

LIGNE CRG-FAME

RESUME

EVOLUTIONS SCIENTIFIQUES DE LA LIGNE FAME

L'année 2007 a vu la concrétisation scientifique du projet "micro-absorption" ainsi que la validation technique et scientifique du projet "spectroscopie haute résolution".

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 projets: la **spectroscopie haute résolution** et la **micro-absorption**. La mise en place 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 grande partie le **nombre croissant de demande de temps de faisceau** sur la ligne (779 shifts en 2007 et 930 shifts en 2008 sur le temps national). Forte de ces progrès, l'équipe scientifique développe et coordonne pour la partie "absorption X" en collaboration avec différents laboratoires, deux nouvelles thématiques scientifiques. La première porte sur la **caractérisation de nanoparticules** en prenant en compte leur interaction avec l'environnement, en abordant l'aspect détoxologie et toxicologie, la deuxième sur la **spéciation des fluides hydrothermaux naturels** en mettant en avant les mesures *in situ* en μ -absorption X sur des inclusions fluides. Pour la première thématique, nous participons à un projet ANR "Nanosurf".¹ 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 2008, 9 propositions d'expérience portaient sur l'étude des fluides hydrothermaux (dont 6 d'équipes extérieures), 4 sur l'étude de nanoparticules (Fe, TiO₂, Ag, imogolite), et 7 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** qui est faite dans le rapport. Cette demande est simplement le constat d'un contexte et d'un volume de travail non-adapté à un fonctionnement optimal de la ligne. Nous tenons à souligner l'intégration dans l'équipe de D. Testemale (CR section 18 à l'institut Néel) depuis mars 2007. Rappelons cependant l'absence de position post-doctorale depuis décembre 2006 (il y avait 2 post-doc sur la ligne en 2005 et 2006), même si le remplacement de l'un d'eux, le poste de Vivian Nassif, est actuellement en cours ; il devrait être effectif début 2008. **Cette demande de poste d'ingénieur de recherche concernerait plutôt les départements MPPU, EDD et Chimie du CNRS.**

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

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)

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 des fluides hydrothermaux et 2) en sciences de l'environnement dans le domaine des nanoparticules.

Le premier exemple porte sur l'identification de la structure des complexes chlorés de Cu(I) formés en conditions hydrothermales (Brugger et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007)). 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 internes et de collaborations. Il s'agit en deux mots d'étudier la spéciation des métaux dissous en fonction des caractéristiques des fluides hydrothermaux, reproduites expérimentalement en autoclave (Testemale et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 2005): pression, température, densité, concentration en chlorure, démixion, etc. La connaissance de cette spéciation permet ensuite d'interpréter des expériences de dissolution de minéraux, également menées *in situ* en autoclave (cf par exemple, Pokrovski et al., Testemale et al., Brugger et al., Liu et al.).

L'étude présentée dans ce rapport concerne le cuivre(I): la nature et stabilité des complexes qu'il forme avec les ions chlore en conditions hydrothermales. Elle a été menée dans le cadre d'une collaboration entre FAME, le groupe Fluides Supercritiques de l'Institut Néel (J.-L. Hazemann, O. Proux, C. Da Silva, D. Testemale) et côté australien l'Université d'Adelaide (J. Brugger) et le CSIRO (W. Liu, B. Etschmann). Initiée lors du séjour post-doctoral de D. Testemale en Australie, elle se poursuit officiellement pour 5 ans (Professorship décroché par J. Brugger en collaboration avec D. Testemale, et cotutelle de thèse en cours de J. James-Smith).

Le deuxième exemple porte sur l'adsorption de l'As sur des nanoparticules de maghémite,³ système étudié également par Guillaume Morin et coll. à l'IMPMC (Paris) mais à l'état macroscopique.⁴ Cette étude s'inscrit dans le cadre plus général d'utilisation des nanoparticules (NPs) dans le domaine de l'environnement. La forte capacité de rétention de polluants arséniés ($8 \text{ As}^{\text{III}}/\text{nm}^2$) par des nanoparticules d'oxydes de fer a été mise en évidence. Cette forte réactivité s'explique par une modification structurale de la surface des particules lorsque leur taille diminue et l'apparition de nouveaux sites d'adsorption. De plus, l'adsorption de l'As est favorisée pour les NPs car elle stabilise thermodynamiquement leur surface ce qui s'apparente à un mécanisme de croissance cristalline.

ACTION DE FORMATION ET JOURNÉE DES UTILISATEURS EN 2008

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).

Cette formation est un lieu de rencontre pour les utilisateurs. Afin d'amplifier ce moment, nous souhaiterions en 2008 précéder la formation par une journée dédiée aux utilisateurs de la ligne. Le but serait 1) de notre côté de présenter les évolutions de la ligne et 2) du côté des utilisateurs de présenter à la fois leur recherche et leurs attentes.

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

³ Auffan M., *thèse de l'Université Paul Cézanne* (2007) ; Auffan et al., *Langmuir* "Enhanced adsorption of arsenic onto nano-maghemites: As(III) as a probe of strong surface heterogeneity", accepté

⁴ Morin et al., "EXAFS analysis of arsenite and arsenate adsorption on maghemite" *Environ. Sci. Technol.*, accepté

1. Statistiques

1.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2007

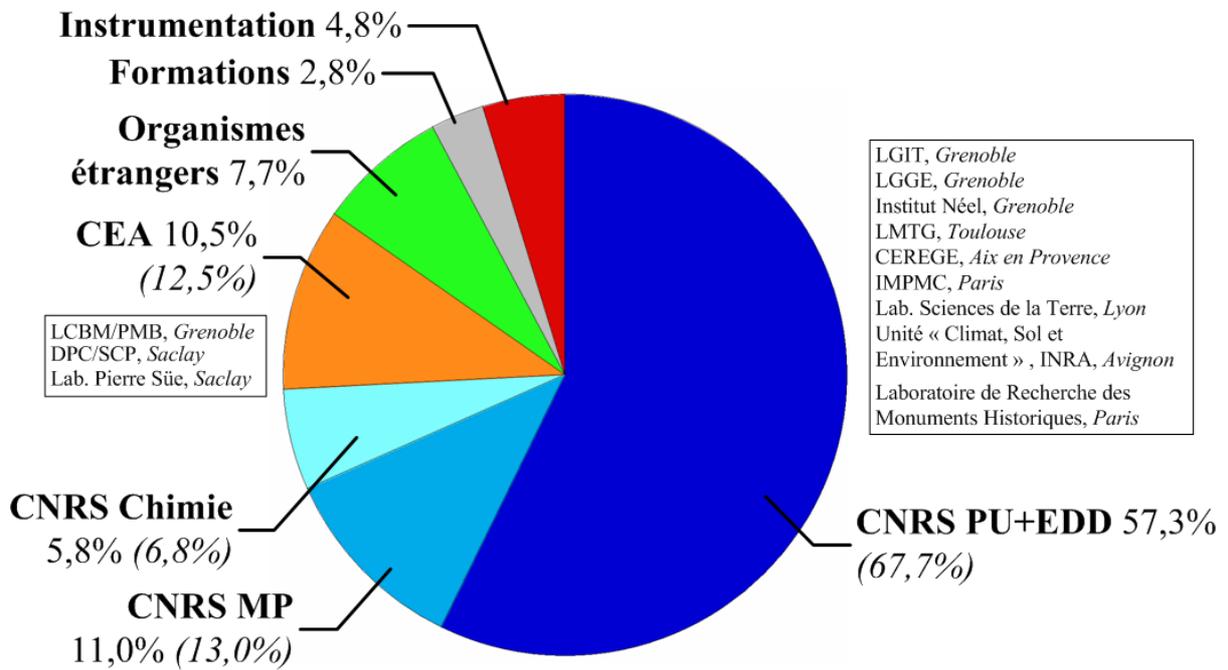


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2007 (comités CRG et ESRF). En italique : répartition en ne considérant que les différents départements du CNRS et le CEA.

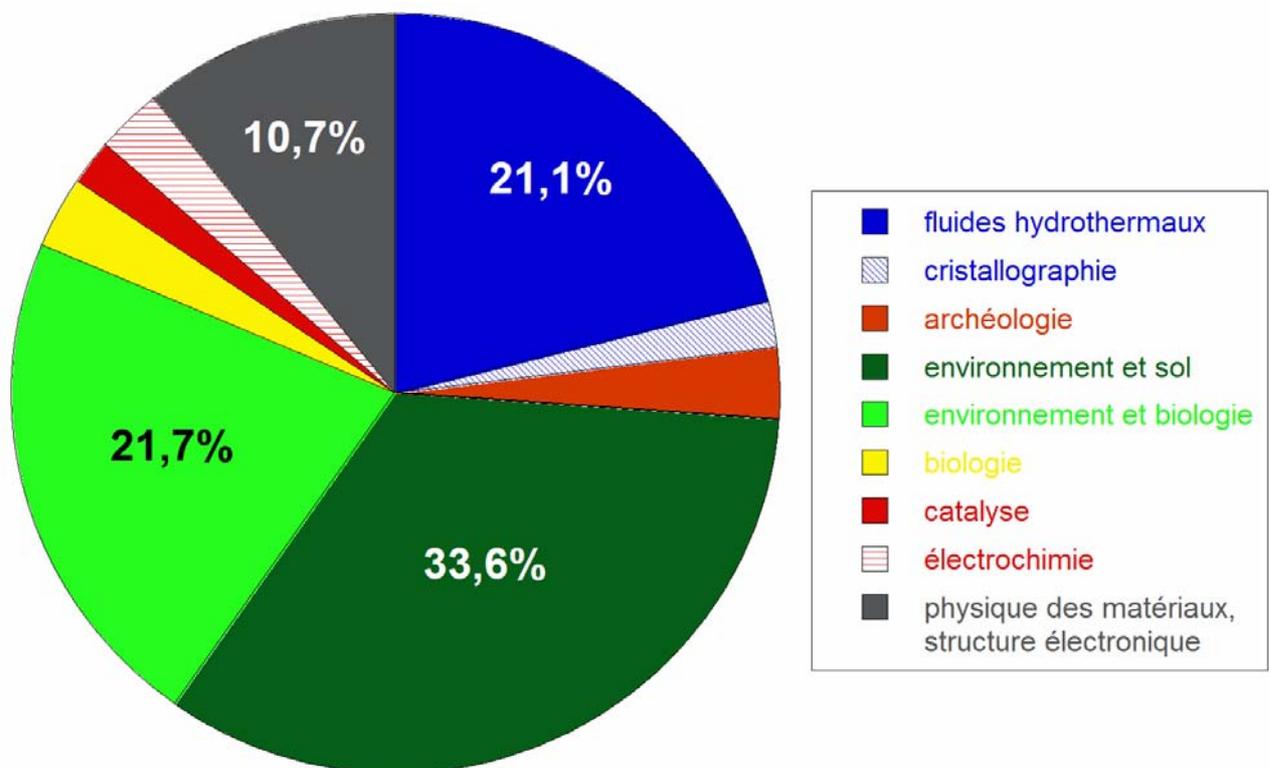


Figure 2 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2007 (comités CRG et ESRF) en fonction des thèmes scientifiques.

