

LIGNE CRG-FAME

RESUME

Deux faits marquants peuvent être notés pour 2009. En juin le projet de « spectromètre cristaux analyseurs » s'est concrétisé, par son installation et "commissionning" sur la ligne (cf §4). En novembre un audit à 5 ans de l'instrument a été réalisé pour l'ESRF, l'occasion pour nous et nos utilisateurs de faire le point sur l'activité scientifique, sur les développements technologiques réalisés... mais également d'avancer des perspectives. Concernant l'activité "normale" de la ligne, les statistiques (développés §2) montrent une stabilité de son utilisation, que ce soit le nombre de shifts distribués, les proportions des instituts d'origine des utilisateurs et les thématiques scientifiques traitées. Un indicateur est lui toujours en légère mais constante augmentation, c'est le nombre d'articles publiés à partir de résultats obtenus sur FAME (§9).

BILAN SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, EVOLUTIONS DE LA LIGNE FAME

Un bilan très complet décrivant l'activité scientifique et technique de la ligne sur ces cinq dernières années, nos perspectives à court et moyen terme, a été présenté au « Beamline Review Panel » (BLRP) de l'ESRF début novembre. Le document rédigé à cette occasion est joint à ce rapport. Cet audit de la ligne a été effectué par des experts nationaux et internationaux qui à l'issue de ces deux journées de présentation ont rédigé un compte rendu présenté dans ce rapport (§1). Le comité désigné par l'ESRF comportait 7 membres représentant différents synchrotrons en tant que responsable d'instruments ou utilisateurs experts dans le domaine des sciences de l'univers et de l'absorption X (SOLEIL, ALBA, SSRL-Stanford, SLS, Trieste, Diamond), mais également des spécialistes dans le domaine de la géochimie et des systèmes hautes pressions: John Paul Attfield (University of Edinburgh, Centre for Sciences at Extreme Conditions), Gordon E. Brown Jr. (Stanford University, Dept. of Geology & Environmental Sciences), Simone De Panfilis, (Universita di Roma La Sapienza, SOFT-INFM-CNR), Jean Dubessy (Lab. de Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Nancy), Salvador Ferrer (Synchrotron Alba, Barcelone), Jean-Paul Itié (synchrotron Soleil) et Carmen Sanchez-Valle (ETH Zurich, Institut für Mineralogie und Petrographie).

Les deux nouveaux projets initiés depuis quelques années sur FAME, la **spectroscopie haute résolution** et la **micro-absorption** sont réellement mis en valeur par cet audit. Néanmoins, il en ressort un net besoin d'espace vital pour mettre à profit les nouvelles perspectives scientifiques qu'offrent ces développements techniques.

Avec le projet «upgrade» de l'ESRF, il nous paraît ainsi tout à fait à propos d'étudier la possibilité de construction d'une nouvelle ligne dédiée.

BESOIN EN PERSONNEL

Cette mise en valeur des qualités de la ligne n'est pas en contradiction avec la demande de **poste d'ingénieur de recherche CNRS** qui est faite dans le rapport. Cette demande est simplement le constat d'un contexte et d'un volume de travail non-adapté à un fonctionnement optimal de la ligne. Par comparaison avec les différentes lignes, non seulement à l'ESRF mais également sur les différents synchrotrons internationaux, tous les membres experts du BLRP ont parfaitement identifié ce manque de personnel sur la ligne.

HIGHLIGHTS

Les deux exemples scientifiques mis en avant dans ce rapport (§3) illustrent d'une part le développement scientifique et instrumental de la spectroscopie haute résolution et d'autre part l'activité principale scientifique de la ligne dans le domaine des géosciences.

Le premier exemple porte sur la caractérisation de la transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium. Ce sujet se situe dans le cadre plus large de la compréhension du rôle des

corrélations électroniques dans les oxydes des métaux de transition. L'un des buts de l'étude est de mieux comprendre le rôle de ces corrélations dans les propriétés macroscopiques de ces matériaux et plus particulièrement leur rôle dans la transition métal-isolant de Mott-Hubbard. L'étude a été menée en utilisant le dispositif "cristaux analyseurs", par F. Rodolakis et J.-P. Rueff (synchrotron SOLEIL).

Le deuxième exemple donne un très bon aperçu des études de spéciation menées *in situ* sur la ligne FAME, que ce soit dans le cadre de nos projets de recherche propre ou bien de collaborations. Il s'agit dans ce cas précis d'étudier la spéciation des métaux dissous en fonction des caractéristiques des fluides hydrothermaux, reproduites expérimentalement en autoclave: pression, température, densité, concentration en sulfure, démixtion, etc. La connaissance de cette spéciation permet ensuite d'interpréter des expériences de dissolution de minéraux, également menées *in situ* en autoclave. Elle a été menée dans le cadre d'une collaboration entre le groupe "Fluides Supercritiques" de l'Institut Néel et le laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (LMTG) de Toulouse (G. Pokrovski). Le système présenté concerne la spéciation de l'or en milieu sulfuré.

ACTION DE FORMATION

La formation annuelle pour les utilisateurs de la ligne, FAME+, 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 EXAFS prenant en compte la diffusion multiple et l'affinement multi-spectral (analyse maintenant relativement courante) et calculs de structure de seuil XANES (programme FDMNES d'Yves Joly, Institut Néel, Grenoble).

1. Beamline Review Panel: rapport du comité

*Beamline Review Panels
November 3 - 4, 2009
BM30 B (FAME)
Page 1*

Review of BM30B FAME

November 2009

Introduction

BM30B is a French CRG instrument for X-ray absorption spectroscopies. It became operational in 2002 and was previously reviewed in 2005. The scientific programme is centred on Environmental Science and Geochemistry projects, with a special emphasis on speciation of elements in complex natural samples and geological fluids. Over the past 5 years, several new capabilities have been added which complement the programme in x-ray absorption spectroscopy, including development of a crystal analyser for eliminating fluorescence backgrounds, microbeam capabilities, a high pressure and temperature cell for XAFS studies, and x-ray Raman and emission spectroscopies.

