

# Spéciation des éléments légers par spectroscopie d'absorption des rayons X tendres

Delphine Vantelon



- La spectroscopie d'absorption X, XAS
- La combinaison  $\mu$ XRF- $\mu$ XAS
- Le domaine des rayons X tendres :  
la ligne de lumière LUCIA à SOLEIL
- Quelques exemples d'études de verres



# Principe de la spectroscopie d'absorption X

- **XANES :**

X-ray Absorption Near Edge Structure

→ Structure électronique

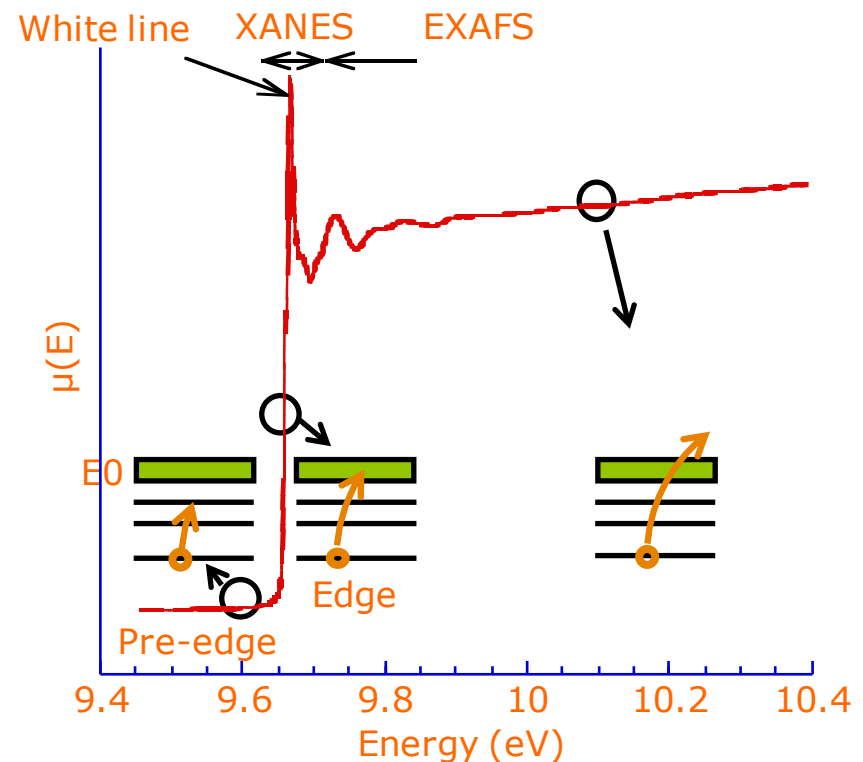
- Position du seuil :  
degré d'oxydation
- Forme du préseuil :  
Peuplement électronique des orbitales  
Symétrie de l'environnement

- **EXAFS :**

Extended X-ray Absorption Fine Structure

→ Environnement atomique

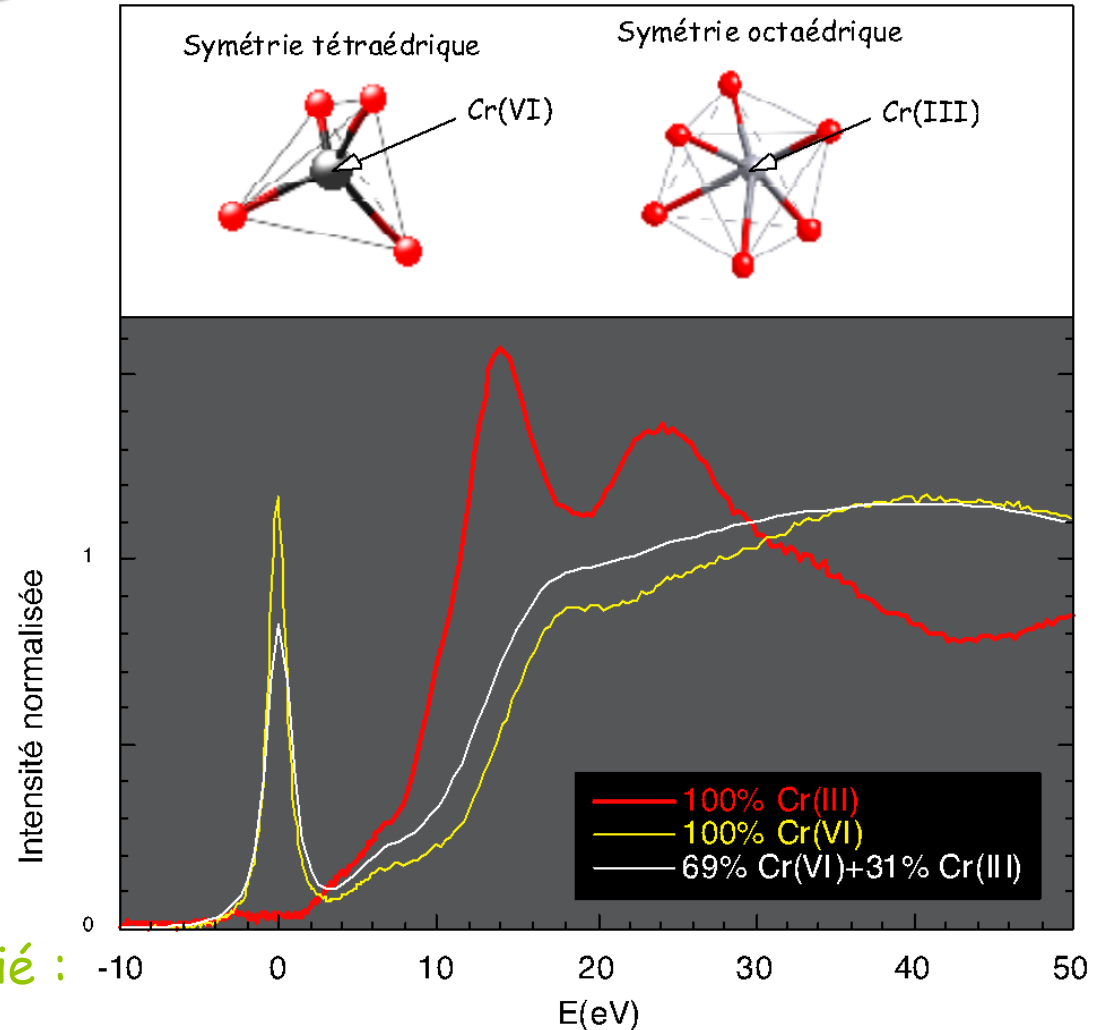
- Oscillations  
Nature, distance et nombre des  
atomes voisins



# Effet du remplissage de la couche 3d : exemple du chrome

Spectre XANES au seuil K du Cr d'un échantillon de ciment dopé au chrome comparé à deux références  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) et  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ).

Le spectre d'absorption des rayons X présente un "pré-pic" intense caractéristique dans le cas du chrome VI.



Informations sur l'élément étudié :

- État de valence
- Configuration électronique
- Peut aussi renseigner sur l'environnement structural à courte distance

# Principe de la spectroscopie d'absorption X

- **XANES :**

X-ray Absorption Near Edge Structure

→ Structure électronique

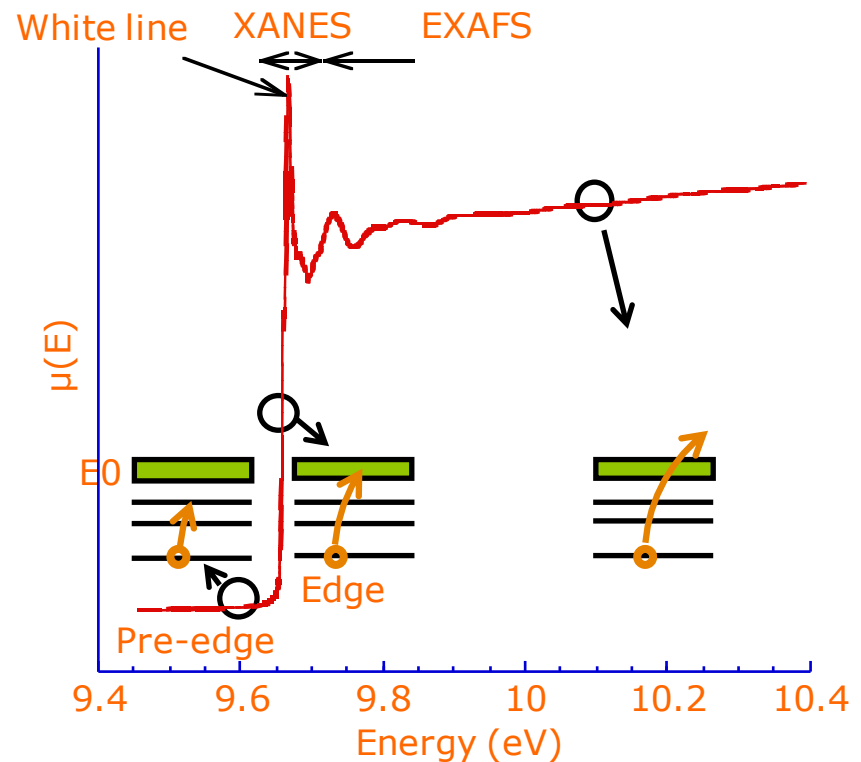
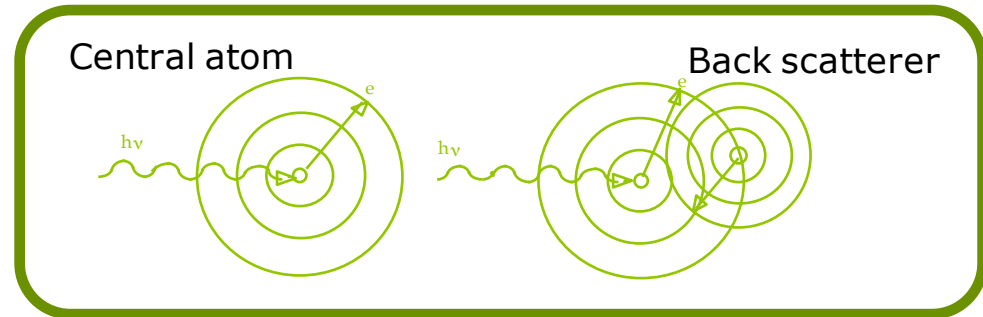
- Position du seuil :  
degré d'oxydation
- Forme du préseuil :  
Peuplement électronique des orbitales  
Symétrie de l'environnement