1.2 Evolutions depuis 2002

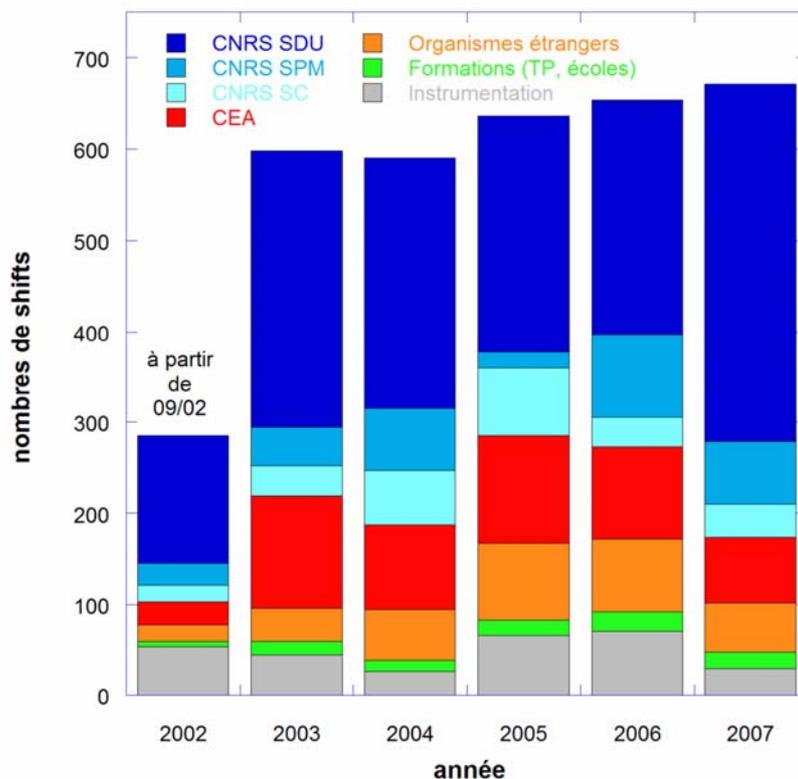


Figure 3 : Evolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2007 en fonction des organismes de recherche

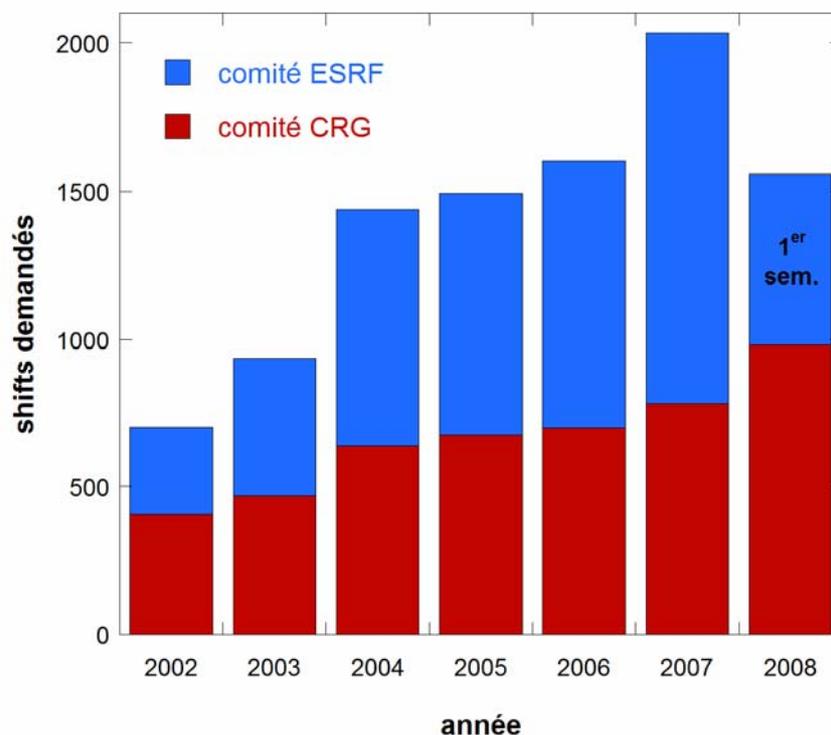


Figure 4 : Evolution des shifts demandés aux différents comités, CRG et ESRF (pour 2008, uniquement le 1^{er} semestre). 1 shift = 8heures de faisceau.

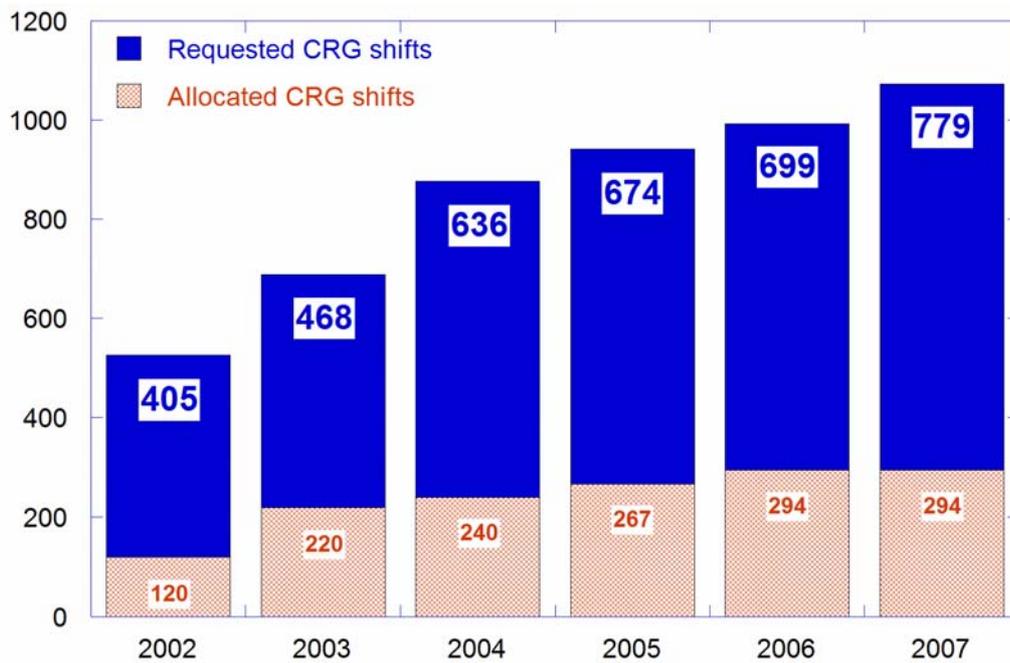


Figure 5 : Evolutions du nombre de shifts demandés et attribués par le comité français, première liste et liste de réserve (40 shifts environ pour 2006 puis 2007).

2. Exemples Scientifiques

2.1 An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600 bars)

J. Brugger^{1,2}, B. Etschmann^{2,3,7}, W. Liu^{2,3}, D. Testemale^{1,4,5,6}, J.L. Hazemann^{5,6}, H. Emerich⁴, W. van Beek⁴, and O. Proux⁶

1. School of Earth and Environmental Sciences, The University of Adelaide, 5000 Adelaide, South Australia
2. Division of Mineralogy, South Australian Museum, North Terrace, Adelaide 5000, South Australia
3. CSIRO Exploration & Mining, School of Geosciences, Building 28, Monash University, Clayton, Vic 3168, Australia
4. SNBL, ESRF, Polygone Scientifique, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France
5. CNRS Institut Néel, 38000 Grenoble, France
6. FAME, ESRF, Polygone Scientifique, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France

The transport and deposition of copper in saline hydrothermal fluids are controlled by the stability of copper(I) complexes with ligands such as chloride. Despite their role in the formation of most hydrothermal copper deposits, the nature and stability of Cu(I) chloride complexes in highly saline brines remains controversial. We conducted this study in this framework.

We acquired X-ray absorption data ($P = 600$ bars, $T = 25$ - 400 °C, salinity up to 17.2 m Cl, see **figure 1**), and interpreted them by EXAFS fitting and *ab initio* XANES calculations (with the FDMNES code, see Joly, *Phys. Rev. B*, 2001, **figure 2**). It results that the linear CuCl_x^{1-x} ($x=1,2$) complexes (drawn in **figure 1**) are stable up to supercritical conditions and distorted trigonal planar CuCl_3^{2-} (also drawn in **figure 1**) complexes predominate at room-T and at high salinity (> 3 m LiCl): subtle changes in the XANES spectrum with increasing salinity may reflect the changes in distortion of this CuCl_3^{2-} complex. Similar changes were observed in UV-Vis data (Liu et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002), and were erroneously interpreted as a new species, CuCl_4^{3-} . Our XAS data and *ab-initio* XANES calculations show that this tetrahedral species is not present to any significant degree in our solutions (**figure 2**). The stability of the CuCl_3^{2-} complexes decreases with increasing temperature; under supercritical condition and in brines under magmatic hydrothermal conditions (e.g., 15.58 m Cl, 400°C, 600 bars), only the linear Cu(I) chloride complexes were observed. This result and the instability of the CuCl_4^{3-} complex are also consistent with the recent *ab-initio* molecular dynamic calculations of Sherman (2007). This study illustrates the power of the quantitative nature of XANES and EXAFS measurements for deciphering the speciation of weak transition metal complexes up to magmatic hydrothermal conditions.

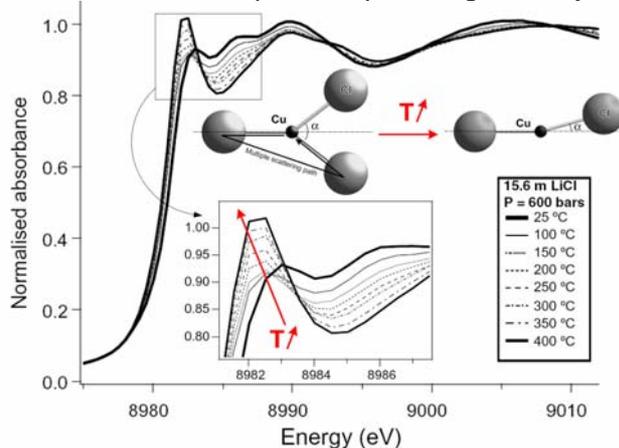


Figure 1: XANES spectra of a Cu(I) solution with 15.6 m LiCl, at 600 bar, as a function of temperature. The inset represents the white line region. The distorted linear CuCl_2^- and distorted trigonal planar CuCl_3^{2-} species are drawn. The arrows indicate the trend observed with temperature.

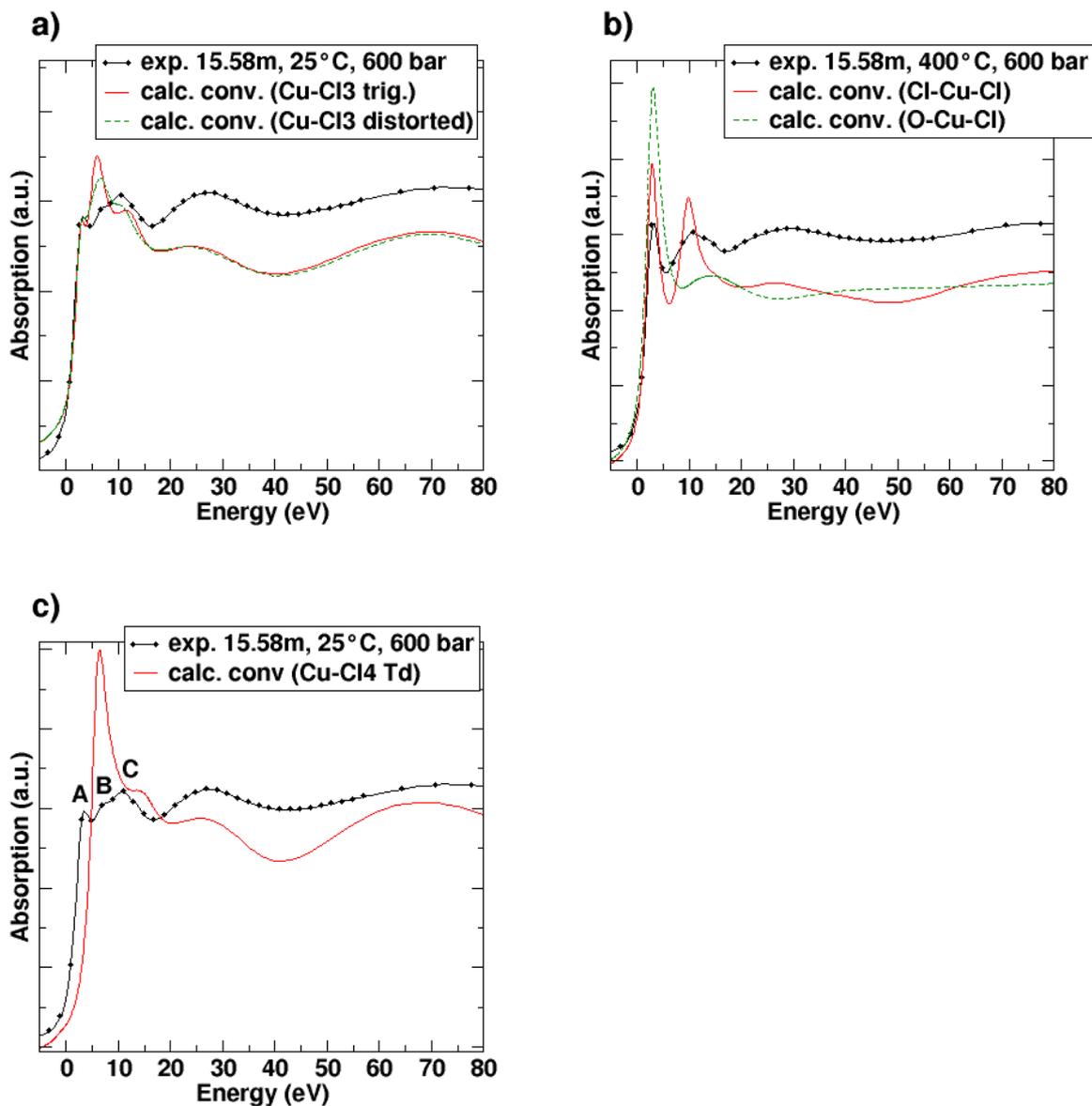


Figure 2: Experimental and convoluted calculated XANES spectra of the possible Cu(I) species: a) trigonal planar CuCl_3 ; b) linear Cl-Cu-Cl and $\text{Cl-Cu-H}_2\text{O}$; c) tetrahedral CuCl_4 . It appears that in hypersaline solutions, distorted trigonal planar CuCl_3^{2-} is the low temperature species (a), linear CuCl_2^- is the high temperature species (b) and tetrahedral CuCl_4^{3-} is disqualified by the strong disagreement in c).

References:

Brugger J. et al., An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600 bar), *Geochim. Cosmochim. Acta* (2007), in press.