The staff have developed their own high quality experimental programme with an emphasis on geological fluids and have provided superb user support. The user community is comprised principally of environmental scientists and geochemists, with a significant proportion of materials scientists. These users are mainly drawn from France but groups from countries as far away as Australia have made regular use of this beamline.

Continuation of this excellent beamline and associated scientific programme is strongly recommended. Several proposals to ensure future success through addition of a new staff member and technical upgrades ranging from a new detector to the possible relocation on a new source are presented.

Research by Users

Research publications are predominantly in Environmental Sciences (46% of 102 publications from 2005-9) and Geochemistry (19%). The remainder are primarily

Materials Science (25%), Biology (5%), Catalysis (3%), and Instrument/Methods Development (3%). The panel considered the geochemical research in the area of hydrothermal fluids to be world-leading (e.g., gold speciation in S-bearing fluids, Cu chloride speciation in brines at high pressure and temperature). This work is leading to new understanding of hydrothermal transport and deposition of metals. The Environmental Sciences research is considered to be world-class (e.g., toxicity of nanoparticles, speciation of Zn in plants, adsorption of As on iron oxide nanoparticles, speciation of heavy metals in soils). This work may lead to applications for mitigating potential toxic effects of nanoparticles and the removal of ground water contaminants. The materials science research is generally good, but this is not the major strength of the beamline.

We recommend a continuing emphasis on environmental science and geochemical research. There does not seem to be a strong need to expand the activities to further communities given the high oversubscription rate and quality of applications for the available beamtime (3 for CRG, 7 for ESRF, overall average 4.3). Users are drawn mainly from France but also from Italy and other countries within and outside Europe (e.g., Australia).

Research by Staff

The main interest of the beamline staff is in geothermal fluids and their research in this area has contributed to a world-leading position. The development of specialized high pressure and temperature cells and their implementation on the beamline have been an important part of this activity. The staff have also developed productive collaborations with many of the user groups.

Technical Status of the Beamline

The previous panel report recommended that KB focusing optics and a crystal analyser spectrometer should be added to the instrument, and these have been successfully

implemented during the past five years. The new analyser is allowing high quality XANES spectra to be collected from complex and dilute samples with high fluorescence backgrounds. Further improvements are expected when the five crystals are all implemented. Additional analyser crystals would be desirable but are not practical due to space limitations in the hutch.

The present state of the beamline is as good as it can be given the location on a shared Bending Magnet. The minimum spot size of 15 x 15 micron in the present configuration is useful for high spatial resolution experiments. The beam stability is good. The present detector is aging and several detector elements have failed, and there is a clear need for a new detector to increase count rates significantly and hence the quality of data. In the current configuration and depending on sample type, the sensitivity is limited to >100 ppm even for heavy elements. X-ray Raman and emission experiments are now possible in addition to absorption spectra, extending the capabilities of the beamline.

Various sample environments are provided by a liquid helium cryostat, a high pressure and temperature autoclave, a gas mixing cell, an electrochemical cell, and a furnace. Other specialized environments such as DAC's and Paris-Edinburgh cells have also been used but are not generally available.

We support the proposal to add an optical Raman system that will provide complementary information for many experiments. The possibility of collecting x-ray diffraction data in combination with absorption spectra is attractive, but this may be difficult to implement in the present available space.

The facility is very user friendly due to the engagement of the staff and training activities such as the annual FAME+ school.

Future Technical Developments

The present space available for the instrumentation and its development is very limited and is an obstacle to future improvements. In addition, the control cabin is very small and uncomfortable for users. The beamline is limited by the small angular fan (2 out of 6 mrad) available from the shared bending magnet, and by the low brilliance of this source. The result is a lack of sensitivity to very dilute samples and a limit to the microfocusing that can be achieved. A new source will be needed to improve this situation. We recommend that relocation to a dedicated undulator source is considered very seriously. The world-class science performed on this beamline justifies this upgrade. A less desirable option could be a dedicated bending magnet. This relocation would provide more space for future upgrades of instrumentation and better facilities for users.

Future Scientific Directions

The extension of the scientific programme to higher pressure and temperature studies of synthetic fluids is recommended, linked with studies of natural fluids in inclusions. A new cell capable of pressures up to 10 kbar will be required to enable this research, which could include studies of supercritical water/CO₂ fluids of relevance to geochemical processes and carbon sequestration.

An important goal for environmental science studies is to extend the sensitivity of XAFS spectroscopy to lower element concentrations typical of many contaminated sites. This can be achieved by the provision of a new, more efficient detector, further development of the crystal analyser, and a brighter source. Geomicrobiology and environmental nanotechnology are other areas that will benefit from these improvements.

Both of the above areas have potential technological applications that could result in societal benefit, further expanding the user base. With continuing improvements, a strong user base, and dedicated and innovative staff, BM30B should remain a competitive and productive beamline for the coming decade.

Staff

The panel was impressed by the enthusiasm, dedication, and scientific and technical expertise of the beamline staff. There are currently two 50% beamline scientists, a full time operations manager, and a postdoctoral scientist providing additional support only until 2/2010. Technical support is provided by two CNRS technical engineers. This present support is adequate for user operations (with an effective participation of somewhat more than 50% by the two beamline scientists) but this does not allow for the progression of in-house technical and scientific developments. This situation will become more severe when the postdoctoral support ends in 2010, as this position is unlikely to be refilled.