- **EXAFS :**

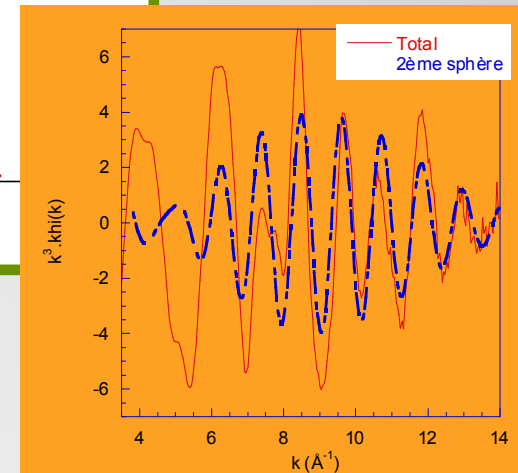
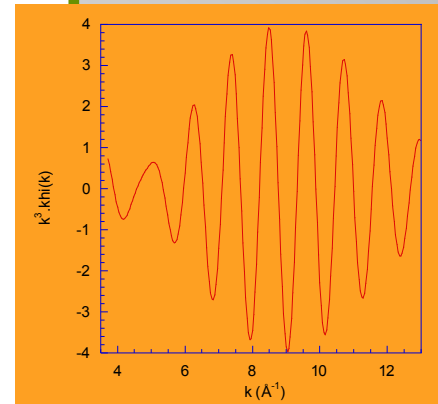
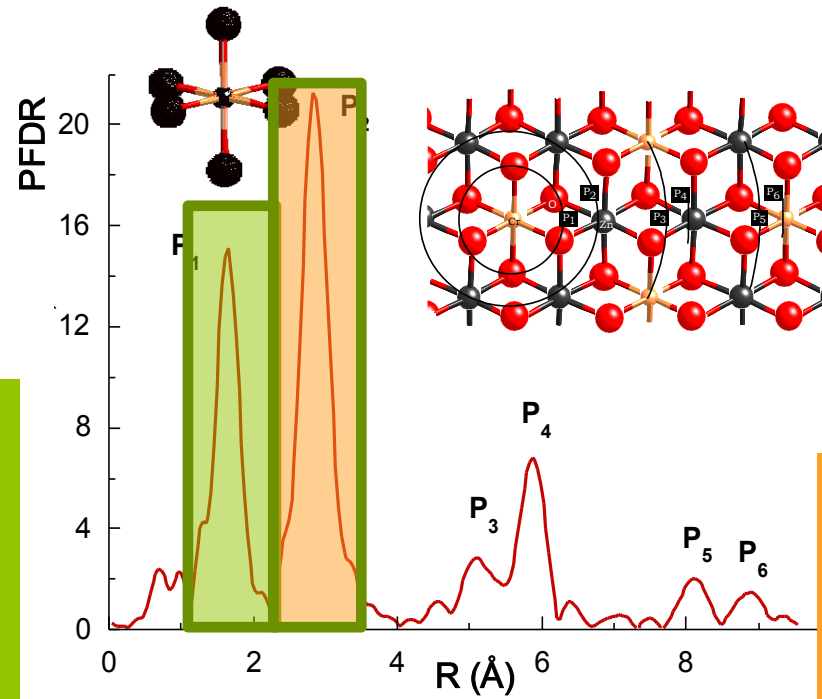
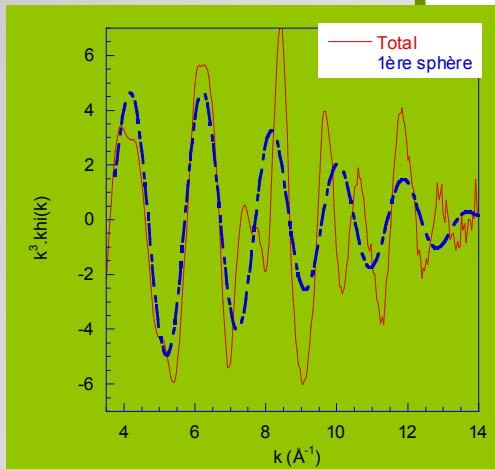
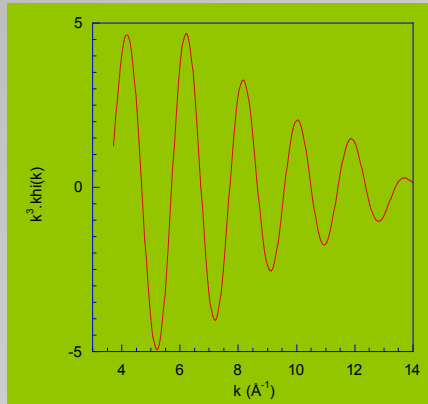
Extended X-ray Absorption Fine Structure

→ Environnement atomique

- Oscillations  
Nature, distance et nombre des  
atomes voisins



# Passage en espace R (distances interatomiques) par TF « Pseudo » fonction de distribution radiale



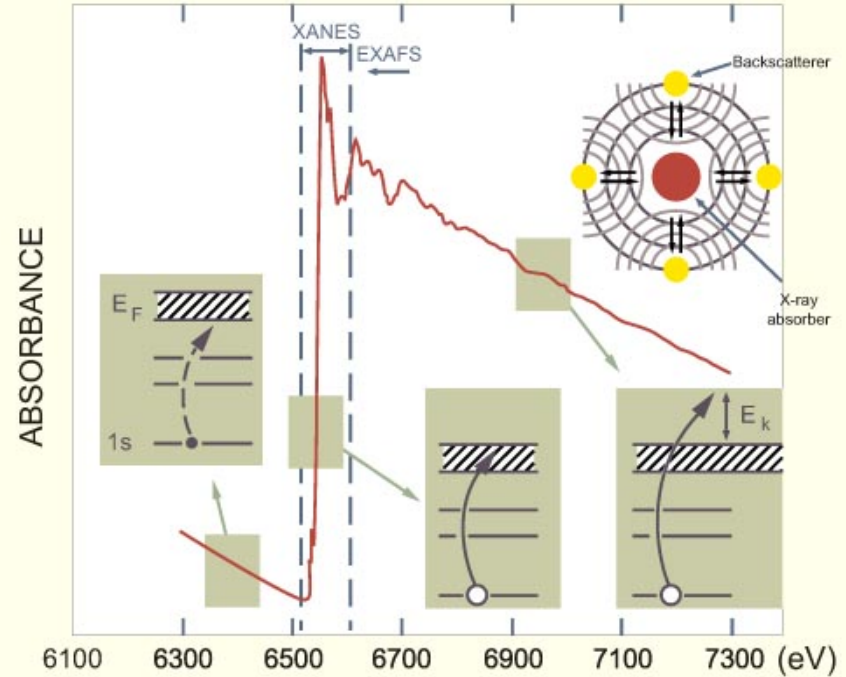
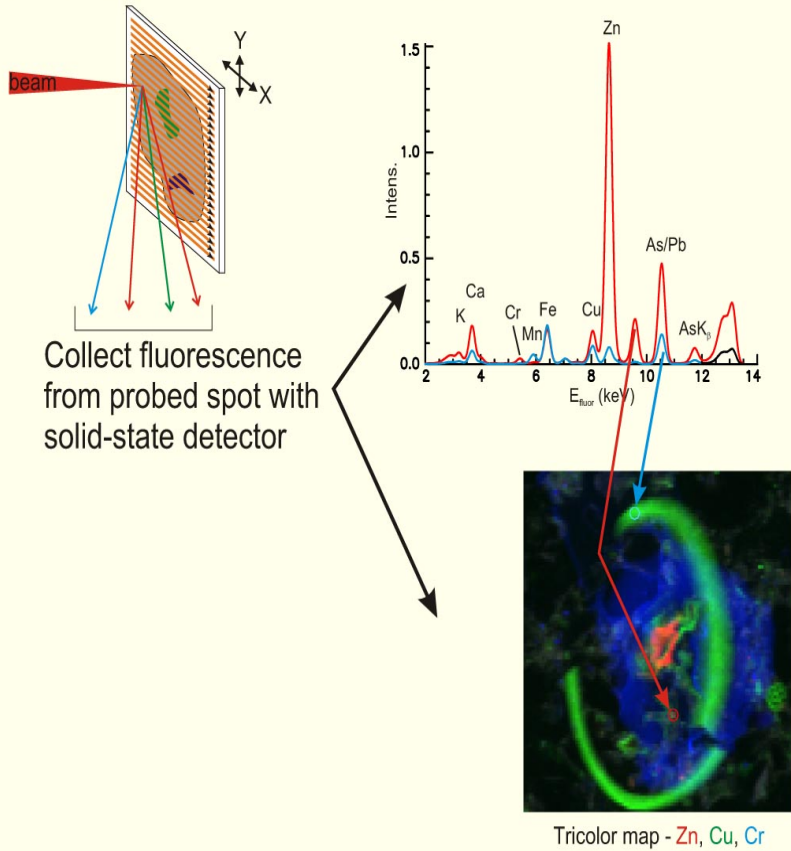
Analyse des données :  
Comparaison références / Modélisation

Cette technique est particulièrement intéressante puisqu'elle ne nécessite pas d'organisation cristallographique. Applications aux matériaux désordonnés (verres)

## Analyse des données EXAFS

# Cartographie de micro-fluorescence X et micro-absorption X

Scan sample under beam, record X-ray fluorescence as function of position.