2.2 Enhanced adsorption of arsenic onto iron oxide nanoparticles

Mélanie Auffan, Jérôme Rose, Perrine Chaurand, Armand Masion, Jean-Yves Bottero.

CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne, Europole de l'arbois, 13545 Aix-en-Provence, France, IFR PMSE 112, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France

Nanotechnologies present opportunities for resolving major environmental issues (1,2). These opportunities are derived from intriguing differences between the behavior of materials when they are present in bulk or as nano-scale objects. For instance, a greater reactivity is often ascribed to nanoparticles due to a high surface/volume ratio: more than 40% of atoms are at the surface of particle for diameters lower than 10 nm (3). Such differences in reactivity might be exploited to improve surface-based reactions in engineered systems (water treatment or soil remediation processes).

For instance, the quantity of arsenic (arsenite) adsorbed per gram of magnetite (Fe_3O_4) increases from 0.02 to 0.39 mmol/g as particles size decreases from 300 to 20nm (4). This enhanced adsorption capacity can be attributed to the increase of specific surface area (SSA) with decreasing size of the particles. But the comparison of adsorbed quantity per unit surface area reveals also a true “nano-scale effect” in term of surface reactivity. Indeed, when expressed per nm^2 , magnetite particles of 300 and 20 nm adsorb similar amounts of As (i.e. $\sim 6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ or $3.5 \text{ As}/\text{nm}^2$) suggesting similar adsorption mechanisms. But, for particles smaller than 20nm, the As adsorption capacity is 3 times more important (i.e. $\sim 18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ or $10.9 \text{ As}/\text{nm}^2$) (4). This increase suggests different adsorption mechanisms and reveals a particular “nano-effect” but its origin remained unclear.

To go further in discussion, our efforts were focused on the adsorption mechanisms occurring at the surface of one type of widely used and studied iron oxide nanoparticles, the nano-maghemites (Auffan et al., submitted). Arsenic was chosen as a probe of the strong surface heterogeneity and the adsorption mechanisms were followed at the atomic scale by XAS on the FAME beamline. Two parameters contributing to the “nano-effect” and the strong reactivity of nano-maghemites were determined. The first one is related to a modification of the atomic structure of the surface of particles when the size decreases (5). In the particular case of nano-maghemite, 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 (cf. figure 4). The second parameter is related to the thermodynamic of nano-system and the decrease of the surface free energy. Therefore, the saturation of the nano-maghemite surface by As^{III} can be thermodynamically can be related to a crystal growth.

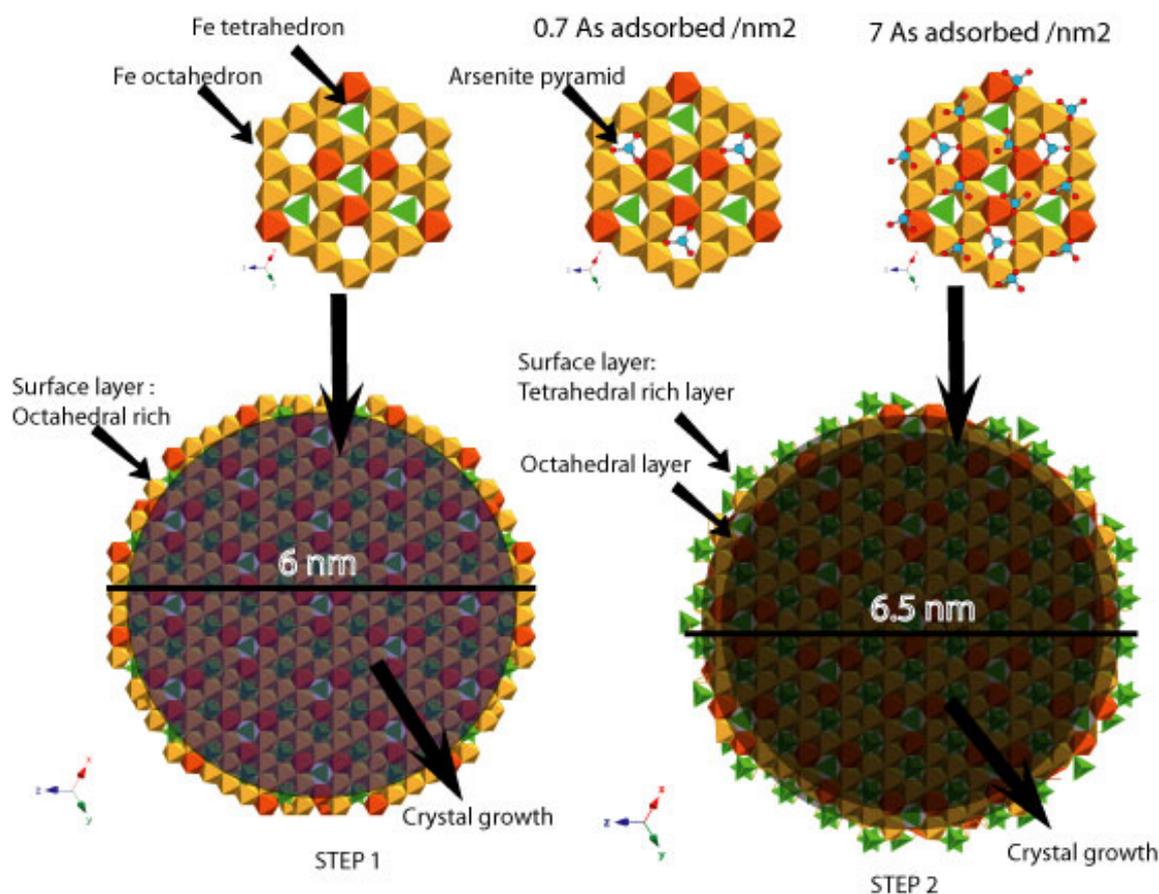


Figure 4 : scheme representing the adsorption mechanisms of As^{III} at the nano-maghemite surface.

Principal publication and Authors :

Auffan M.^{1,2}, Rose J.^{1,2}, Proux O.³, Borschneck D.^{1,2}, Masion A.^{1,2}, Chaurand P.^{1,2}, Hazemann J.-L.⁴, Chaneac C.⁵, Jolivet J.-P.⁵, Wiesner M. R.⁶, Van Geen A.⁷, Bottero J.-Y.^{1,2}, Enhanced adsorption of arsenic onto nano-maghemites: As(III) as a probe of strong surface heterogeneity. *Langmuir*, accepté

¹ CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence

² IFR PMSE 112, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France

³ LGIT, UMR CNRS-Université Joseph Fourier, 1381 rue de la piscine 38400 St Martin d'Hères, France

⁴ Institut Néel, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

⁵ Laboratoire Chimie de la Matière Condensée, UMR 7574 CNRS-UPMC, 75252 Paris, France

⁶ Civil and Environmental Engineering, Duke University, Durham, NC, 27708-0287, USA

⁷ Lamont Doherty Earth Observatory, Columbia University, Palisades, New York 10964, USA

References :

(1) Bottero, J. Y.; Rose, J.; Wiesner, M. R., Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2006, 2, 391-395.

(2) Zhang, W., Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanopart. Res.* 2003, 5, 323.

(3) Banfield, J. F.; Navrotsky, A. *Nanoparticles and the environment. Reviews in mineralogy and geochemistry.* Washington DC, 2001; Vol. 67.

(4) 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.

(5) Brice-Profeta, S. *et al.*, Magnetic order in [gamma]-Fe₂O₃ nanoparticles: a XMCD study. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 288, 354.

3. Spectroscopies haute résolution

Les avancées instrumentales récentes réalisées sur la ligne CRG-FAME dans le domaine du système de mesure *via* un cristal analyseur vont permettre d'**élargir les possibilités scientifiques** offertes aux utilisateurs. Les demandes de temps de faisceau sur le comité CRG traduisent d'ailleurs bien cet intérêt: 7 demandes (sur 62, dont 5 d'équipes extérieures à la ligne) sont fondées sur ces nouvelles possibilités.

Les mesures d'absorption X sont beaucoup plus précises lorsque le détecteur a une résolution énergétique de l'ordre de l'eV. La résolution des structures de seuil du XANES est beaucoup plus fine que ce que l'on pouvait obtenir en transmission ou avec un détecteur solide résolu en énergie type Canberra [1]. Une autre conséquence d'une mesure d'émission avec une résolution de l'ordre de l'eV est la possibilité de pouvoir faire des expériences de Diffusion X Raman (XRS⁵), de Diffusion Inélastique X Résonante (RIXS) ou des mesures de Fluorescence X.

3.1 Etudes de composés modèles au nickel

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

3.1.1 Raies de fluorescence K β

Ayant déjà testé les potentialités qu'apportent les cristaux analyseurs et le dispositif pour les orienter en terme de résolution en énergie et de précision dans la mesure d'un spectre d'émission, nous avons voulu tester la reproductibilité des mesures des spectres d'émission, *i.e.* la possibilité de comparer de manière absolue des spectres d'émission d'échantillons différents. Le but principal de ce type de mesures sur plusieurs échantillons est de voir si, en fonction de la nature du ligand et donc de l'hybridation des couches électroniques supérieures, des différences significatives sur la position et les intensités des pics de fluorescence apparaissent. Cela permettra ensuite d'interpréter les spectres d'espèces pour lesquelles des doutes persistent sur leur spéciation.

Pour s'affranchir de tout décalage expérimental en énergie, tous les spectres ont été recalés en analysant à chaque fois le pic élastique à 8,24keV. Les corrections n'ont jamais dépassé l'eV. La résolution expérimentale totale a été mesurée à 2,5eV (fonction de l'angle d'émission, de la nature et des défauts du cristal...).

Ces tests ont été faits sur différents composés de nickel sur les raies d'émission K β , correspondant au processus de relaxation 3p vers 1s (K $\beta_{1,3}$) pour les métaux de transition. Cette émission radiative créant un trou au niveau des 3p, un processus de couplage peut avoir lieu entre les électrons de cette couche et ceux de la couche 3d partiellement remplie. La désexcitation correspondante peut donner lieu, si les spins des deux électrons en jeu sont parallèles, à l'émission principale K $\beta_{1,3}$ (spin down) ou si les spins sont anti-parallèles à une émission satellite K β' (spin up).

Dans la littérature, des travaux ont montré la sensibilité de ces raies de fluorescence à l'état d'oxydation et l'environnement chimique de l'atome excité pour les métaux de transition du Titane au Cobalt [2, 3]. Pour le nickel (Ni: [Ar] 4s²3d⁸, Ni²⁺: [Ar] 4s²3d⁶), les travaux de De Groot *et al.* [4] et de Shoji *et al.* [5] portent principalement sur les composés divalents NiF₂, NiCl₂ et NiBr₂ [4,5], deux oxydes NiO et NiSO₄ ayant été également analysés [5].

Un spectre d'émission typique est présenté figure 1 (gauche). La raie principale (K $\beta_{1,3}$) présente un épaulement à basse énergie (K β' , figure 1 droite). Un troisième pic satellite (K $\beta_{2,5}$) extrêmement peu intense est également discernable du fond continu (figure 1 en insertion); son intensité varie légèrement en fonction des composés. Ce pic est attribué à une transition entre le niveau de valence et le niveau de cœur 1s [5,6], sa position fluctue

⁵ cf. rapport d'activités 2006 avec les mesures au seuil K de l'O sur l'eau

donc en fonction de l'énergie incidente (transfert de charge), son intensité fluctue également en raison de phénomène résonnant, ce qui rend son interprétation relativement complexe.

