fonction de la température et de son état redox.