Distances interatomiques  
 Nombre et type de voisins  
 État chimique

Localisation des éléments,  
 association

Informations structurales et électroniques concernant un élément donné, pour un échantillon hétérogène (résolution spatiale à l'échelle du spot de photons)

## Combinaison $\mu$ -XRF + $\mu$ -XAS

- Deux intérêts majeurs :
    - Pas de conditionnement particulier de l'échantillon  
(Peut être mis en œuvre sur des matrices brutes non perturbées)
    - Analyse non destructive
  - Sensible à l'ensemble des espèces chimiques présentes
  - Seuil de détection (XANES 10aine ppm ; EXAFS 100aine ppm)
  - Application aux systèmes naturels qui sont le plus souvent désordonnés, hétérogènes à différentes échelles et contiennent différents éléments chimiques
  - Echantillon hétérogène
    - XRF: Cartographie : composition, association d'éléments
    - XAS: Pour un élément donné : information structurale et électronique
    - XRF + XAS: Pour un élément donné : cartographie spéciation chimique en fonction position  
Variabilité spatial des espèces, associations de phases
- Cartographie et détermination micro-structurale  
(résolution spatiale à l'échelle de la taille du faisceau)



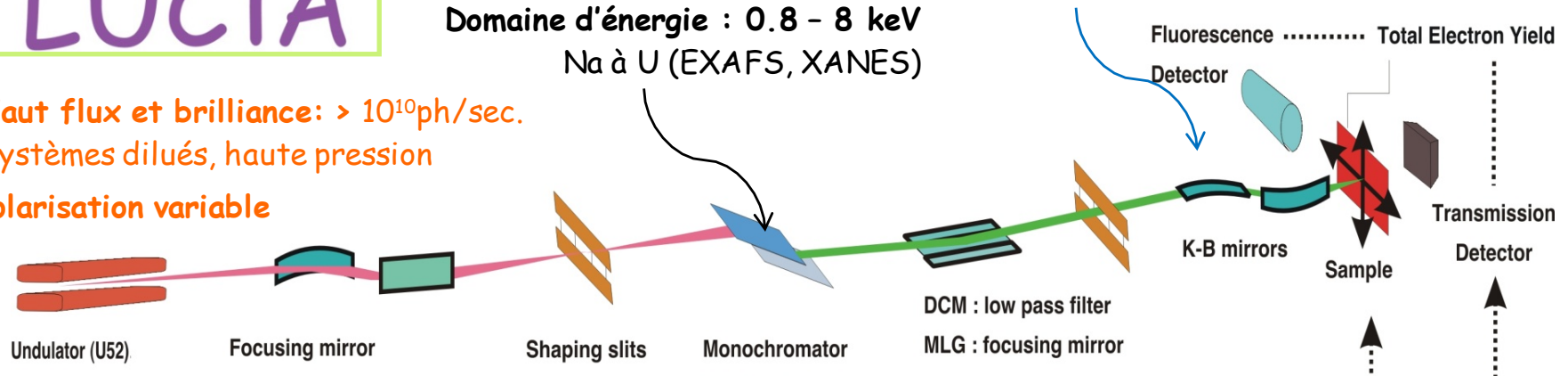


Taille du faisceau variable (focalisation achromatique):  
~1.5 x 1.5 mm<sup>2</sup> : Echantillons homogènes  
~2.5 x 2.5 μm<sup>2</sup> : spéciation locale (XAS), cartographie (XRF)

Domaine d'énergie : 0.8 - 8 keV  
Na à U (EXAFS, XANES)

Haut flux et brillance: > 10<sup>10</sup>ph/sec.  
Systèmes dilués, haute pression

Polarisation variable



Caractérisation des éléments trace avec une résolution spatiale micrométrique en combinant μ-XRF et μ-XAS

# Les décors colorés des céramiques grecques de la période archaïque (Est de la Grèce, 6<sup>ème</sup> siècle av. J.C.)

## Les décors noirs.

F. Mirambet<sup>1</sup>, A. Bouquillon<sup>1</sup>, P. Lehuédé<sup>1</sup>, S. Reguer<sup>2</sup>, D. Vantelon<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France

<sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL

Caractérisation des décors  
(composition : éléments et phases)

Identification des phases à  
l'origine de la couleur

Comprendre les procédés de fabrication

Noir brillant = Verre + Hercynite  
Relation entre :  
la structure de l'hercynite  
le procédé de cuisson  
les minéraux d'origine  
la couleur du produit final

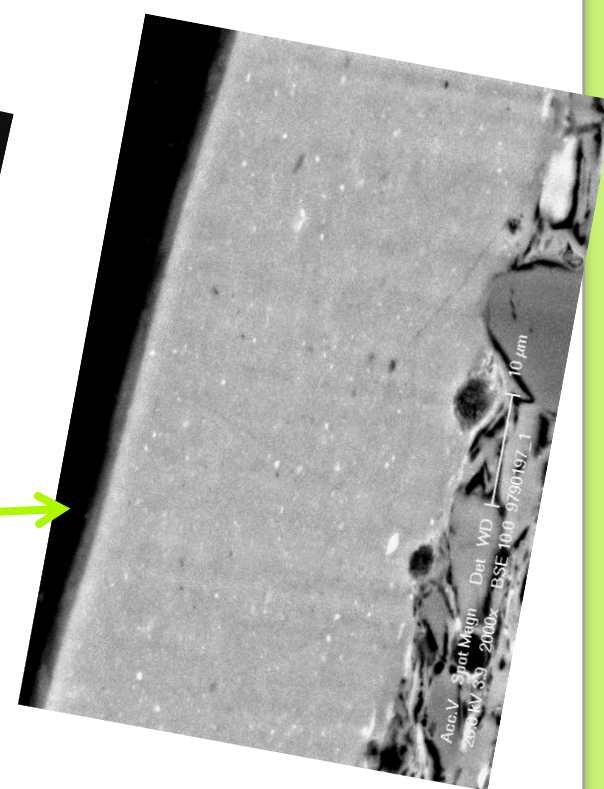
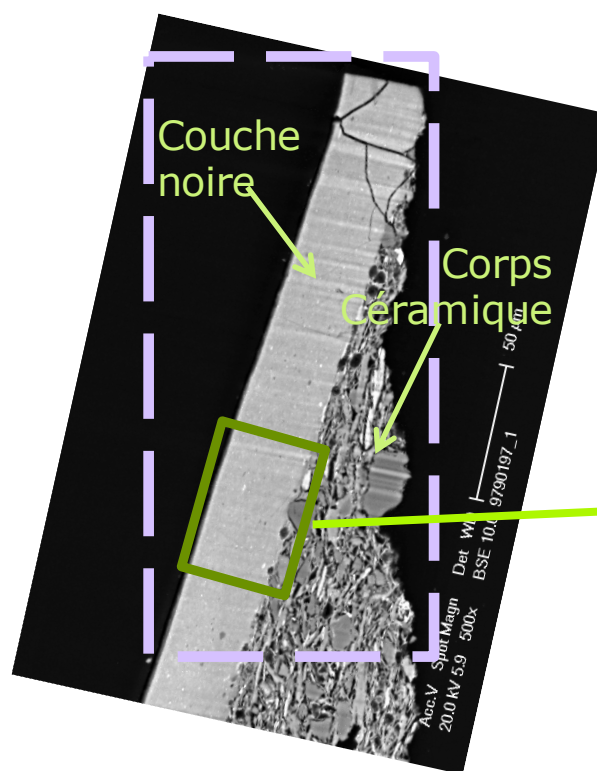
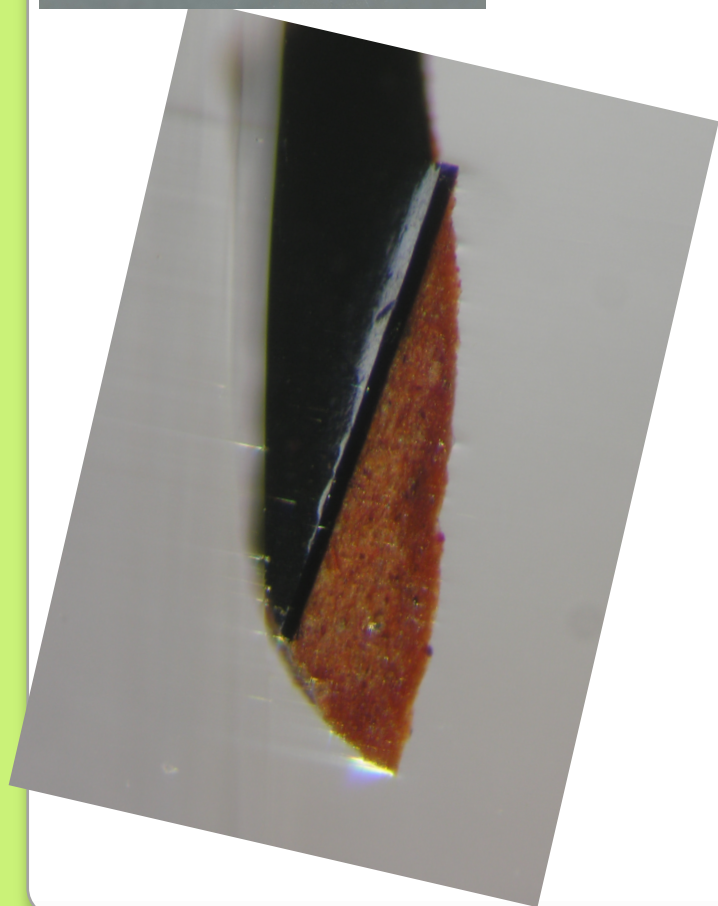
Peinture: argile riche en fer  $\xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Cycle de cuisson complet}}$  Décors polychromes