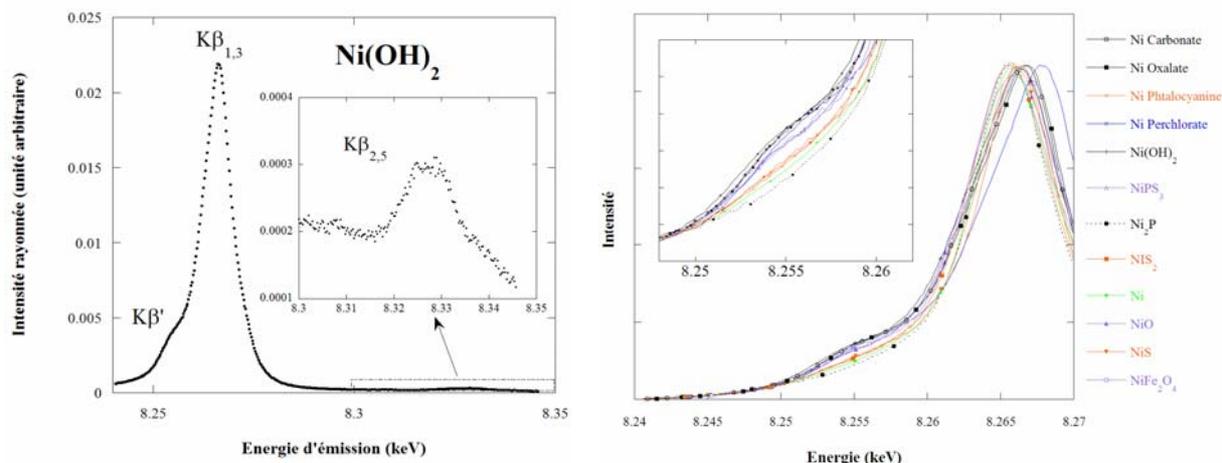


Figure 1: Raies d'émission $K\beta$ de l'Hydroxyde de Nickel, $Ni(OH)_2$ (gauche) et superposition du pic principal $K\beta_{1,3}$ et de l'épaulement $K\beta'$ pour l'ensemble des composés de nickel étudiés- Energie d'excitation: 8,5 keV

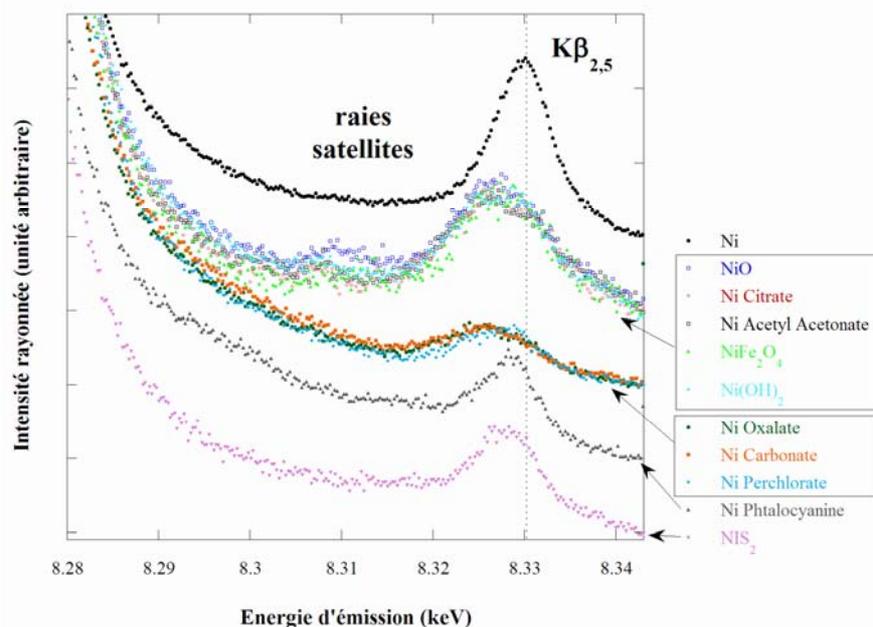


Figure 2: Raies d'émission $K\beta_{2,5}$ pour une sélection des composés de nickel étudiés- Energie d'excitation: 8,5 keV

Des différences sont notables sur les pics $K\beta_{2,5}$ (figure 2). Ces pics sont décalées vers les basses énergies par rapport au Ni métal, les profils obtenus pouvant être regroupés en différentes familles. Le décalage est plus important pour les oxydes que pour le nitrure étudié (4 N dans un même plan autour du Ni) et que pour les sulfures et les phosphures.

La position de la raie principale ($K\beta_{1,3} + K\beta'$) fluctue également. Si l'on se réfère au Ni métal, cette fluctuation est de l'ordre de -0,2eV pour Ni_2P , de +1eV pour $NiMo_4$ (figure 3). Ce décalage est notable mais demeure inférieur à celui observé au Cr pour la même raie [3], les décalages variant alors de -0,7eV à 1,9eV. Globalement, les phosphures et les sulfures présentent une raie $K\beta_{1,3}$ à une plus basse énergie que les oxydes.

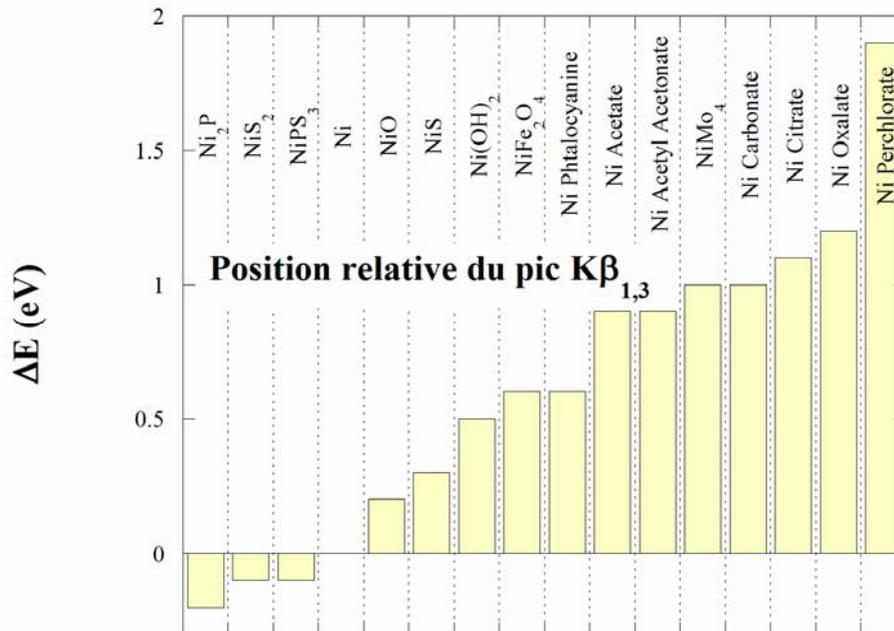


Figure 3: Position relative de la raie d'émission Kβ_{1,3} de différents composés par rapport au Nickel métal

Nous avons déconvolué le pic principal en différentes composantes. L'aire de chaque pic représente directement la probabilité de l'émission de fluorescence considérée et donc de la transition électronique associée. L'utilisation de 3 composantes (utilisées par Gamblin et Urch [2] et correspondant à Kβ_{1,3}, Kβ_{shoulder} et Kβ') comme il a été vu pour les divalents [4,5] ne semble pas absolument nécessaire d'un point de vue purement mathématique. La qualité de l'ajustement n'est pas fondamentalement améliorée lorsque l'on augmente le nombre de composantes. Pour pouvoir estimer l'influence du traitement des données, l'ajustement de chaque pic a été fait en utilisant deux puis trois composantes, représentées par des fonctions Pearson VII, en laissant libre au maximum les paramètres. Deux exemples de déconvolution avec trois composantes sont donnés figure 4. Pour pouvoir comparer avec la littérature, nous avons calculé l'aire relative \mathfrak{R} du pic Kβ' par rapport à l'aire totale dans les deux hypothèses: ces résultats sont regroupés dans la table 1.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont globalement similaires (et permettent ainsi d'estimer une barre d'erreur sur cette valeur de l'ordre de 2%) si ce n'est pour les cinq composés présentant des décalage importants de la position de la raie Kβ_{1,3} où les valeurs trouvées avec deux composantes sont largement plus importante que celles trouvées avec trois. Etant donné l'incertitude sur l'estimation de l'intensité relative des pics, il apparaît clairement que la distinction du type de ligand entourant le nickel ne sera pas aussi simple par ce biais. Par exemple, visuellement les raies de fluorescence du NiS et NiS₂ semblent similaires: cette similitude ne se traduit pas a priori dans la quantification effectuée avec deux ou trois composantes.

L'ensemble des mesures et des déconvolutions suit une évolution logique si l'on compare l'intensité relative moyenne \mathfrak{R} que l'on obtient au Nickel avec celles déterminées pour d'autres éléments de transition (table 2): l'intensité relative augmente de 13 (Ti²⁺) à 36 (Mn²⁺) et rediminue ensuite à ~8/15 (Ni²⁺). Les valeurs de \mathfrak{R} trouvées pour le Ni sont donc très nettement plus petite que pour ces autres éléments, de même que le décalage entre les pics Kβ_{1,3} et Kβ', de l'ordre de 10eV pour le nickel; de l'ordre de 12-13 eV pour les mêmes autres éléments, atteignant même 15,6eV pour le Fe(III) [2].

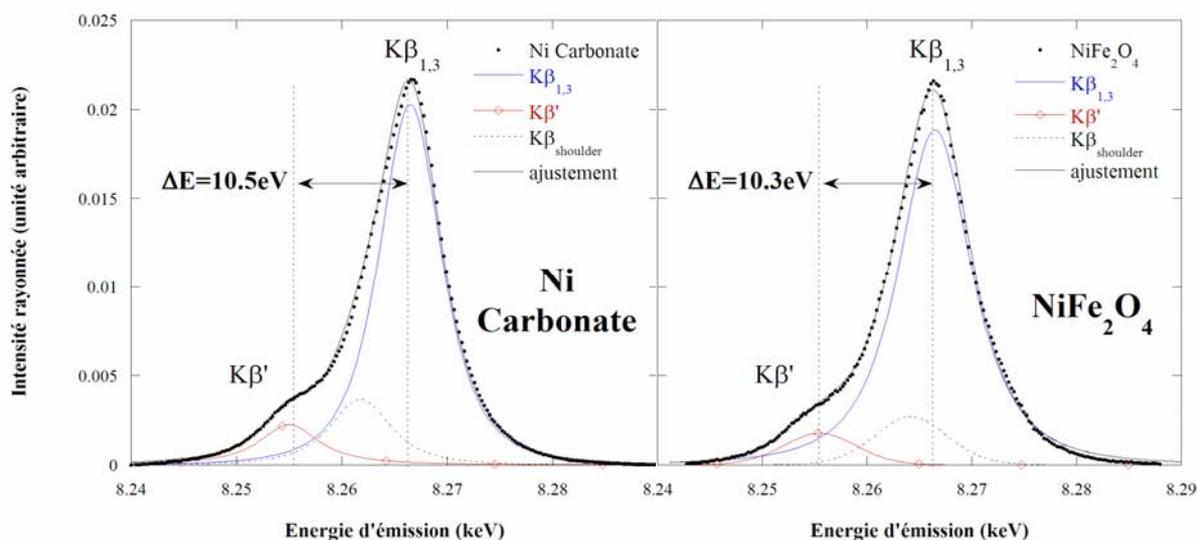


Figure 4: Exemples de déconvolution des raies de fluorescence principales pour Ni Carbonate et NiFe₂O₄

Composé	$\Delta E[K\beta_{1,3}] / \text{Ni métal}$ (eV) (fig. 2)	$\mathfrak{R} = I(K\beta') / \sum I(K\beta)$ (%)	
		2 composantes	3 composantes
Ni ₂ P	-0.2	6.8	9.9
NiS ₂	-0.1	8.3	8.1
NiPS ₃	-0.1	6.8	5.9
Ni	-	6.0	7.1
NiO	0.2	6.2	6.5
NiS	0.3	10.0	12.1
Ni(OH) ₂	0.5	8.4	6.0
NiFe ₂ O ₄	0.6	6.6	6.8
Ni Phtalocyanine	0.6	21.7	8.5
Ni Acetate	0.9	13.3	7.2
Ni Acetyle Acetionate	0.9	12.9	6.5
NiMo ₄	1	13.7	8.7
Ni Carbonate	1	12.2	9.5
Ni Citrate	1.1	15.2	7.1
Ni Oxalate	1.2	13.5	9.7
Ni Perchlorate	1.9	16.2	10.4

Table 1: grandeurs tirées des déconvolutions du pic principal.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
13	17	32	36	31	24	8/15

Table 2: Valeur de l'aire relative du pic Kβ' de composés divalents, Ti à Co [2] et Ni

3.1.2 Mesures XANES haute résolution

En complément, des mesures XANES haute résolution ont été réalisées sur les échantillons de référence, en utilisant donc qu'une fraction du rayonnement de fluorescence (mode Partial Fluorescence Yield, PFY) si l'on compare aux mesures "classiques" en fluorescence, l'analyseur étant centré sur la raie de fluorescence $K\beta_{1,3}$ du nickel. A titre d'exemple, voici les spectres obtenus pour $NiPS_3$ dont la structure est présentée figure 5. Deux échantillons ont été analysés, le premier cristallisé (synthétisé à haute température), le second amorphe (préparé par voie de chimie douce). De plus, les mesures sont comparées avec celles obtenues classiquement en transmission (Hasylab X1).

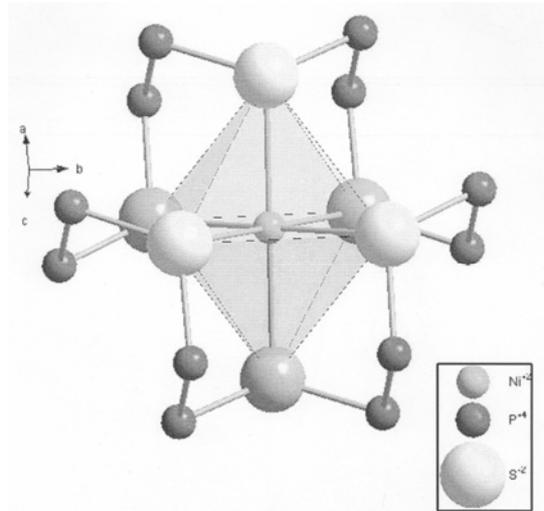


Figure 5: structure du $NiPS_3$ cristallisé

Pour les deux échantillons, les mesures en PFY mettent en évidence clairement la présence d'un pré-seuil, présent seulement à l'état d'épaulement dans une mesure classique (figure 6).