We recommend that an additional permanent engineer position is created to provide much-needed user support and take charge of some of the technical developments of the beamline and of novel sample environments.

Summary of Recommendations

- Continuation of the outstanding geochemistry and environmental science programmes is recommended, with exploration of potential applications that could result in societal benefit.
- To strengthen these programmes as well as user support, we recommend that an additional permanent engineer position is created.
- We recommend that relocation to a dedicated undulator source is considered very seriously. The world-class science performed on this beamline justifies this upgrade. A less desirable option could be a dedicated bending magnet.

- There is a clear need for a new detector to increase count rates significantly and hence data quality.
- The construction of a new cell capable of pressures up to 10 kbar is required for future hydrothermal fluids research.
- We support the proposal to add an optical Raman system which will provide complementary information for many experiments. The possibility of x-ray diffraction facilities should also be considered.

Review Committee

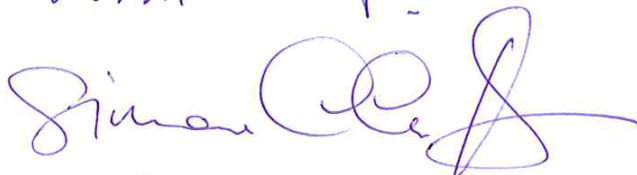
John Paul Attfield



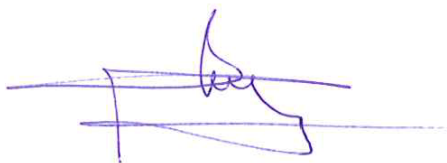
Gordon E. Brown Jr.



Simone De Panfilis



Jean Dubessy



Carmen Sanchez Valle



2. Statistiques

2.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2009

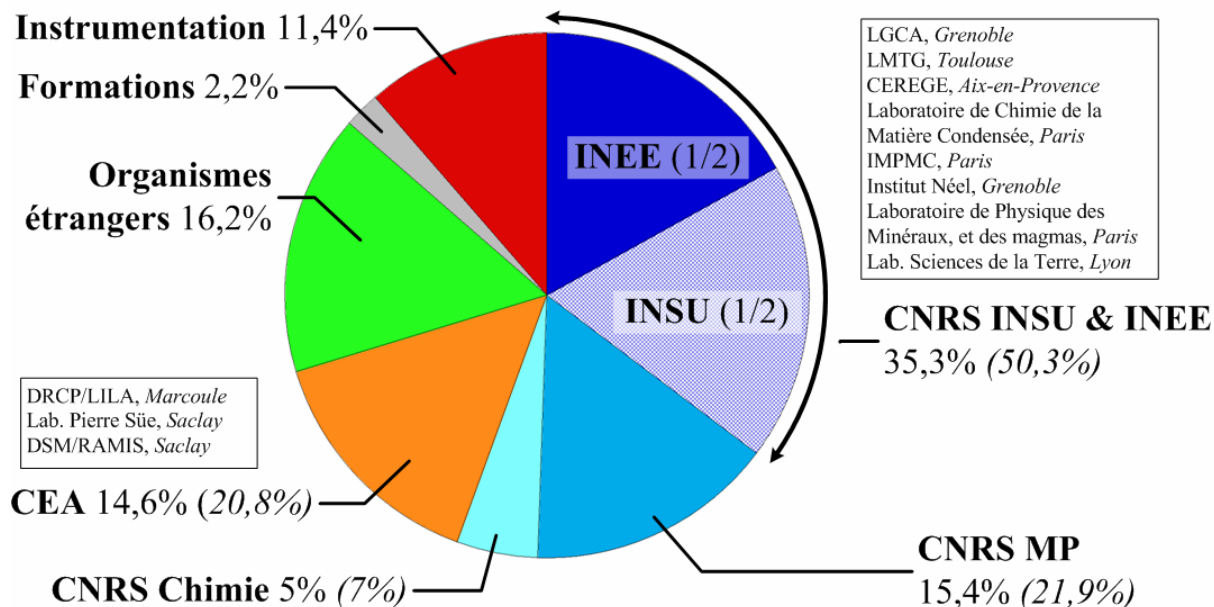


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2009 (comités CRG et ESRF) en fonctions des organismes de recherche. En italique : répartition en ne considérant que les différents départements du CNRS et le CEA.