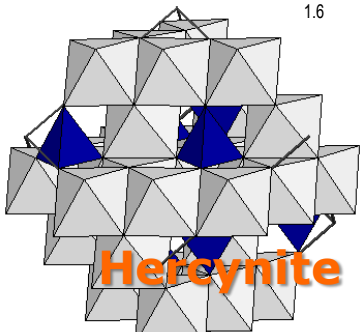
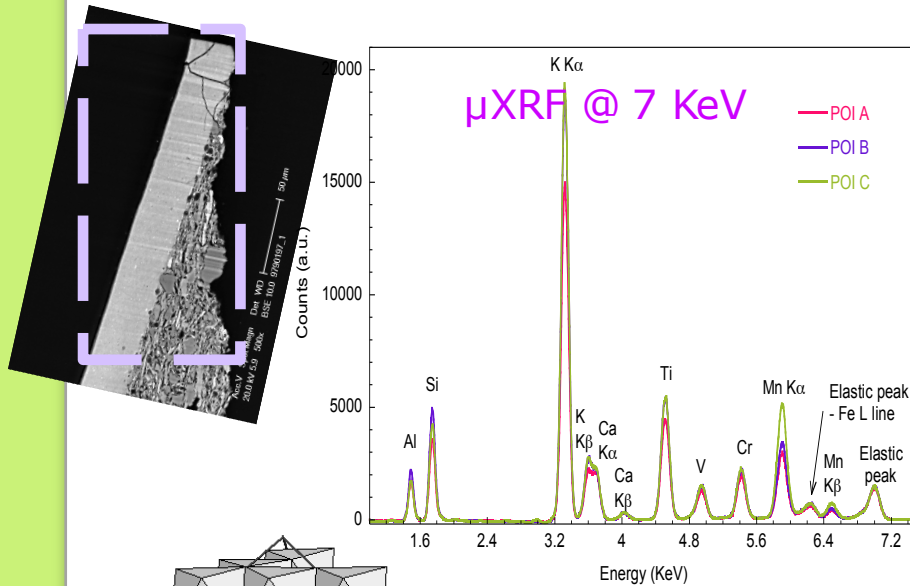


## Echantillonnage d'un fragment Etude MEB

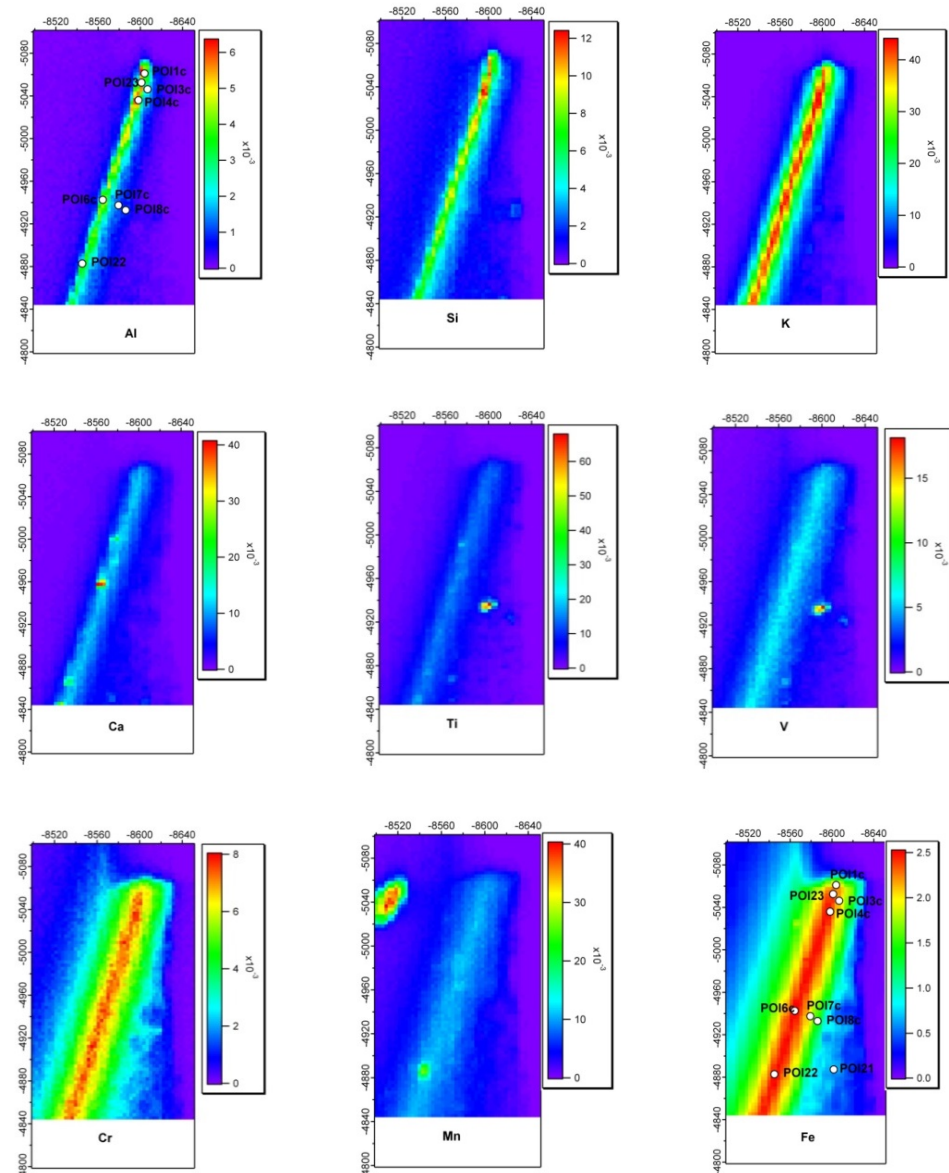
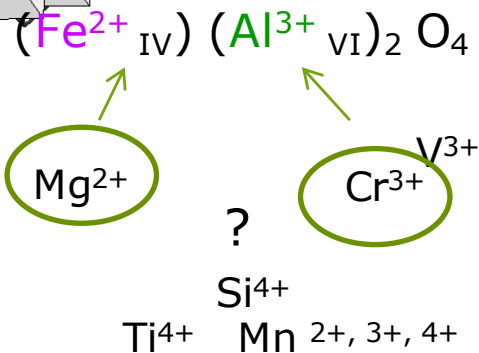


# Cartographie $\mu$ XRF à 7,2 KeV

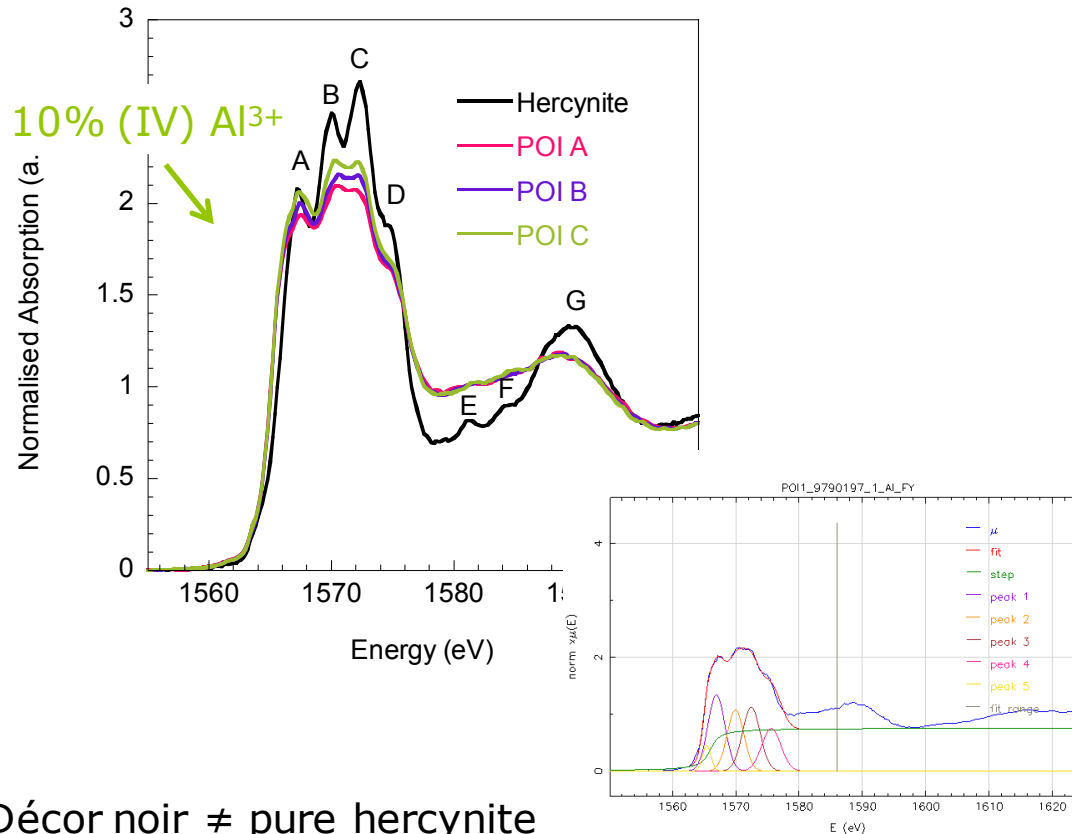
- Zone de 150 x 300  $\mu\text{m}^2$  ; pas = 3  $\mu\text{m}^2$
- Temps de comptage = 2 s
- POIs = localisation des spectres XAS