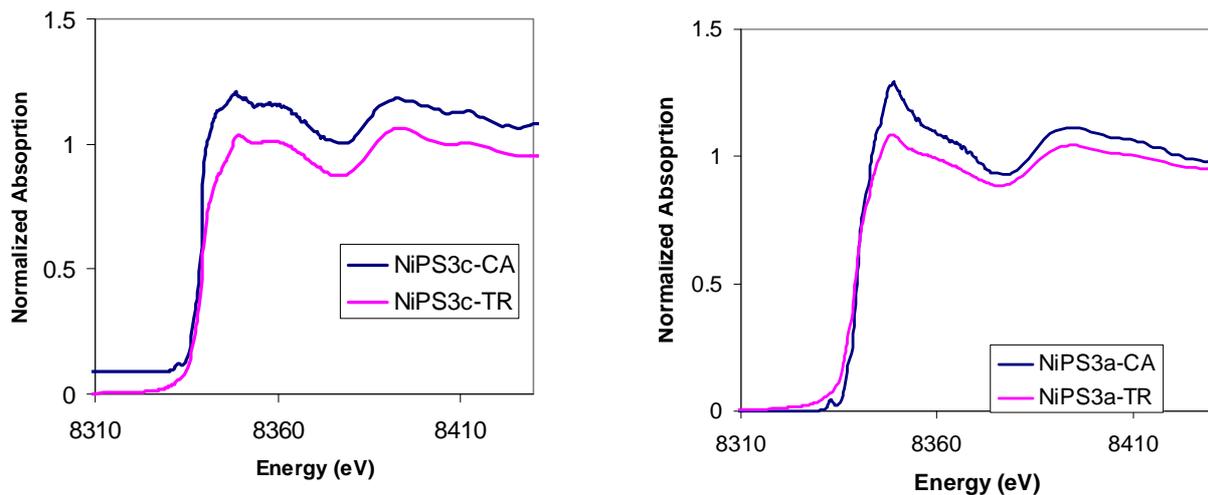


Figure 6: XANES haute résolution (en bleu, CA cristaux analyseurs) et XANES "classique" (en rouge, TR transmission) obtenus pour les échantillons de $NiPS_3$ cristallisé ($NiPS3c$ à gauche) et amorphe ($NiPS3a$ à droite)

3.2 Etude de la sphère d'hydratation du Cuivre(II)⁶

3.2.1 Contexte scientifique de l'étude

Le Cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes [7]. Dans le domaine des sciences de l'environnement et de la terre, de nombreuses études portent par exemple sur les processus de solubilisation du cuivre présents dans des sols pollués [8], sur la spéciation du cuivre incorporé dans des inclusions fluides [9] ou de sa spéciation en conditions supercritiques [10]. Paradoxalement, la structure du complexe le plus simple, le Cuivre(II) en solution aqueuse, demeure mal connu et est sujet à controverse.

La vision « classique » du Cuivre(II) en solution est une structure octaédrique distordue de type Jahn-Teller, où le cation de cuivre est entouré de 6 molécules d'eau (4 H₂O équatoriaux à 1.99Å, 2 H₂O axiaux à 2.29Å) [11]. En 2001, Pasquarello *et al.* [12] ont proposé, en couplant diffraction de neutrons, XANES et dynamique moléculaire, une structure penta-coordinée au cuivre, conséquence directe selon les auteurs de sa structure électronique 3d⁹. Selon ce modèle, chaque atome de cuivre est alors entouré de 5 molécules d'eau équidistantes (à 1.96 Å). En 2002, Benfatto *et al.* [13] proposent une structure penta-coordinée distordue à partir de calculs XANES et EXAFS (4 H₂O équatoriaux à 1.956Å, 1 H₂O axial à 2.36Å). Enfin, en 2006, Chaboy *et al.* [14] montrent qu'il n'est pas réellement possible de trancher sans ambiguïté entre les différents modèles à partir de simulations XANES et que les simulations EXAFS nécessitent de prendre en considération 2 canaux de désexcitation pour le cuivre, 3d⁹ et 3d¹⁰.

3.2.2 Détails expérimentaux

L'expérience a été menée au seuil K du cuivre ($E_{\text{seuil-K}}=8979\text{eV}$) en utilisant le montage expérimental précédemment utilisé. Deux échantillons ont été analysés: 1) la solution aqueuse de Cu ($[\text{Cu}]_m=0,5$) et 2) une pastille de sulfate de cuivre penta-hydraté en référence. Le choix de cette référence a été dictée par le fait que le cuivre est, dans cette structure, entouré de 6 atomes de cuivre, 4 à courte distance et de 2 à longue distance (figure 7).

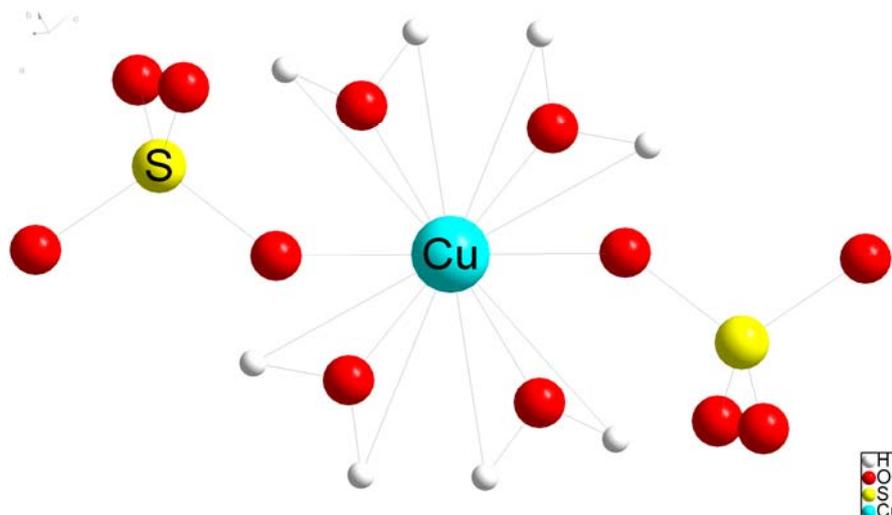


Figure 7: ordre local autour des atomes de cuivre dans le sulfate de cuivre hexa-hydraté ($\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$) [15]. Chaque atome de cuivre est entouré de 4 O (du groupement H₂O) à 1,975Å et 2 O (du groupement SO₄) à 2,386Å

⁶ proposal CRG 30.02.814

3.2.2 Résultats

Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont regroupés figure 8 (XANES Haute Résolution) et figure 9 (RIXS). En ce qui concerne le XANES, la principale différence entre les deux structures est la présence d'un pic assez large centré aux alentours de 8981eV pour $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$. A l'inverse, le pré-pic à 8978eV (attribuable à une transition 1s vers 3d) est remarquablement similaire pour les deux structures, de même que la raie blanche et l'épaule qui suit. L'analyse RIXS de ces composés permet de préciser à quelle énergie de transition correspond le pic à 8981eV.

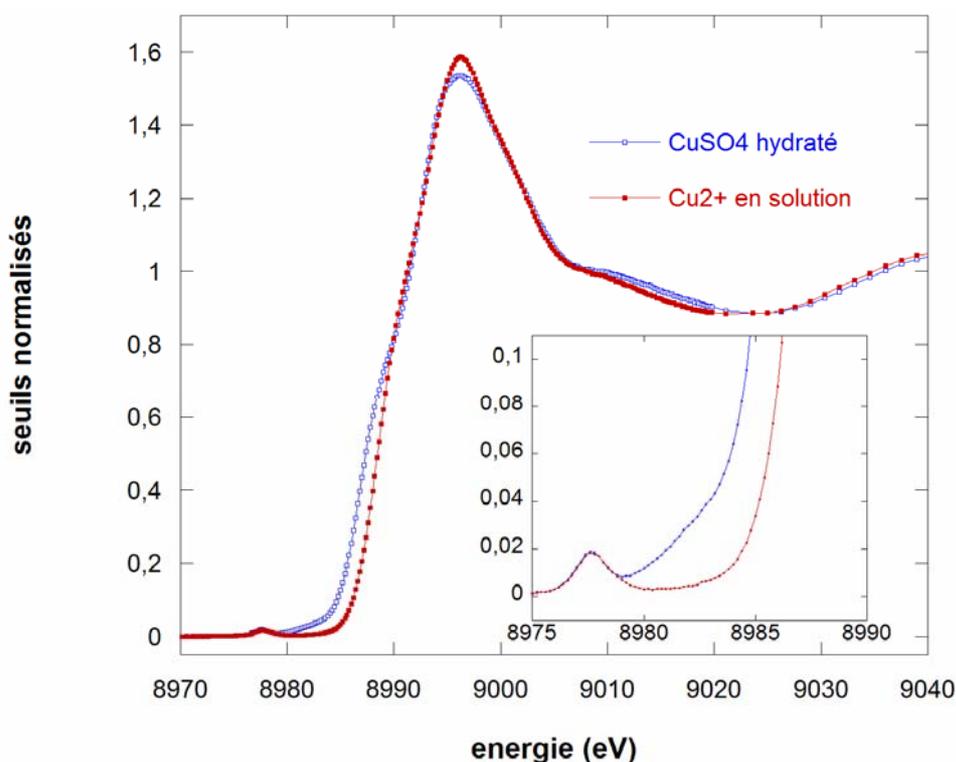


Figure 8: spectres XANES Haute Résolution obtenu les deux composés.

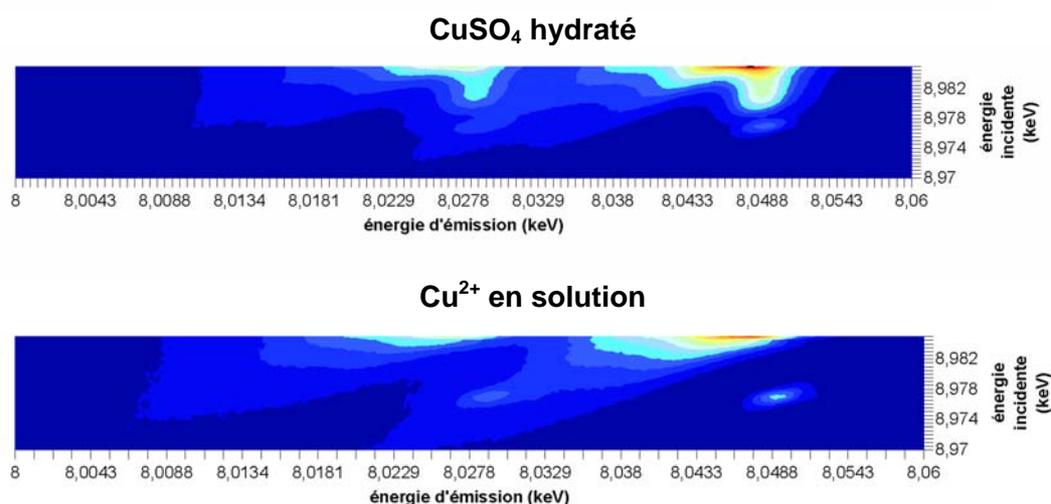


Figure 9: figures RIXS pour les deux composés (détails de la zone correspondant au pré-seuil).

3.3 Conclusions

Les résultats obtenus lors de ces deux séries d'expériences ont permis de voir que le spectromètre permettait des analyses précises des spectres d'émission. D'un point de vue scientifique les apports sont les suivants:

- raie d'émission $K\beta$ du nickel: différences en fonction de la nature des ligands (principalement en ce qui concerne la position de la raie principale $K\beta_{1,3}$) mais beaucoup moins marquées que pour d'autres éléments étudiés, très vraisemblablement dû à la structure électronique même du nickel,
- mesures XANES haute résolution concluante au seuil K du nickel,
- mesures EXAFS possibles au seuil K du nickel en mode "haute résolution" mais on se confronte alors à un problème de statistique de mesure, l'intensité de la raie $K\beta$ étant beaucoup plus faible que les $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$,
- résultats très encourageants en ce qui concerne l'expérience sur le cuivre: des différences existent entre les deux structures à la base très proches, des calculs théoriques sont maintenant nécessaires pour aller plus loin.