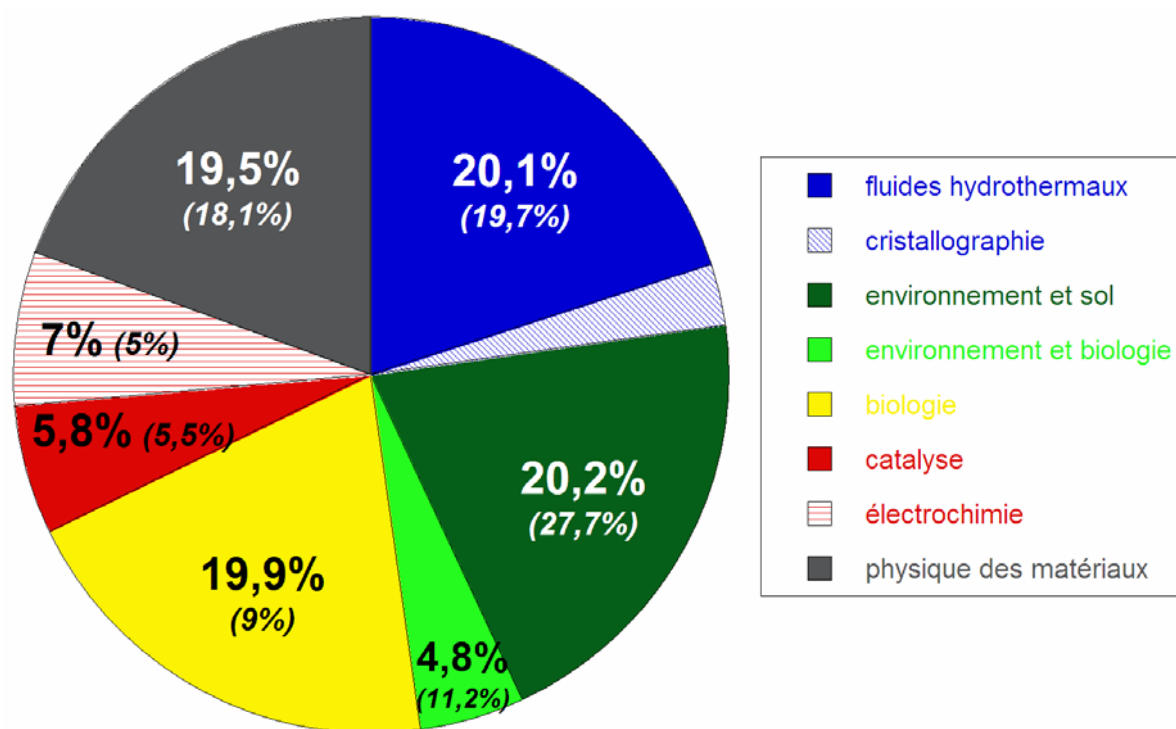


Figure 2 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2009 (comités CRG et ESRF) en fonction des thématiques de recherche. En italique : moyenne sur la période 2002-2009.

2.2 Evolutions depuis 2002

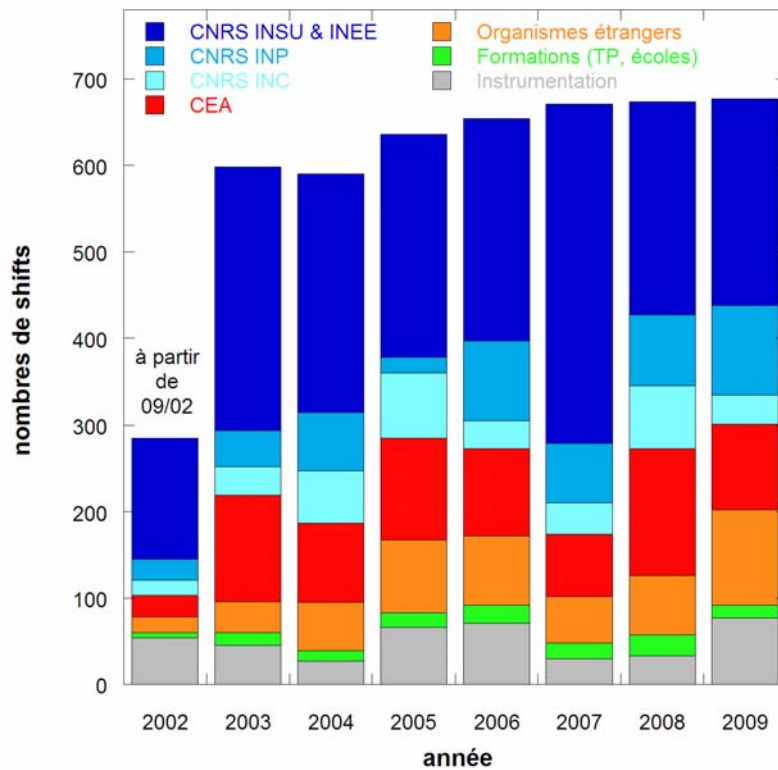


Figure 3 : Evolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2009 en fonction des organismes de recherche (1 shift = 8h)

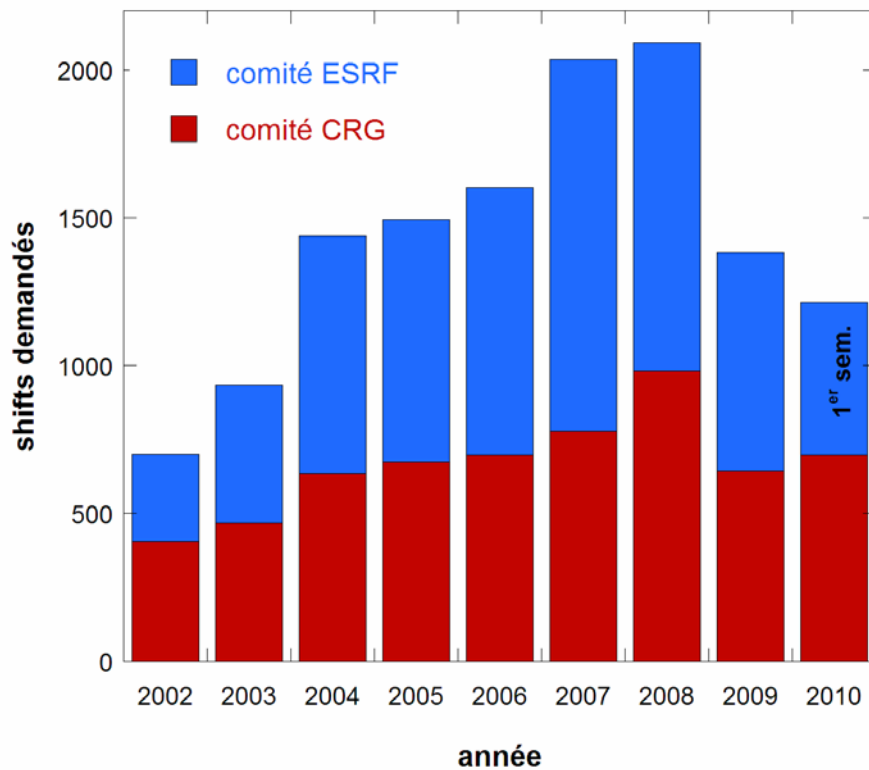


Figure 4 : Evolution des shifts demandés aux différents comités, CRG et ESRF.