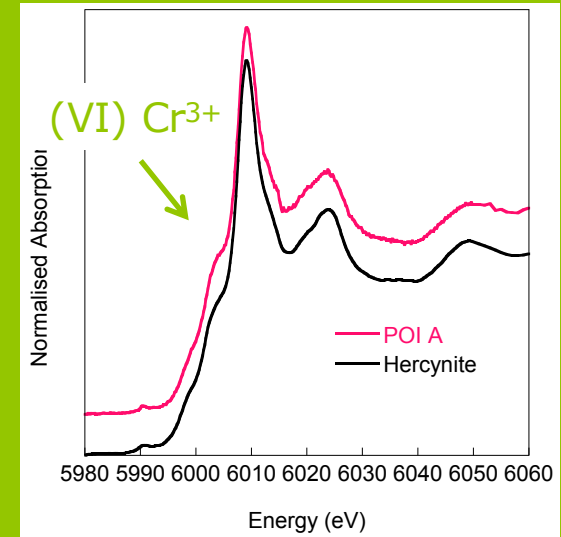
**Hercynite** = spinelle direct



# Al K-edge XANES



# Cr K-edge XANES



Cr<sup>3+</sup> en site octaédrique  
(idem chromite)  
En substitution de Al<sup>3+</sup>

Décor noir ≠ pure hercynite

Hercynite : Al<sup>3+</sup> en site octaédrique dans une structure spinelle

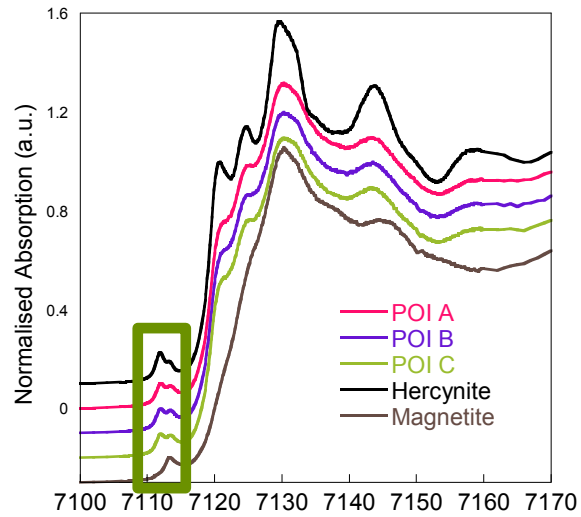
Décor noir : Décalage du seuil vers les basses énergies, oscillations amorties

Présence d'Al en site tétraédrique + Multiplicité des environnements

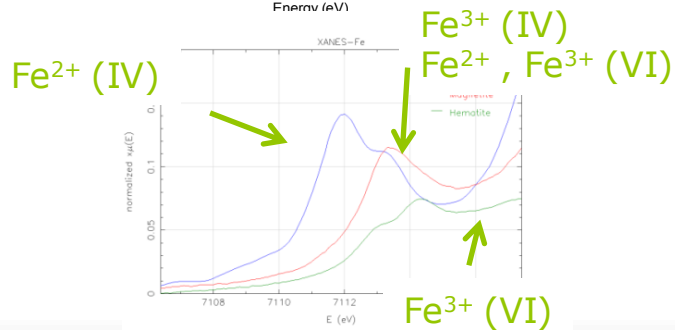
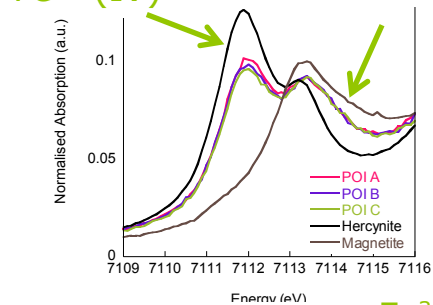
Reconstruction du seuil avec une arctangeante et 5 gaussiennes (pics A B C D + épaulement)

Le rapport Pic épaulement / pic A → environ 10-15 % d'Al tétraédrique.

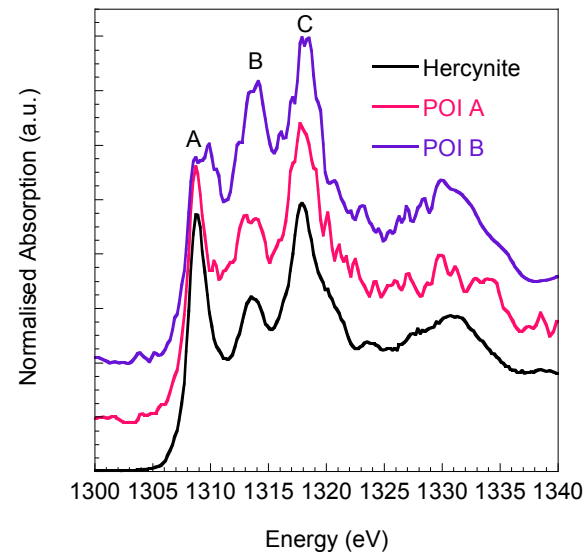
# Fe K-edge XANES



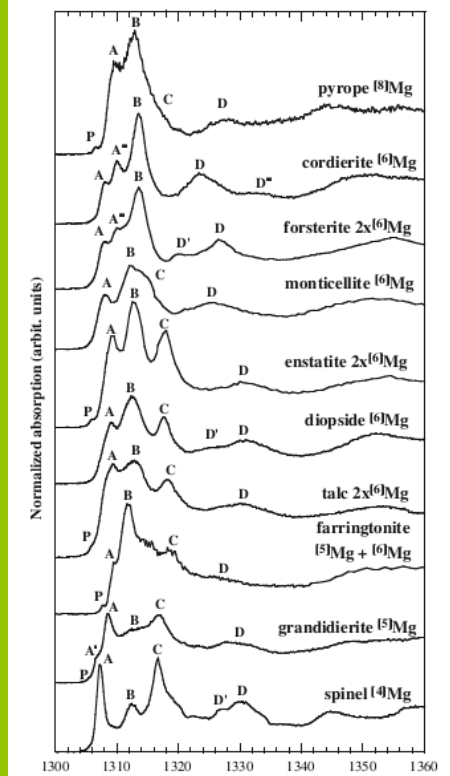
Energy  
 $Fe^{3+}$  (IV)  
 $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (VI)



# Mg K-edge XANES



MNHN :  $Mg^{2+}$  en site Td  
 en substitution de  $Fe^{2+}$   
 Décor noir :  $Mg^{2+}$  en site Td  
 majoritaire, présence de Mg Oh



Trcera et al. Phys Chem Minerals (2009)

Décor noir ≠ hercynite

Hercynite :  $Fe^{2+}$  en site tétraédrique dans une structure spinelle

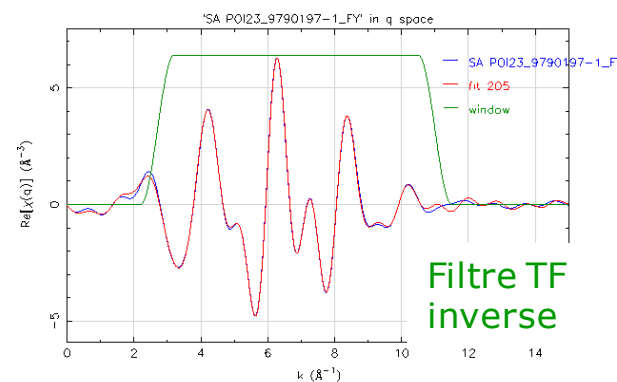
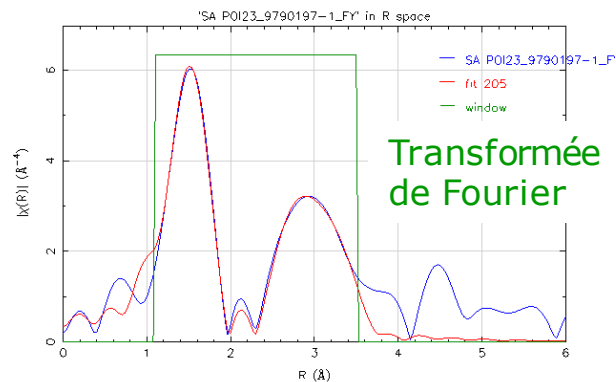
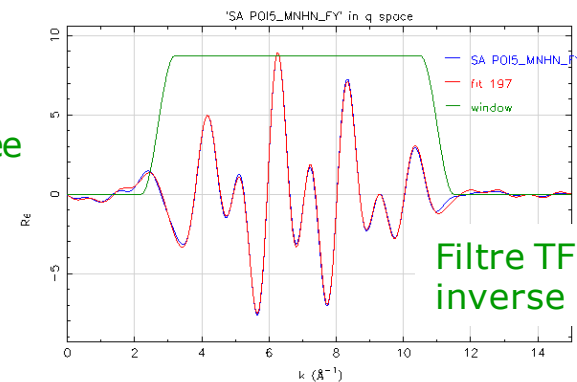
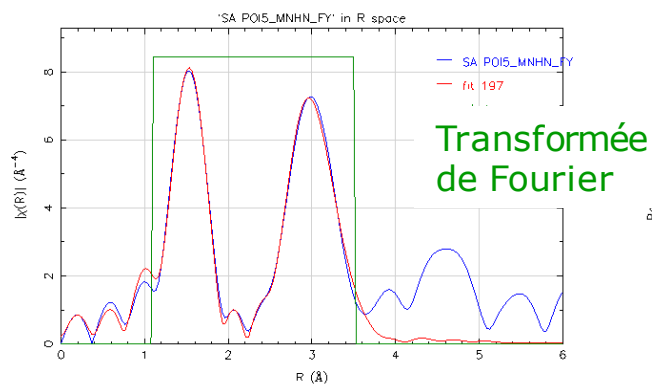
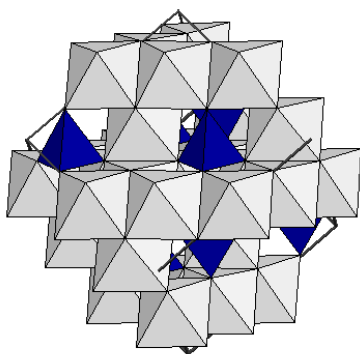
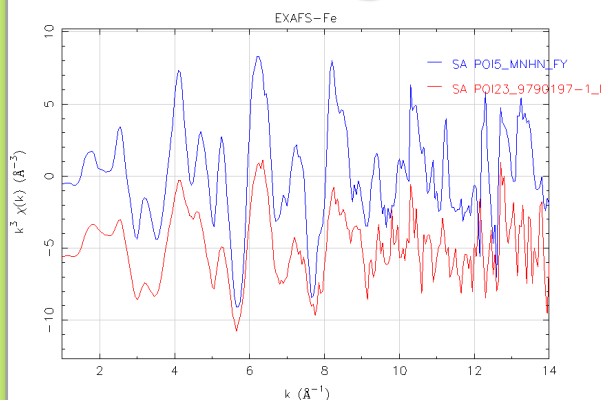
Décor noir : Décalage du seuil et du pré-seuil vers les hautes énergies, oscillations amorties