Références

- [1] Hazemann J.-L. *et al.* "High Energy-Resolution Spectroscopy on an X-ray Absorption Beamline", *to be published*
- [2] Gamblin S. D., Urch D. S., "Metal $K\beta$ X-ray emission spectra of first row transition metal compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **113** (2001) 179–192
- [3] Torres Deluigi M. *et al.*, "Dependence with the oxidation state of X-ray transition energies, intensities and natural line widths of $CrK\beta$ spectra", *Chemical Physics* **325** (2006) 477–484
- [4] De Groot F. M. F., Fontaine A., Kao C. C., Krisch M., "Charge transfer multiplet calculations of the K beta X-ray emission spectra of divalent nickel compounds", *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 6875-6884
- [5] Shoji H. *et al.*, "Resonant inelastic x-ray scattering in Ni compounds", *Jap. J. of Applied Physics Part 1* **38** (1999) 592-595
- [6] Takata Y., Iwazumi T. and Kosugi N., "Resonant X-ray emission spectra of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ at the Ni K-edge", *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001), 404-406
- [7] D'Angelo P. *et al.*, "X-ray absorption investigation of a unique protein domain able to bind both Cu(I) and Cu(II) at adjacent sites of the N-terminus of Haemophilus ducreyi Cu,Zn superoxide dismutase", *Biochemistry* **44** (2005) 13144-13150
- [8] Kirpichtchikova T. *et al.*, Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling", *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** (2006) 2163-2190
- [9] Philippot P. and Cauzid J., "Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode deposit, Mole Granite, Australia", *Geochim. Cosmochim. Acta* (2006) (abstract)
- [10] Brugger J. *et al.*, "An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600 bars)", *Geochim. Cosmochim. Acta* (2007) accepté
- [11] Beagley B. *et al.*, "A computational and experimental study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper (II) ion. Comparisons with hydrated nickel (II) ions in aqueous solution and solid Tutton's salts", *J. Phys. Cond. Mat.* **1** (1989) 2395-2408
- [12] Pasquarello A. *et al.*, "First Solvation Shell of the Cu(II) Aqua Ion: Evidence for Fivefold Coordination", *Science* **291** (2001) 856-859
- [13] Benfatto M. *et al.*, "Evidence of distorted fivefold coordination of the Cu^{2+} aqua ion from an x-ray-absorption spectroscopy quantitative analysis", *Phys. Rev B* **65** (2002) 174205

- [14] Chaboy J. *et al.*, "The hydration of Cu^{2+} : can the Jahn-Teller effect be detected in liquid solution?", *J. Chem Phys.* **124** (2006) 064509
- [15] Bacon, G.E.; Titterton, D.H., "Neutron diffraction studies of $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ und $\text{Cu SO}_4 \cdot (\text{D}_2\text{O})_5$ ", *Zeitschrift fuer Kristallographie* (1975) 141, 330-341

4. Aspects techniques

4.1 Le point sur les améliorations de l'environnement échantillon

4.1.1 Détection des faisceaux transmis

Pour continuer l'amélioration de la détection des faisceaux transmis, un nouveau système de diodes a été conçu en 2006 par Patrick Trévisson (SERAS) à partir du premier dispositif d'Eric Lahera (Fig. 1 gauche). Un prototype a été réalisé et installé sur la ligne (Fig. 1 droite). Les premiers tests sont très concluants. Les améliorations portent principalement sur le niveau du courant noir (courant à vide, négligeable) et sur le courant mesuré en cours d'expérience (plus important). D'un point de vue connectique, le remplacement des traditionnels BNC par des connecteurs Fischer plus performants permet de mieux protéger les fils. Un ensemble de trois autres diodes va donc être réalisé pour remplacer nos anciens systèmes. Le coût des montages est décrit dans la table 1, et la fabrication de trois montages complets a été lancée.

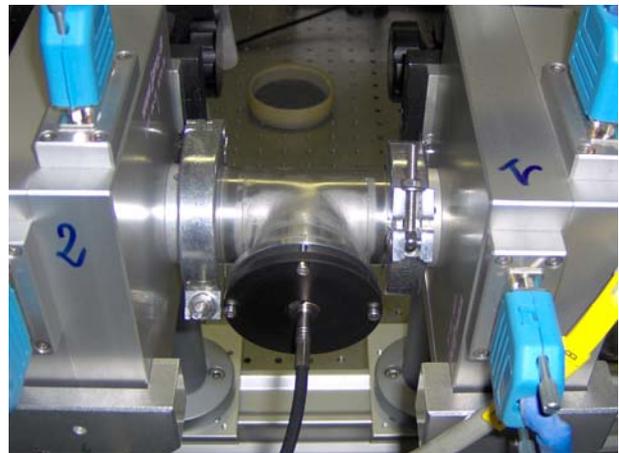
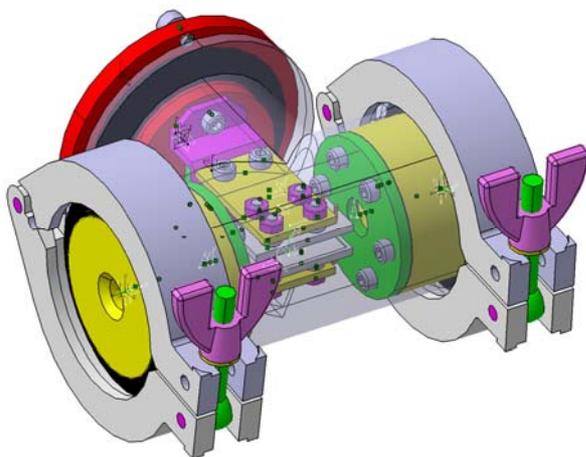


Figure 1: Projet d'un nouveau porte-diodes (2006 - P. Trévisson, SERAS, à gauche). Prototype, en fonctionnement depuis septembre 2007 (E. Lahera, W. Del Net, à droite)

Eléments	Coût (€- HT)
Ensemble des pièces inox	1 500
Diodes Si Hamamatsu	2x170
Connectiques	30

Table 1. Récapitulatif des coûts de fabrication d'un système de porte-diodes

4.1.2 Table d'expérience et environnement échantillon

Des modifications importantes de l'environnement échantillon et de la table d'expérience ont été effectuées cette année à partir des modélisations réalisées en 2006 (figure 2 gauche). Le marbre (1 x 2 m² pour ~500kg) a été remplacé par une table en nid d'abeille (1,5 x 4 m² pour ~800kg). Ce nouvel ensemble permet de positionner à la fois le dispositif "classique" (taille de faisceau: 300 x 200 μm²) et le dispositif "micro-faisceau" (taille de faisceau: 10 x 10 μm²).

La motorisation et le système de vérins compensant le poids de la table ajustable en hauteur se sont avérés trop limités pour un déplacement correct: leur remplacement a été nécessaire cet automne. Les fentes de délimitation de faisceau " JJ-Xray" sont opérationnelles.

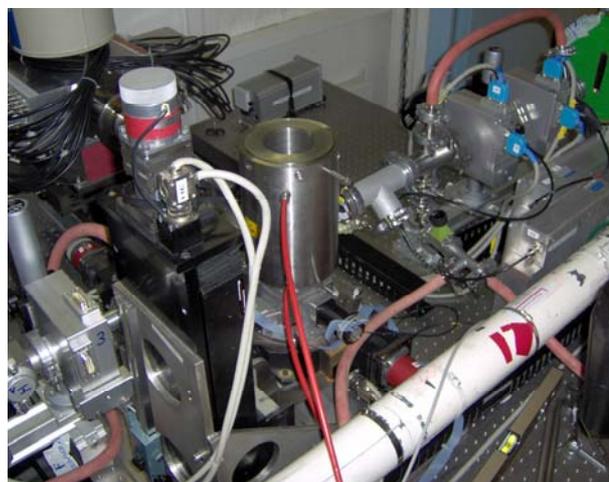
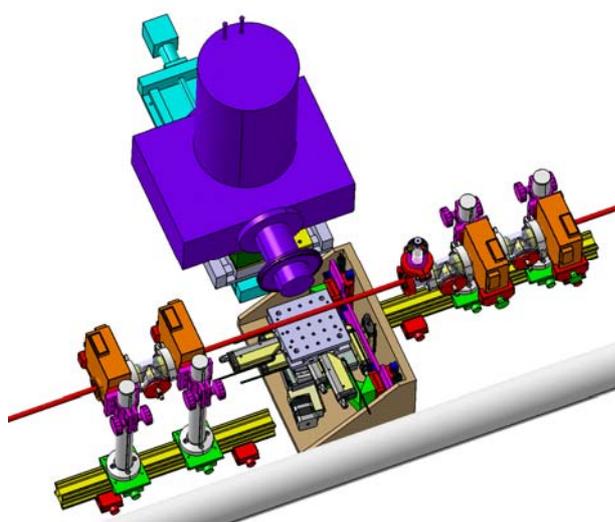


Figure 2 : Projet (P. Trévisson, SERAS, à gauche) et réalisation du nouvel environnement échantillon (à droite)

Opérations	Date	Coût (€- HT)
Nouvelles fentes JJ X-ray	Septembre 2006	23 334
Nouvelle électronique pour les fentes	Octobre 2007	3 121
Changement de la table (nid d'abeille) et du support	Janvier 2007	27 000
Changement des vérins et du motoréducteur pour la translation verticale	Novembre 2007	13 744
Changements des motoréducteurs pour les translations horizontales	Décembre 2007	2 800

Table 2. Récapitulatif des coûts de modification de la table d'expérience

4.2 Le micro-faisceau

Depuis 2006, des expériences⁷ ont permis de concrétiser scientifiquement les développements technologiques effectués sur la ligne en micro-focalisation. Ceci se traduit par la publication d'un article (Palancher *et al.* 2007, *J. Appl. Cryst.*) et de nombreuses communications orales (Cauzid *et al.*, James-Smith *et al.*, Rickers *et al.*). Les développements se poursuivent. L'enceinte permettant d'opérer sous vide ou sous atmosphère d'hélium (figure 3 gauche) est opérationnelle. Le système motorisé des diodes, permettant d'ajuster leur position à l'angle des miroirs, est fabriqué (figure 3 droite).

⁷ Proposals 30.02.748, 30.02.751, 30.02.812

Les améliorations prévues pour 2008 portent principalement sur le manipulateur d'échantillons ; son achat était prévu en 2007 mais les dépenses imprévues pour cette année sur la table d'expérience, commune aux deux postes de mesure (classique et micro-EXAFS) nous ont obligé à décaler cet investissement.

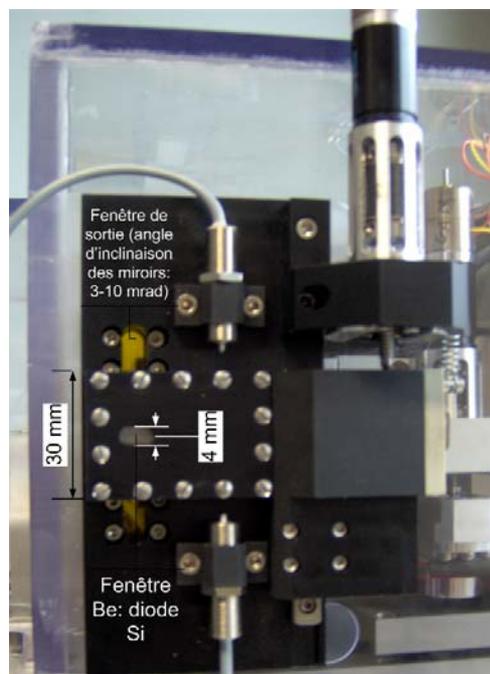
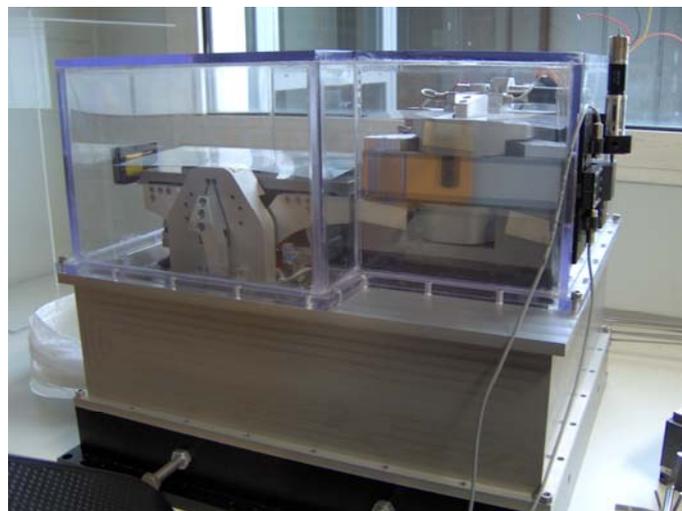


Figure 3 : Enceinte des miroirs (gauche) et diodes motorisées (droite)

5. Bilan des actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2007

- des travaux pratiques pour les étudiants, dans le cadre universitaire (Master II) et dans le cadre de la formation européenne HERCULES.
- dans le cadre de la formation permanente du CNRS, l'atelier FAME+ pour les utilisateurs ou futur utilisateurs de la ligne, du 29 au 31 mai 2006.

5.1 A.N.G.D. FAME+: bilan des précédentes formations

Pour la 4^{ème} année consécutive, trois jours de formation ont été menés sur la ligne dans le cadre d'une A.N.G.D en partenariat avec la formation permanente du CNRS. Au total, 21 personnes ont demandé à suivre la formation, de 15 laboratoires différents (12 "SDU", 3 "SPM"). Le nombre de personnes initialement prévu était de 12, nous avons décidé d'accepter 13 candidatures pour l'ensemble de la formation plus 2 candidatures pour tous les "modules" à l'exception des travaux pratiques sur la ligne (là où le nombre de stagiaires est réellement limité). Nous retrouvons le nombre de candidatures de 2005 (22), la formation de 2006 s'étant retrouvée programmée en même temps que la formation « Initiation à la spectroscopie d'absorption X » organisée à Montpellier.