3.Exemples Scientifiques

3.1 Metal-insulator transition in vanadium oxides

Understanding metal-insulator transitions (MIT) driven by electron correlations in transition metal compounds remains an unsolved problem in the physics of strongly correlated systems. The measurement in the partial fluorescence yield mode happens to be extremely advantageous over standard XAS to improve the data quality and enhance the spectral changes. This was made possible thanks to the crystal-analyzer setup installed on the beamline.

Among these V oxides, and particularly vanadium dioxide (VO_2) and Cr-doped vanadium sesquioxide (V_2O_3) have attracted considerable interest for undergoing a metal-insulator transition at about 340K and 200K, respectively. The former presents a well known first order MIT accompanied by structural transition¹ while the later is a canonical case for Mott-Hubbard system providing an iso-structural first order MIT between two paramagnetic phases². But despite several decades of theoretical and experimental investigations, a satisfactory explanation of their electronic properties is still not available.

In order to investigate the electronic properties of these systems, a high resolution near edge x-ray absorption spectroscopy (XAS) experiment was performed at the V *K*-edge. This study is focussed more particularly on the pre-edge region analysis which corresponds to both quadrupolar $1s \rightarrow 3d$ and dipolar $1s \rightarrow 4p$ transitions, the latter occurring via hybridization between $3d$ and $4p$ states. The absorption spectra was collected in partial fluorescence yield (PFY) mode *i.e.* by acquiring the intensity variations of the V $K\alpha$ emission line while scanning the incident energy through the *K*-edge resulting in an improved intrinsic resolution compared to conventional XAS. The spectrometer was equipped with a Ge(331) analyzer borrowed from ID26, providing an overall energy resolution of about 1 eV. The measurements were performed in reflection geometry as a function of temperature and for different doping levels (*x*) in powder samples, through the metal-insulator transition.

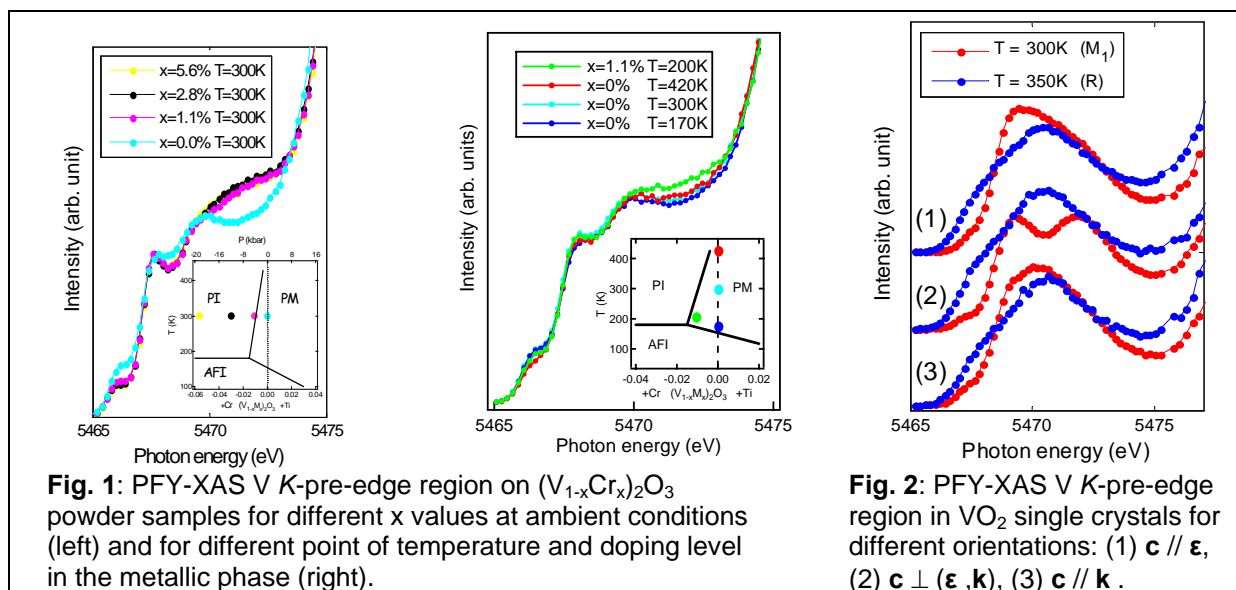
Fig. 1 shows the spectral evolution of the V *K*-pre-edges in V_2O_3 as the system is driven through the MIT; the corresponding locations in the phase diagram are indicated in the inset. Striking changes in the pre-edge are observed when crossing the MIT both upon varying doping (Fig. 1 left) and temperature (Fig. 1 right). The spectra show barely any *x*-dependence in the paramagnetic insulating phase (PI), as expected from theory. In the paramagnetic metallic phase (PM), we observe a remarkable similarity between the spectra at (*x*=0, T=400K), (*x*=1.1%, T=300K), (*x*=0, T=300K) and (*x*=0, T=200K), though there are intensity differences on the high energy side. In a first approach, we can conclude that the effects of temperature and Cr-doping on the pre-edge structures reflect primarily the metallic or insulating character, independently of the exact locus in the phase diagram. The spectral differences at the metal insulator transition are interpreted by the increase of the $d(a_{1g})$ orbitals in agreement with recent DMFT calculations in V_2O_3 .