Présence de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en site tétraédrique et octaédrique

Combinaison linéaire du spectre XANES : 60% Hercynite + 30% Magnetite + 10% Hématite



# Fe K-edge EXAFS



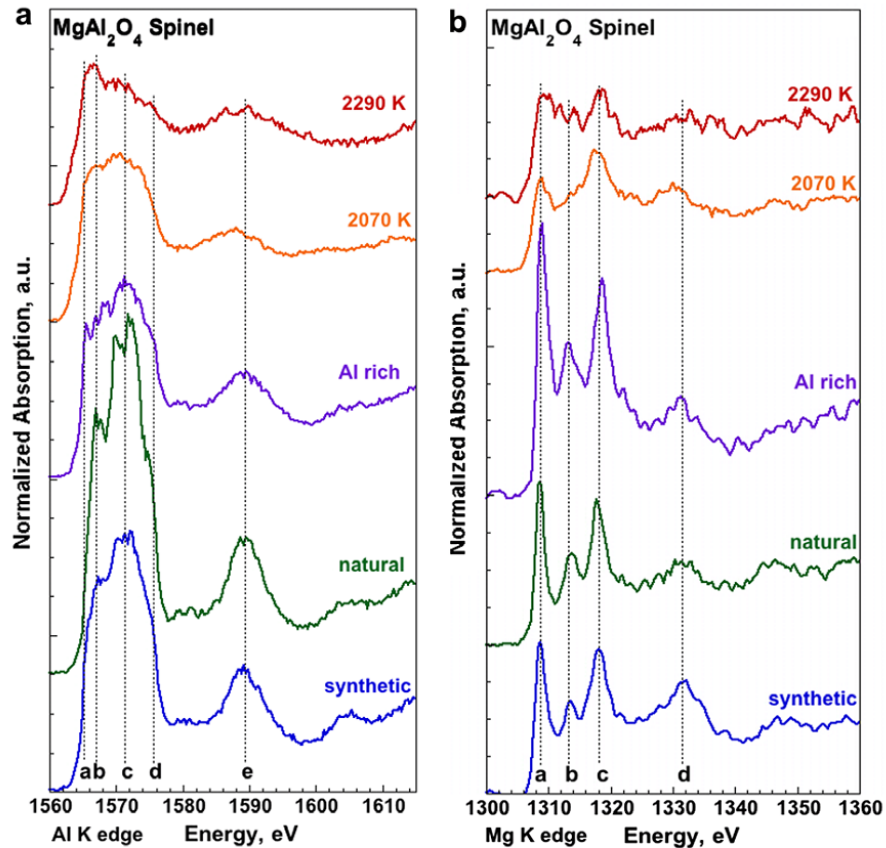
| O | R (Å) | $\sigma^2$ | Al | R (Å) | $\sigma^2$ | Fe | R (Å) | $\sigma^2$ |
|---|-------|------------|----|-------|------------|----|-------|------------|
| 4 | 1,97  | 0,003      | 12 | 3,32  | 0,004      | 4  | 3,59  | 0,004      |

| O   | R (Å) | $\sigma^2$ | Al | R (Å) | $\sigma^2$ | Fe  | R (Å) | $\sigma^2$ |
|-----|-------|------------|----|-------|------------|-----|-------|------------|
| 4,8 | 1,97  | 0,007      | 6  | 3,25  | 0,007      | 3,9 | 3,55  | 0,007      |

Hercynite:  
Distances et nombre de voisins  
expérience théorie similaires

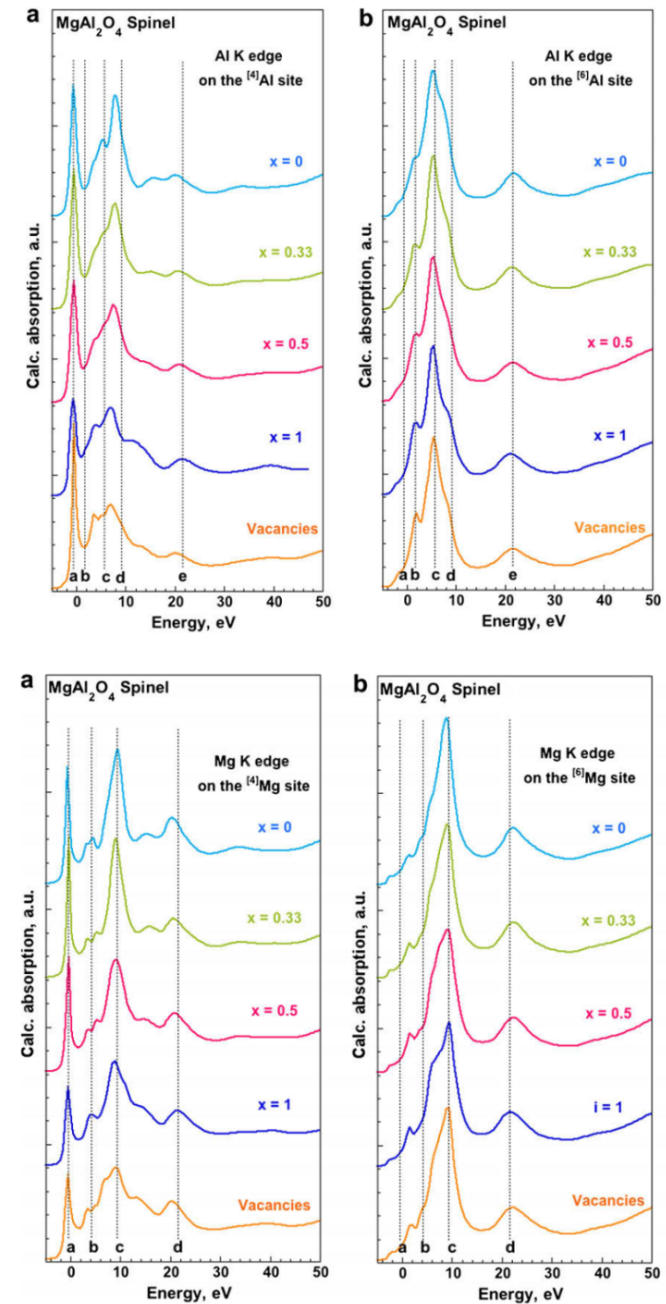
Décor noir: Plus de désordre  
+ de O : des Fe en Oh (40%)  
- de Al à distance + courte :  
→ des distances Oh - Oh avec  
substitution par Fe  
Fe à distance + courte :  
→ des distances Oh - Td

# Etude structurale de spinelles crystallins et fondus. Experience versus calculs



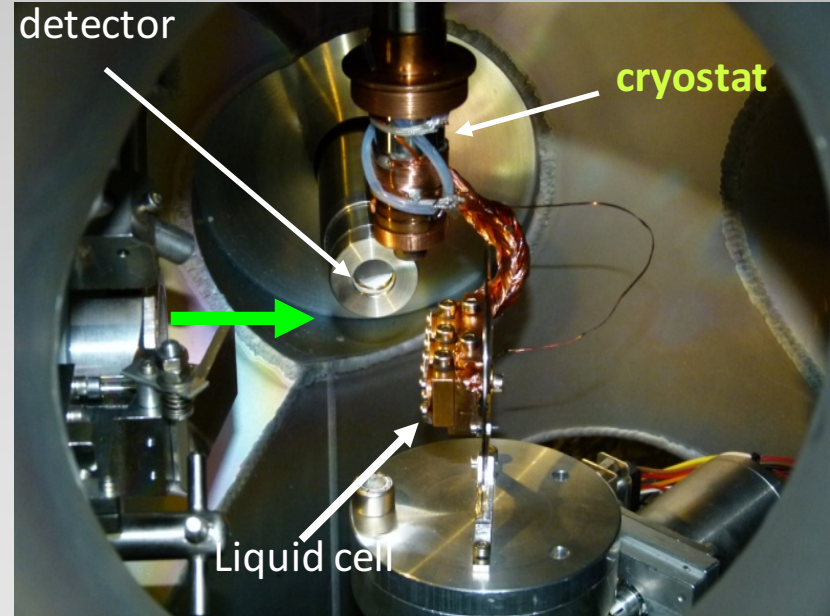
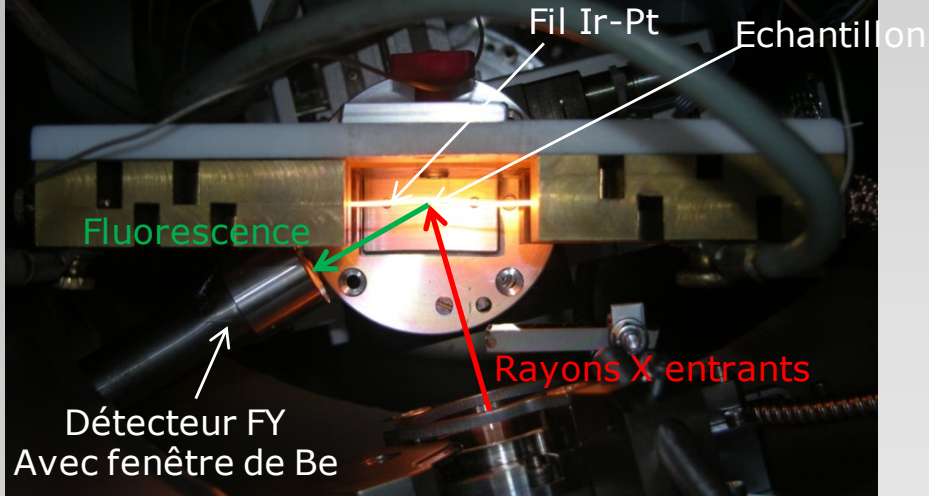
Spectres XANES Al et Mg de différents spinelles mesurés à T° ambiante et échantillon synthétique à haute T°