Quatre stagiaires seulement n'avaient jamais fait d'expériences d'absorption X (leurs réponses sont dans certains cas séparés, sous le label « débutants »). En ce qui concerne l'analyse EXAFS proprement dite, huit stagiaires étaient relativement expérimentés, contre sept 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 et tout ce qui concerne la ligne). 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 15, 12 travaillent sur des thématiques résolument "géochimie" ou "sciences de l'environnement", les 3 autres ayant des thématiques de physique des surfaces. 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, Aix-en-Provence, Lille, Orléans, Mulhouse, La Réunion. La liste des laboratoires ayant participé à cette action depuis 2004 est d'ailleurs donnée dans la table 1

L'ensemble des stagiaires a trouvé la formation très satisfaisante ou satisfaisante, répondant bien à leurs besoins. Suite aux observations de la formation 2006, un module « expert » et un module « débutant », ont été formés, avec des contenus différents en ce qui concerne les travaux pratiques sur la ligne et l'analyse EXAFS. Toutefois, les différences de niveau font que des cours introductifs plus nombreux doivent maintenant être introduits, notamment un rappel de structure électronique. Une autre amélioration de la formation porte sur le nombre de formateurs pendant les travaux dirigés sur ordinateur: deux formateurs ne seraient pas un luxe, principalement pour le module "débutant", et pour les deux modules si l'on part dans la voie d'analyser des données des utilisateurs comme cela a été suggéré.

L'un des objectifs initiaux que nous avons précisé lors de la définition du projet en 2004 était d'ouvrir, de faire connaître la ligne à l'ensemble de la communauté. La figure 1 schématise l'évolution du nombre de laboratoires participant à la formation FAME+ dans les 4 sessions. Si en 2004, tous les laboratoires représentés utilisaient déjà la ligne, le nombre de laboratoires représentés n'utilisant pas la ligne est de 2 en 2005 et de 3 depuis 2006. En parallèle, le nombre total de laboratoire augmente globalement, jusqu'à 11 en 2007. Cette évolution se traduit également dans le profil des stagiaires: selon les années, la proportion des stagiaires n'ayant jamais fait d'expériences d'absorption X varie entre 1/4 et 1/2.

L'objectif d'ouverture de la formation et donc de l'instrument national à l'ensemble de la communauté est donc dans l'ensemble réalisé.

Laboratoire		Année
Lab. des Mécanismes et Transferts en Géologie	UMR 5563 CNRS / Univ. Paul Sabatier, Toulouse	2004 et 2006
Lab. de Géophysique Interne et Tectonophysique	UMR 5559 CNRS / Univ. Joseph Fourier, Grenoble	2004, 2005, 2007
Lab. de Minéralogie Cristallographie	UMR 75903 CNRS / Univ. Pierre & Marie Curie, Paris	2004
Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés	UMR CNRS / Univ. Pierre & Marie Curie, Paris	2005, 2006, 2007
Lab. de Cristallographie	UPR 5031 CNRS, Grenoble	2005
Institut Néel	UPR 2940 CNRS, Grenoble	2007
Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement	UMR 6635 CNRS / Univ. Paul Cézanne, Aix en Provence	2004, 2006, 2007
Institut de Physique du Globe de Paris, équipe Minéralogie	UMR CNRS / IPGP	2005
Institut de Physique du Globe de Paris, équipe Géochimie des Isotopes Stables	UMR 7047 CNRS / IPGP	2005
Institut de Physique du Globe de Paris, équipe Physico-chimie des fluides géologiques	UMR CNRS / IPGP	2007
Institut de Recherche sur la Catalyse	UPR 5401 CNRS, Villeurbanne	2005
Lab. de Chimie de l'E.N.S. Lyon	UMR 5182 CNRS / École Normale Supérieure de Lyon	2005
Service de Physique des Matériaux et Microstructures	CEA, Grenoble	2004
Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible	CEA, Cadarache	2005
Unité «Climat, Sol et Environnement»	INRA, Avignon	2006
Lab. Contrôle Non Destructif par Rayonnements Ionisants de l'Institut National des Sciences Appliquées	INSA, Lyon	2006
Equipe Agro-Environnement-Ecotoxicologie de l'École Nationale Supérieure Agronomique	ENSA Toulouse	2006
Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement	CIRAD, Saint-Denis de la Réunion	2007
Lab. de Géologie de l'E.N.S. Paris	UMR 8338 CNRS / École Normale Supérieure de Paris	2007
Lab. de Physique et de Spectroscopie Electronique	UMR 7014 CNRS / Univ. de Mulhouse	2007
Lab. de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement	UMR 5183 CNRS / Univ. Joseph Fourier, Grenoble	2007
Lab. des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires	UMR 8110 CNRS / Univ. des Sciences et Technologies de Lille	2007
Centre de Recherche sur la Matière Divisée	UMR 6619 CNRS / Univ. d'Orléans	2007

Table 1 : laboratoires ayant participé aux précédentes actions de formation

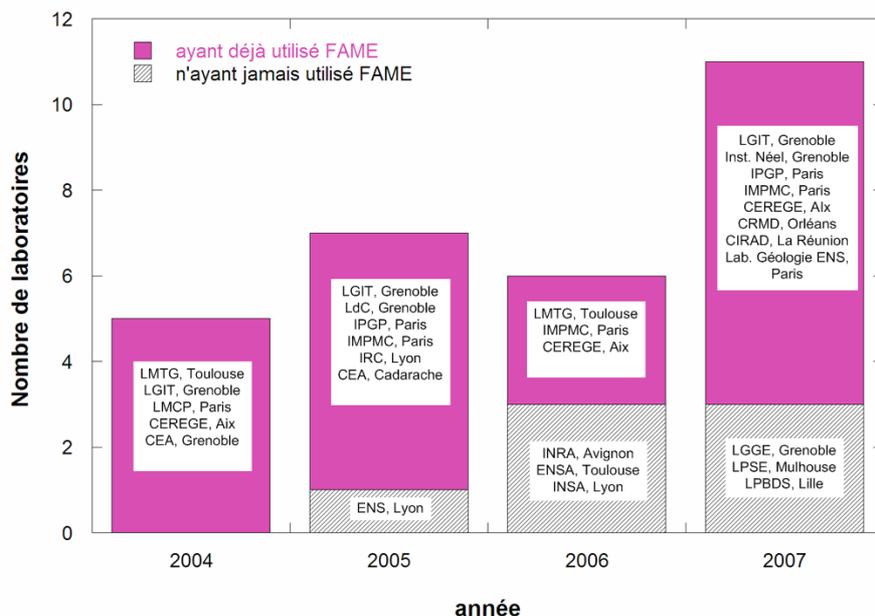


Figure 1: évolution du nombre de laboratoire participant à la formation FAME+

5.2 Evolution de la formation

L'évolution du profil des stagiaires nous a conduits à compléter, modifier et faire évoluer les modules de la formation au fur et à mesure. En effet, par rapport aux stagiaires "experts" du début, les nombreux stagiaires "débutants" qui participent maintenant à la formation ont besoin de certains rappels (analyse EXAFS). Certains modules doivent être plus abordables, sans pour autant niveler par le bas le contenu, bien au contraire. Nous avons également fait le choix de proposer deux niveaux pour certains travaux pratiques. Enfin, nous avons volontairement choisi d'aborder des nouvelles techniques d'analyse (XANES, ondelettes), qui bien que légèrement ardues tendent à se développer, se "démocratiser", et peuvent présenter des intérêts pour les chercheurs des sciences de l'univers. Schématiquement, les principales évolutions portant sur l'analyse des données sont ainsi les suivantes:

- calculs de structure de seuil XANES (programme FDMNES développé par Yves Joly de l'Institut Néel, de Grenoble, depuis 2005),
- analyse des données, calculs EXAFS (programmes Athena et Artemis, programmes "standards" les plus utilisés dans les différents synchrotrons, depuis 2006),
- analyse des données par la méthode des ondelettes (programme développé par Manuel Muñoz, du Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, depuis 2007).

En mai 2007, les stagiaires ont eu la possibilité de présenter leurs sujets de recherche, leurs intérêts pour la formation et plus généralement pour la Spectroscopie d'Absorption X. Tous ont apprécié ce moment qui a grandement favorisé les échanges. Les discussions durant le bilan de fin de stage ont porté à la fois sur le contenu de la formation (et nous en avons tenu compte) et sur des remarques plus générales concernant l'usage que l'on peut faire de l'instrument (mise en commun de spectres de référence par exemple). Ces deux points montrent que la formation est un bon lieu d'échange et un outil fédérateur de la communauté des utilisateurs.

5.3 Poursuite de la formation

Pour continuer dans cette voie d'avoir un lieu et un moment de rencontres et d'échanges entre les utilisateurs de la ligne, notre projet serait de programmer la formation proposée pour 2008 juste après une journée dédiée aux utilisateurs: présentation scientifiques de faits marquants (highlights), présentation techniques des principales améliorations apportées à

l'instrument ou des projets de développement... Les stagiaires qui le souhaitent pourraient ainsi échanger encore plus sur leurs sujets de recherche par exemple, autours de poster par exemple. Un planning prévisionnel est donné figure 2.

	jour 0	jour 1	jour 2		jour 3		jour 4		
8h30-9h00	Journée des utilisateurs de la ligne - présentations scientifiques (utilisateurs) - présentations techniques (équipe de la ligne)	Début de la formation	Sécurité		Réglage de la ligne	Calculs XANES 	Analyse EXAFS 	Réglage de la ligne	
9h00-10h00			Introd. au pilotage de la ligne						
10h00-10h30		Accueil	Pause		Pause		Pause		
10h30-11h30		Théorie de l'EXAFS	Réglage de la ligne	Analyse EXAFS 	Réglage de la ligne	Calculs XANES 	Analyse EXAFS 	Réglage de la ligne	
11h30-12h00		Introduction au TD XANES							
12h00-14h00		-	Déjeuner		Déjeuner		Déjeuner		
14h00-15h00		-	Généralités sur l'optique	Calculs XANES 	Réglage de la ligne	Réglage de la ligne	Analyse EXAFS 	EXAFS: théorie des « ondelettes » 	
15h00-15h30		Système de détection	Pause					Evaluation	
15h30-16h00			Pause		Temps libre		Fin de la formation		
16h00-16h30			Calculs XANES 	Réglage de la ligne					
16h30-17h00									
17h00-17h30		Présentation des stagiaires							
17h30-18h00									

Figure 2 : planning prévisionnel pour 2008

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

Depuis janvier 2007, Deux points sont à noter concernant le personnel impliqué sur FAME. Denis Testemale a pris ses fonctions au 1er mars 2007 en tant que chargé de recherche CNRS à l'Institut Néel. Son activité porte pour la partie recherche sur l'étude des fluides hydrothermaux, synthétiques (études *in situ* en autoclave HP/HT) (50%) et comporte également une partie accueil des utilisateurs sur la ligne (50%).

La position "post-doctorale" CEA-Grenoble sur la ligne est toujours vacante en 2007 mais devrait être pourvue début 2008. Le recrutement est actuellement en cours. Le sujet du poste porte sur le développement du spectromètre "cristaux analyseurs" et des techniques associées.

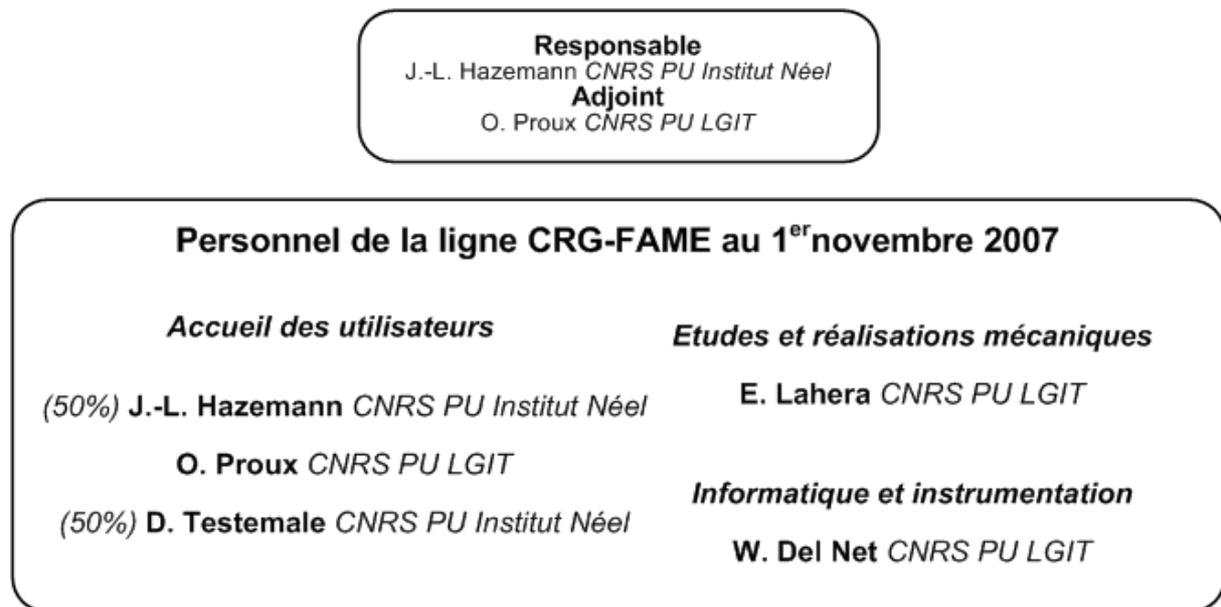


Figure 1: Organigramme de la ligne FAME pour l'année 2007

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 une 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 départements MPPU, EDD ou Chimie.**

8. Publications et communications

8.1 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 (tab. 1) et c) le nombre de citations des principaux articles par année (tab. 2).