The results in VO_2 single crystals as a function of temperature and for different conditions of polarization are summarized in Fig. 2. Similarly to V_2O_3 , large changes in the pre-edge structures upon crossing the MIT were observed. Fig. 2 shows the pre-edge region of the spectra when changing the orientation of the single crystal with respect to the polarization of the light. We can observe a strong angular dependence for the insulating phase (M_1). By contrast, the angular dependence is quite weak for the metallic phase (R). This result provides a new experimental evidence of an orbital switching in the V- $3d$ states across the metal to insulator transition in VO_2 , as pointed out in a previous polarization-dependent x-ray

¹ F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 34.

² D. McWhan 'Mott transition in Cr-doped V_2O_3 ' *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969); 'Metal-insulator transition in $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ' *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3734.

absorption spectroscopy study at the V $L_{2,3}$ -edges³. Analysis is under way to identify the pre-edge structures and thus obtain additional information on orbitals involved in the MIT.



Authors and principal publication:

J-P Rueff (SOLEIL synchrotron, Gif-sur-Yvette, France), F. Rodolakis (SOLEIL synchrotron, Gif-sur-Yvette, France) and M. Marsi (Laboratoire de Physique du Solide, Orsay, France).

Rodolakis F., Hansmann P., Rueff J.-P., Toschi A., Haverkort M.W., Sangiovanni G., Saha-Dasgupta T., Held K., Sikora M., Alliot I., Itié J.-P., Baudalet F., Wzietek P., Metcalf P. and Marsi M., "Inequivalent routes through the Mott transition in V_2O_3 explored by x-ray absorption spectroscopy: pressure vs. temperature and doping", *Physical Review Letters*, accepted

3.2 A New view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids

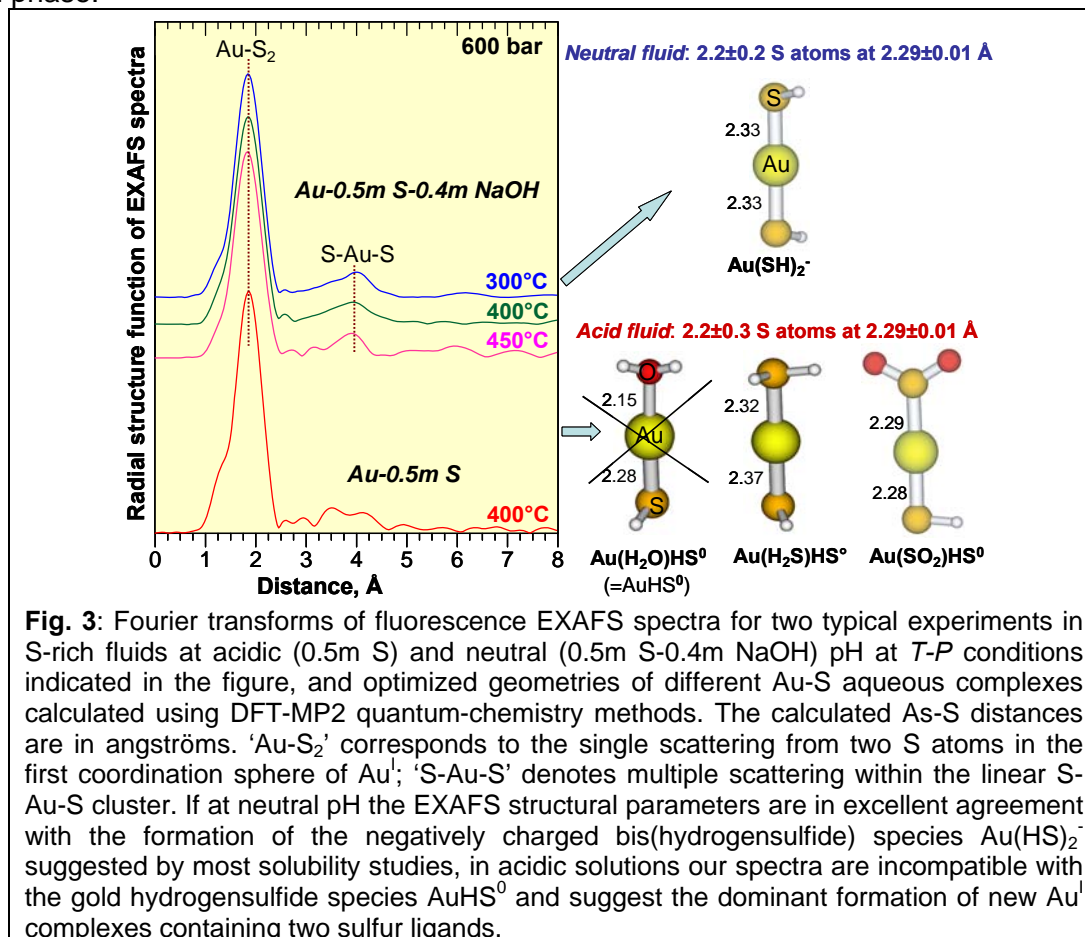
The metal crisis in the last 10 years has provoked an appealing need for better understanding the processes of metal ores formation both on atomic and global scale, for developing geochemical tools for identifying new mineral resources, and for improving ore treatment and extraction technologies in an environmentally responsible manner for a variety of metallic elements. Critical to the addressing of these important issues is the knowledge of the identity, structure and stability of aqueous gold complexes in hydrothermal fluids. The LMTG team has been conducting, in collaboration with the FAME scientists, concerted studies on economically-relevant noble and base metals (Au, As, Sb, Ag, Cd) by combining *in situ* XAS spectroscopy and hydrothermal solubility experiments with thermodynamic and molecular modeling approaches.⁴ In particular, important efforts have been put on studies of gold speciation in hydrothermal fluids.