Comparaison de l'expérience avec des calculs FDMNES  
Taille des cluster – vacances – géométrie des sites  
→ A haute température : Al ↔ Mg

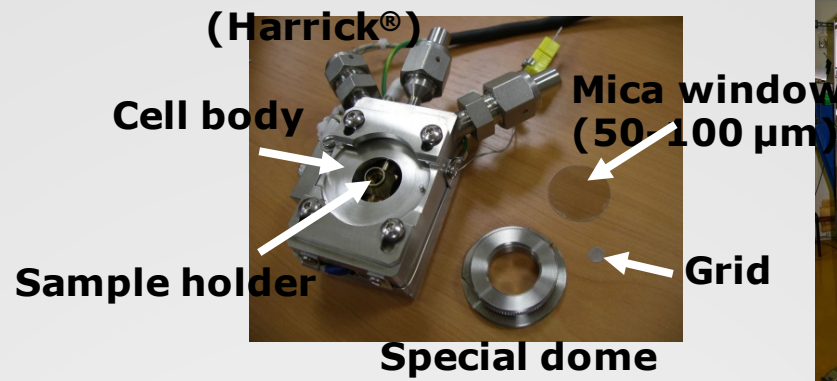


**Four adapté pour LUCIA par D. Neuville (IPGP)**

Température : de l'ambiante à 2500 K



**Cellule électrochimique**



**Cellule de réaction**



**Versatilité des environnements échantillon**



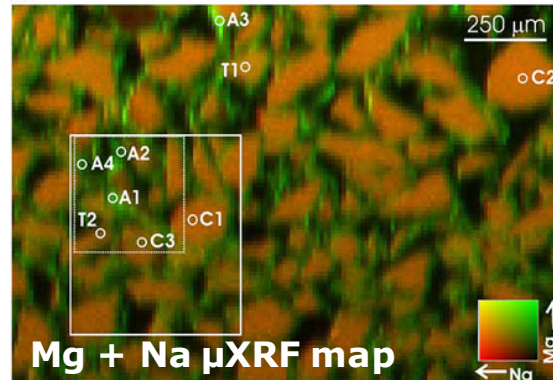
# Alteration aqueuse à long terme d'un verre de stockage

Poudre de verre riche en Mg lixivié en eau distillée à 90°C pendant 12 ans.

LUCIA : cartes  $\mu$ XRF + Mg K-edge  $\mu$ XANES + Cs L<sub>III</sub>-edge EXAFS

Sur sections polies (30 $\mu$ m) de poudre imprégnée en résine

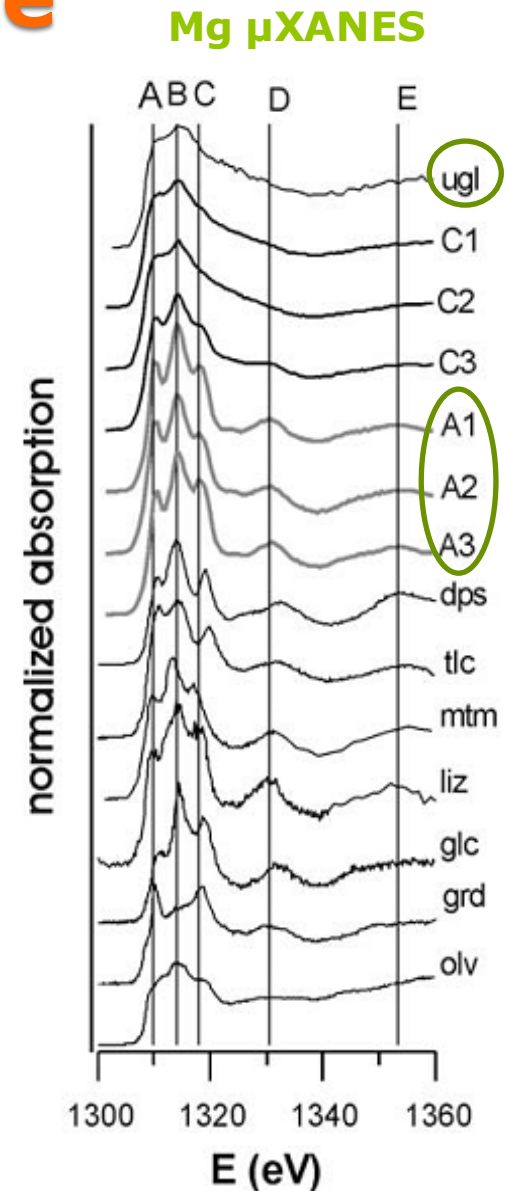
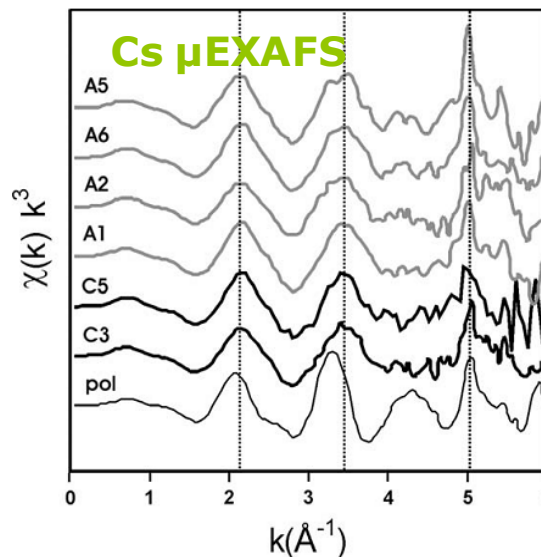
Carte bicolore de la distribution de Na et Mg (FY) avec localisation et label des points sondés en  $\mu$ XAS.  
Anotations: ugl unleached glass; A altered; C unaltered; mineral references



Le pourtour altéré est enrichi en Mg  
Formation de smectite riche en Mg

Pas de modification de [Cs]  
Pas de modification de la spéciation

→ Les équilibres solide solution et / ou adsorption sont les modèles chimiques à utiliser pour déterminer les limites de solubilité de Cs dans l'eau des pores imprégnant les verres dans les dépôts de déchets radioactifs





# Mechanisms of bio-alteration of silicate glasses in presence of heterotrophic bacteria

Perez, A. (Ph D. student), Trcera, N., Rossano, S., van Hullebusch, E., Labanowski, J. (G2I, Marne la Vallée ; SOLEIL)

## Alteration of the samples



### Growth medium

- Succinic acid, 4 g.L<sup>-1</sup>
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g.L<sup>-1</sup>
- Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1 g.L<sup>-1</sup>
- Tris , 6 g.L<sup>-1</sup>
- NaOH (pH = 7,5)

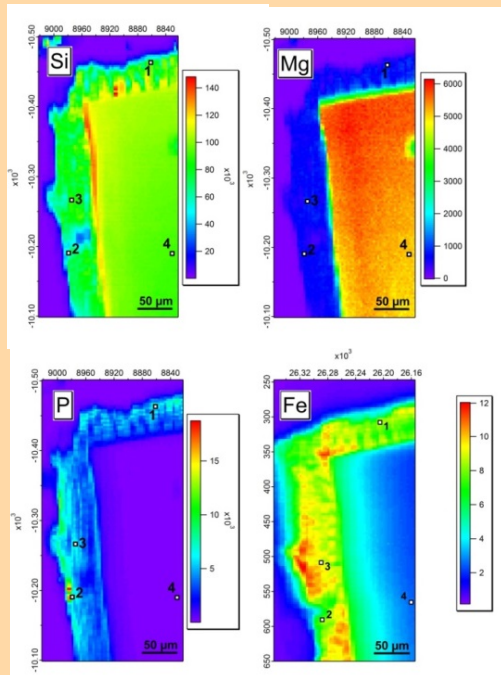
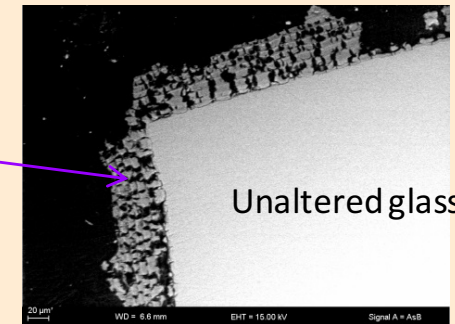


continuous agitation

with or without bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*)