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 70 articles pour la période 2002-2007 sont dans des revues avec un facteur d'impact supérieur à 3.

b) Les thématiques de recherche principales de la ligne sont bien illustrées par le grand nombre d'articles publiés dans des revues parmi les mieux placés dans leur domaine : *Geochimica et Cosmochimica Acta* (3/59), *Environmental Science & Technology* (4/144), *Physical Review B* (10/58), *Journal of Chemical Physics* (3/31)...

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

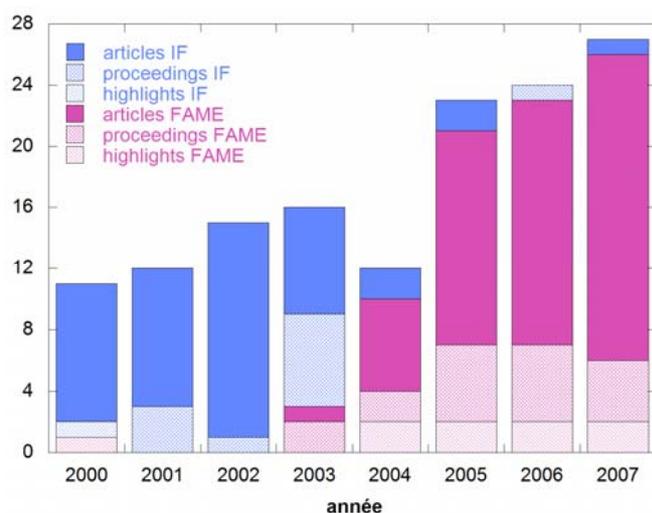


Figure 1 : Nombres d'articles, d'actes de colloques et de highlights portant sur des expériences effectuées sur l'expérience EXAFS, sur IF et sur FAME (ouverture de la ligne en septembre 2002).

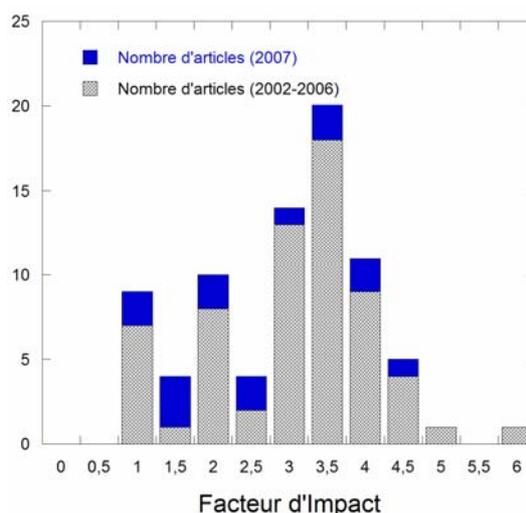


Figure 2 : Répartition du nombre d'articles et proceedings en fonction du facteur d'impact des journaux.

Nombre d'articles	Journal	Facteur d'Impact	Domaine	Rang
20 (5)	<i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>	3.751	Géochimie et Géophysique	3/59
8 (1)	<i>Environmental Science & Technology</i>	4.040	Sciences de l'Environnement	4/144
8 (1)	<i>Physical Review B</i>	3.107	Physique (matière condensée)	10/58
3	<i>Biophysical Journal</i>	4.757	Biophysique	8/66
3	<i>Journal of Chemical Physics</i>	3.166	Physique atomique, moléculaire et chimique	3/31
3 (1)	<i>Electrochimica Acta</i>	2.955	Electrochimie	4/22

2 (1)	<i>J. of Physical Chemistry B</i>	4.115	Chimie Physique	17/108
2	<i>Journal of Physics: Condensed Matter</i>	2.038	Physique (matière condensée)	15/58
1	<i>Plant Physiology</i>	6.125	Sciences des plantes	7/147
1	<i>Chemistry of Materials</i>	5.104	Chimie Physique	12/108
2 (1)	<i>Journal of Catalysis</i>	4.533	Chimie Physique	15/108
1	<i>Reviews in Mineralogy and Geochemistry</i>	3.472	Géochimie et Géophysique	4/59
1	<i>Applied Physics Letters</i>	3.977	Physique Appliquée	6/84
1	<i>Biochemistry</i>	3.633	Biochimie & Biologie moléculaire	79/262
1	<i>Applied Environmental Microbiology</i>	3.532	Microbiologie	20/88
1	<i>Journal of Materials Chemistry</i>	4.287	Chimie Physique	16/108
1	<i>Chemical Research in Toxicology</i>	3.162	Toxicologie	9/76
1	<i>Biochimica et Biophysica Acta - Proteins & Proteomics</i>	3.311	Biochimie & Biologie moléculaire	93/262
1 (1)	<i>Applied Catalysis A: General</i>	2.630	Sciences de l'Environnement	16/144
1	<i>Sensors and Actuators B: Chemical</i>	2.331	Electrochimie	8/22
1	<i>J. of Synchrotron Radiation</i>	2.377	Physique Appliquée	11/84
1	<i>Europhysics Letters</i>	2.229	Physique	14/68

Table 1 : Périodiques dans lesquels les articles sont parus (2002 - 2007), classés en fonction 1) du nombre d'articles et 2) du facteur d'impact (liste arrêtée à Europhysics Letters). Pour chaque journal, le domaine scientifique ainsi que le classement dans ce domaine sont indiqués selon la classification d'Isi Web of Knowledge. Les facteurs d'impact sont issus du Journal Citation Reports de 2006.

année	article	citations
2002	Glasson C. <i>et al.</i> , <i>J. Catal.</i> 212 (2002) 76-85	16
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 1549-1567	43
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	52
	Manceau A., Marcus M., Tamura N., <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	44
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	53
	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	9
	Tournassat C. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 36 (2002) 493-500	38
2003	Della Longa S. <i>et al.</i> , <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	6
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 37 (2003) 75-80	41
	Martin P. <i>et al.</i> , <i>J. Nucl. Mater.</i> 312 (1) (2003) 103-110	6
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	22
2004	Giraud R. <i>et al.</i> , <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	24
	Hori Y. <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84 (2004) 206-208	18
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	23
	Marcus M. A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	15
2005	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Environ. Sci. Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	18
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 1173-1198	9
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 4007-4034	13
	Panfili F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284	12
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973	14
2006	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Applied Environmental Microbiology</i> 71 (2005) 2331-2337	9
	Guiné V. <i>et al.</i> , <i>Environmental, Science and Technology</i> 40 (2006) 1806-1813	7
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Journal of Synchrotron Radiation</i> 13 (2006) 59-68	8

Table 2 : Nombre de citations (au 18/10/2007) des principaux articles, par année

8.2 Highlights

- 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

8.3 Articles

- 2007-1** Babanov Yu. A., Kamensky I. Yu., Hazemann J.-L., Calzavara Y. and Raoux D., "Partial pair correlation functions for multicomponent systems by EXAFS: A new approach", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **575** (2007) 155-158
- 2007-2** Bodeï 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
- 2007-3** 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
- 2007-4** 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
- 2007-5** 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
- 2007-6** 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* (2007), sous presse
- 2007-7** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., Hazemann J.-L., "Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in MgAl_2O_4 ", *Physical Review B* **76** (2007) 054105
- 2007-8** Maillard F., Peyrelade E., Soldo-Olivier Y., Chatenet M., Chaînet E. and Faure R., "Is carbon-supported Pt-WOx composite a CO-tolerant material?", *Electrochimica Acta* **52** (2007) 1958-1967
- 2007-9** 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
- 2007-10** 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
- 2007-11** 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*, (2007) sous presse
- 2007-12** 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
- 2007-13** 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
- 2007-14** 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
- 2007-15** Pasternak S., Perrin F., Ciatto G., Palancher H. and Steinmann R., "Rotating sample holder at low temperature", *Review of Scientific Instrument* **78** (2007) 075110

- 2007-16** Pessayre S., Ch. Geantet, R. Bacaud, M. Vrinat, T. S. N'Guyen, Y. Soldo, J.-L. Hazemann, M. Breyse, "Pt doped hydrotreating catalysts for deep hydrodesulfurization of diesel fuels", *Industrial & Engineering Chemical Research* **46** (2007) 3877-3883
- 2007-17** 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
- 2007-18** 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
- 2007-19** 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* (2007), sous presse
- 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

8.4 Actes de colloques

- 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

8.5 Communications orales

- 2007-1** Cauzid, J., Bleuet, P., Martinez-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** Guiné V., Spadini L., Causse B., Gury J., Sarret G., Delolme C., Heyraud A., Geremia R., Martins J. M. F., "A combined titration, structure and metal reactivity study to evaluate Cd and Zn location in bacterial cells and model biopolymers", *233rd ACS Meeting*, Chicago, USA (25-29 Mars 2007)
- 2007-4** 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**)
- 2007-5** Hazemann J.-L., Da Silva C., Proux O., James-Smith J., Testemale D., "New Insight on Supercritical 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**)

- 2007-6** Huguet S., Bert V., Laboudigue A., Isaure MP., Sarret G., "Cd localization and speciation in a contaminated sediment and in the Zn, Cd hyperaccumulating plant *Arabidopsis halleri*", *9th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (ICOBTE)*, Beijing, China (15-19 Juillet 2007)
- 2007-7** 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)
- 2007-8** 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)
- 2007-9** 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)
- 2007-10** 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)
- 2007-11** 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)
- 2007-12** 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**)
- 2007-13** 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**)
- 2007-14** 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)
- 2007-15** 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)
- 2007-16** 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)
- 2007-17** Proux O. et Hazemann J.-L., "Spectroscopies haute résolution en Sciences de la Terre", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Janvier 2007)
- 2007-18** 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)
- 2007-19** 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)
- 2007-20** 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)

8.6 Posters

- 2007-1** Auffan M., Rose J., Labile J., Masion A., Thill A., Spalla O., Chanéac C., Jolivet J-P., Orsiere 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., Labile J., Masion A., Thill A., Orsiere 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** 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 Aurich quartz veins", *17th Annual Goldschmidt Conference*, Cologne, Allemagne, (19-24 août 2007), *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** issue 15 (2007) A152 (abstract)
- 2007-5** 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)
- 2007-6** Huguet S., Bert V., Laboudigue A., Isaure, MP, Proux O., Flank A.M., Sarret G., "Cadmium localization and speciation in a contaminated dredged sediment", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (18-19 Janvier 2007)
- 2007-7** Huguet S., Lacherez A., Laboudigue A., Sarret G., Bert V., "Phytoextraction and hyperaccumulating plant: Is it possible? ", *COST 859 Workshop*, Vilnius, Lithuania (30 Mai - 1er Juin 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 2006)
- 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 (18-19 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., "Na_xCoO₂ yH₂O probed by inelastic x-ray scattering", *2nd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (18-19 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** 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)
- 2007-17** 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)
- 2007-18** 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
- 2007-19** 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)

8.7 Séminaires

- 2007-1** Hazemann J.-L., Proux O., "High Energy resolution spectroscopy on an X-ray Absorption beamline", *Laboratoire de Métallurgie Physique*, Poitiers (9 novembre 2006), *Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés*, Paris (26 mars 2007), *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement*, Aix en Provence (30 mai 2007), *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques*, Nancy (6 juin 2007)
- 2007-2** Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D. et Hazemann J.-L., "Spectroscopie d'Absorption X en Sciences de la Terre sur la ligne CRG-FAME", *Laboratoire Pierre Süe*, CEA-Saclay, Saclay (25 Septembre 2007),

8.8 Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 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)
- 2007-2** Avoscan Laure, "Etude 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** Llorens Isabelle, "Etude de la coprécipitation des éléments ; Tc, Se et Am avec les phases d'accueils FeCO_3 , Fe_3O_4 , FeSiO_3 ", *Thèse de l'Université Paris Sud* (2007)
- 2007-6** 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)
- 2007-7** Picard Aude, "Métabolisme microbien sous pression hydrostatique: Approche expérimentale in situ", *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* (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)