Despite the common belief that Au^I complexes with hydrogen sulfide ligands (H_2S/HS^-) are the major carriers of gold in natural hydrothermal fluids, their identity, structure and stability are still subjects of debate. Here we conducted the first *in situ* measurement, using X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy, of the stability and structure of aqueous Au^I -S

³ M. W. Haverkort *et al.* "Orbital-assisted metal-insulator transition in VO_2 " *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 196404.

⁴ Pokrovski G.S. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 5406-5427 ; Pokrovski G.S. *et al.*, *Chem. Geol.* **259** (2009) 17-29 ; Pokrovski G.S. *et al.*, *Mineralogical Magazine* **72** (2008) 667-681 ; Pokrovski G.S. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** (2006) 4196-4214 ; Pokrovski G.S. *et al.*, *Chem. Geol.* **217** (2005) 127-145

complexes at temperatures and pressures (T - P) typical of natural sulfur-rich ore-forming fluids. The solubility of native gold and the local atomic structure around the dissolved metal in S-NaOH-Na₂SO₄-H₂SO₄ aqueous solutions pertinent to the ore-forming natural fluids were characterized at temperatures 200-450°C and pressures 300-600 bar using an X-ray cell recently developed by the FAME group. This design allows simultaneous measurement of the absolute concentration of the absorbing atom (Au) and its local atomic environment in the fluid phase.



Structural and solubility data obtained from XAFS spectra, combined with quantum-chemical calculations of species geometries, show that gold bis(hydrogensulfide) Au(HS)₂⁻ is the dominant Au species in neutral-to-basic solutions ($5.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$; H₂O-S-NaOH) over a wide range of sulfur concentrations ($0.2 < \Sigma\text{S} < 3.6$ mol/kg), in agreement with previous solubility studies (Fig. 3). Our results provide the first direct determination of this species structure in which two S are in a linear geometry around Au^I at an average distance of $2.29 \pm 0.01 \text{ \AA}$. At acidic conditions ($1.5 \leq \text{pH} \leq 5.0$; H₂O-S-Na₂SO₄-H₂SO₄), the Au atomic environment determined by XAFS is similar to that in neutral solutions. These findings, together with measured high Au solubilities (Fig. 4), are inconsistent with the predominance of the gold hydrogensulfide Au(HS)⁰ complex suggested by recent solubility studies. Our spectroscopic data and quantum-chemical calculations imply the formation of species composed of linear S-Au-S moieties, like the neutral [H₂S-Au-SH] complex. This species may account for the elevated Au solubilities in acidic fluids and vapors with H₂S concentrations higher than 0.1-0.2 mol/kg. However, because of the complex sulfur speciation in acidic solutions that involves sulfite, thiosulfate and polysulfide species, the formation of Au^I complexes with these ligands (e.g., AuHS(SO₂)⁰, Au(HS₂O₃)₂⁻, Au(HS_n)₂⁻) cannot be ruled out.

Thus the existence of such new species may significantly enhance Au, and by analogy Cu and Pt, transport by high T - P acidic ore-forming fluids and vapors, responsible for the formation of a major part of the gold resources on Earth⁵.

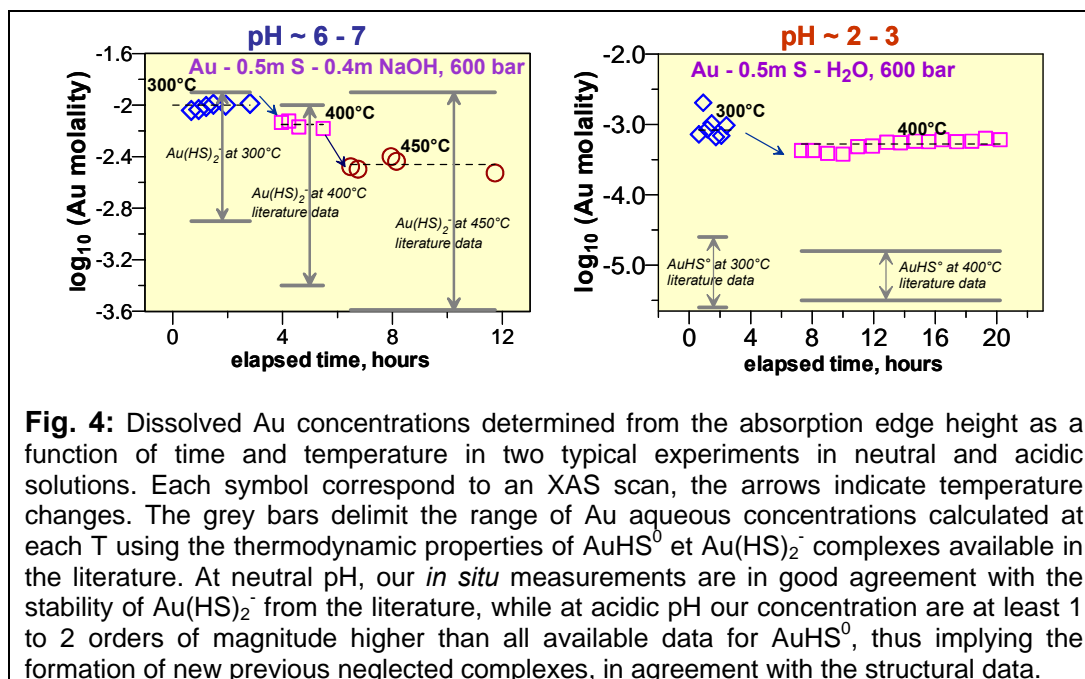


Fig. 4: Dissolved Au concentrations determined from the absorption edge height as a function of time and temperature in two typical experiments in neutral and acidic solutions. Each symbol correspond to an XAS scan, the arrows indicate temperature changes. The grey bars delimit the range of Au aqueous concentrations calculated at each T using the thermodynamic properties of AuHS⁰ et Au(HS)₂⁻ complexes available in the literature. At neutral pH, our *in situ* measurements are in good agreement with the stability of Au(HS)₂⁻ from the literature, while at acidic pH our concentration are at least 1 to 2 orders of magnitude higher than all available data for AuHS⁰, thus implying the formation of new previous neglected complexes, in agreement with the structural data.