## SEM image

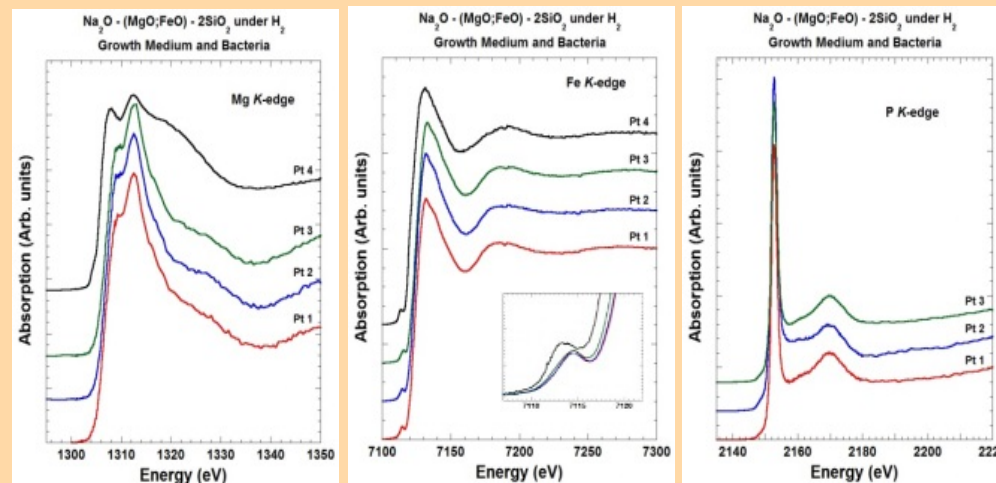
Altered glass  
Thickness 2x more  
than without bacteria



## Alteration:

- Mg depletion, Fe P enrichment
- Increase of the Mg coordination number
- New structures : Mg- and Fe-bearing phosphate
- Modification of the redox Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>

## Long term experiment : μXRF-μXAS





Pierre Lagarde    Damien Roy  
Nicolas Trcera    Delphine Vantelon



© Synchrotron SOLEIL

LUCIA



© de Henning



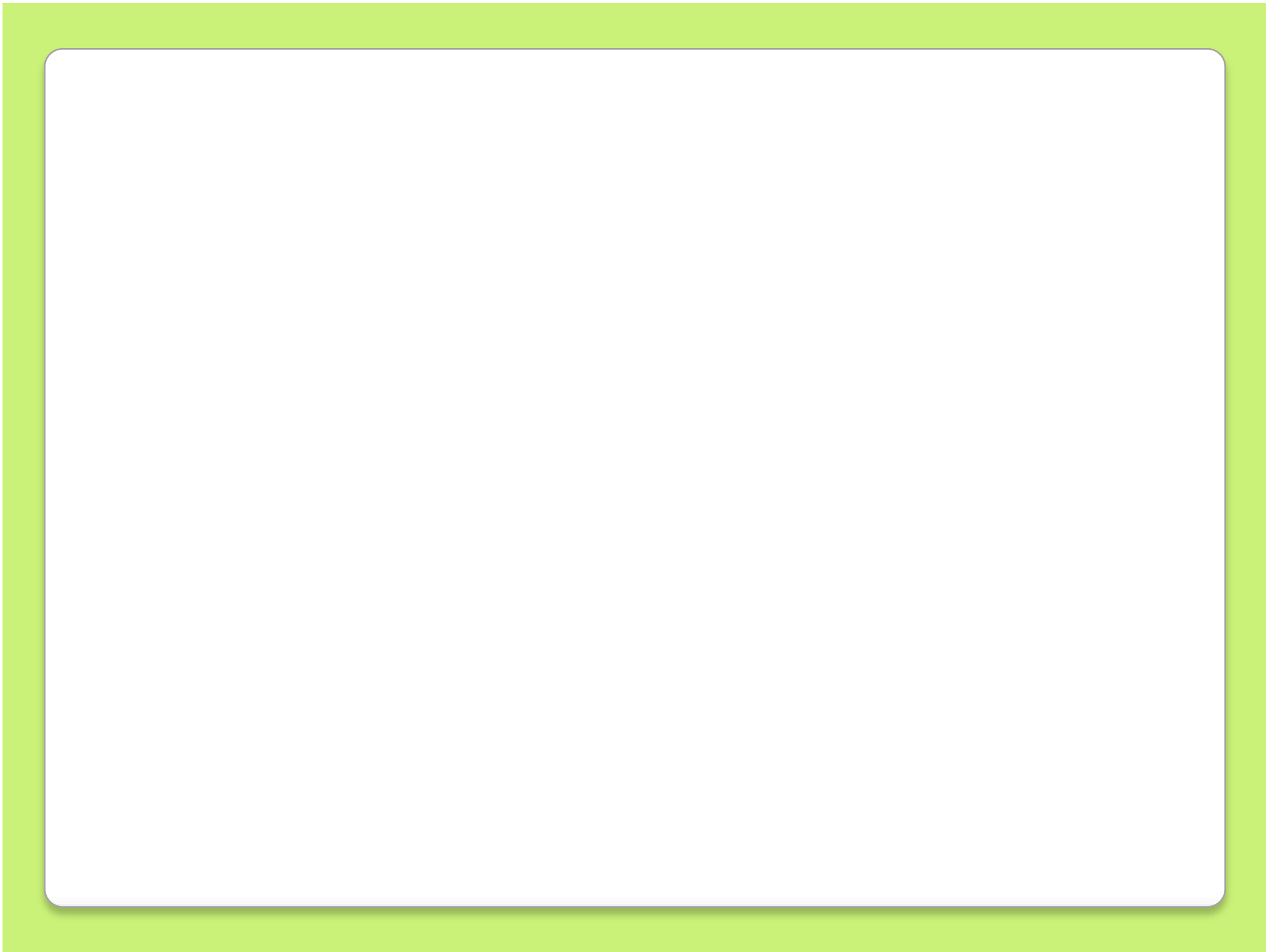
© Moncorgé

**Dépôt des projets : 2 / an : 15 février - 15 septembre**

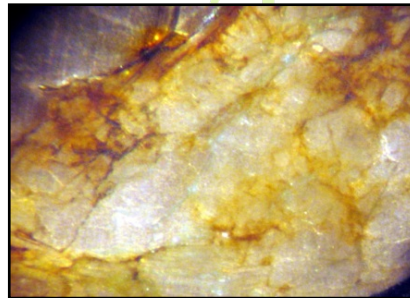
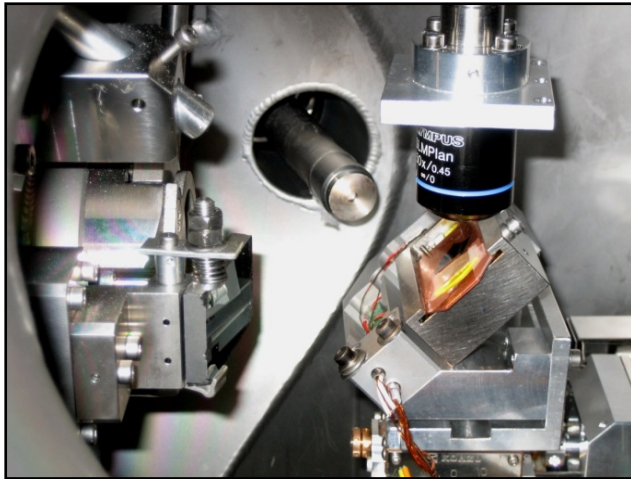
**Poste ouvert : science des matériaux – XAS**

[http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Soleil/OffresEmplois/Scientifique\\_ligne\\_LUCIA\\_CDI](http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Soleil/OffresEmplois/Scientifique_ligne_LUCIA_CDI)

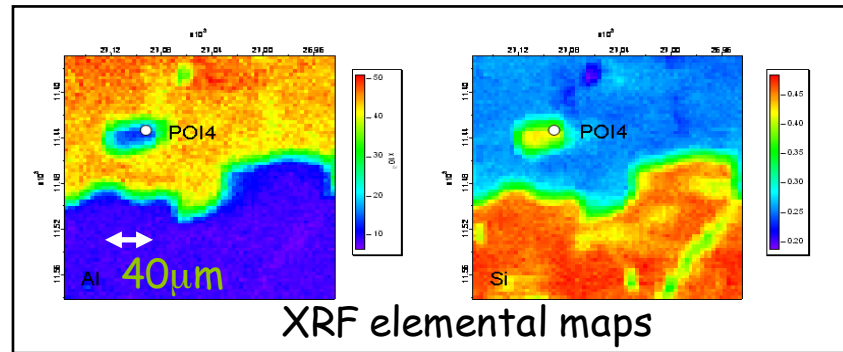
[delphine.vantelon@synchrotron-soleil.fr](mailto:delphine.vantelon@synchrotron-soleil.fr) 01 69 35 96 94 // 06 45 47 85 99



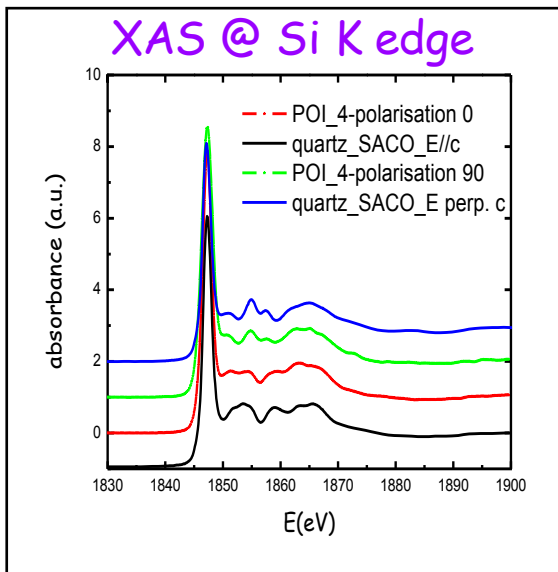
# Combinaison $\mu$ Raman, $\mu$ XRF et $\mu$ XAS



Gneiss: roche métamorphique  
mica, feldspath et quartz  
Éléments majeurs : Si, Al



XRF elemental maps



→ Crystal de quartz  
orienté avec l'axe c  
dans le plan