Principal publication and authors:

Pokrovski G.S.^{1,2}, Tagirov B.R.^{3,6}, Schott J.^{1,2}, Hazemann J.-L.⁴, Proux O.⁵, A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in-situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73** (2009) 2506-2527.

¹ Université de Toulouse, UPS, OMP, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

² Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, CNRS & IRD, Toulouse, France

³ Institut für Mineralogie und Petrographie, ETH Zurich, CH 8092 Zurich, Switzerland

⁴ Institut Néel, CNRS, Grenoble, France

⁵ Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, CNRS, France

⁶ Institute of Ore Deposit Geology, IGEM RAS, 35 Staromonetny per., 119017 Moscow, Russia

⁵ Pokrovski G.S. *et al.*, *Earth & Planetary Science Letters* 266 (2008) 345-362.

4. High Resolution Spectroscopies

Initially, first measurements were carried out with a prototype using only one crystal. The complete spectrometer has been installed on the beamline in June 2009 (Fig. 1) after four months of mechanical and electronic assembling by Eric and William. Control-command is ensured via a system developed by Olivier Ulrich on CRG-IF and implemented on FAME.

The first commissioning experiment was successful. Indeed, crystal motions are reproducible and technical choices were confirmed. This allowed us to carry out partial fluorescence yield XAS spectroscopy and to collect $K\beta_{1,3}$ emission spectrum on nickel compounds (Fig. 2). Concerning the bent crystals, a set of 5 Si(111) crystals was delivered in May 2009 by the IMPMC. The next step is the delivery of Si(110) (we have only two crystals), Si(331) and Si(311) crystals.

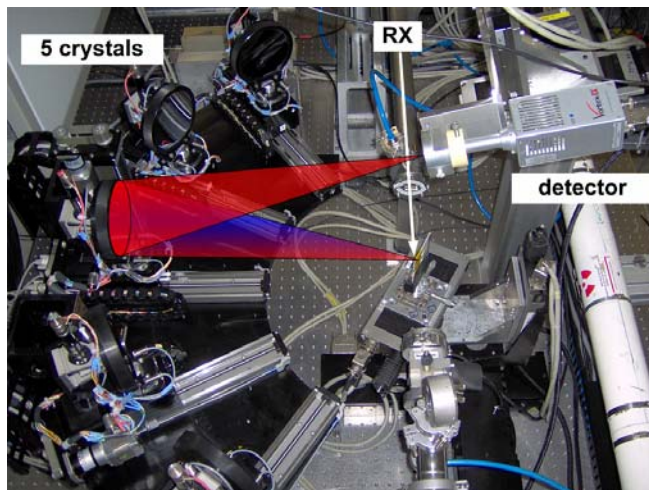


Fig. 1: The spectrometer on the beamline: the 5 bent crystals, the detector (Si SSD or Photo-multiplier).

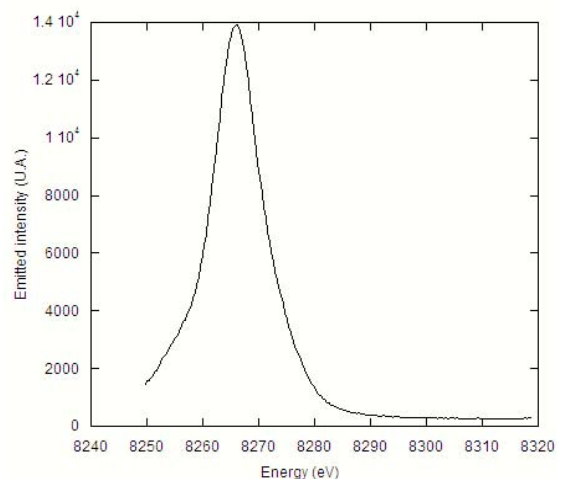


Fig. 2: $K\beta_{1,3}$ emission line on NiCO_3 . Excitation energy 8.5 keV.

Tests of the Si(110) CAS bent crystals. Application to the study of fission product (Sr) atoms in simulated irradiated UO_2 nuclear fuel.

Philippe Martin, Pier Lorenzo Solari, FAME staff

Two days tests were dedicated to the characterisation of new Si(110) crystals. The experimental set-up is described on figure 1. Crystal on CA3 position and photo-multiplier just above the sample were aligned first, then crystal on CA2 position.

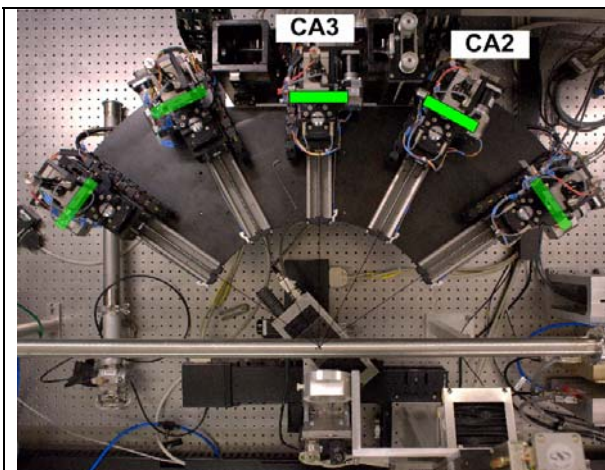


Figure 1: Experimental set-up (top-view). The two used positions of the 5 crystals Spectrometer are the 2nd (120°) and the 3rd (90°) ones.

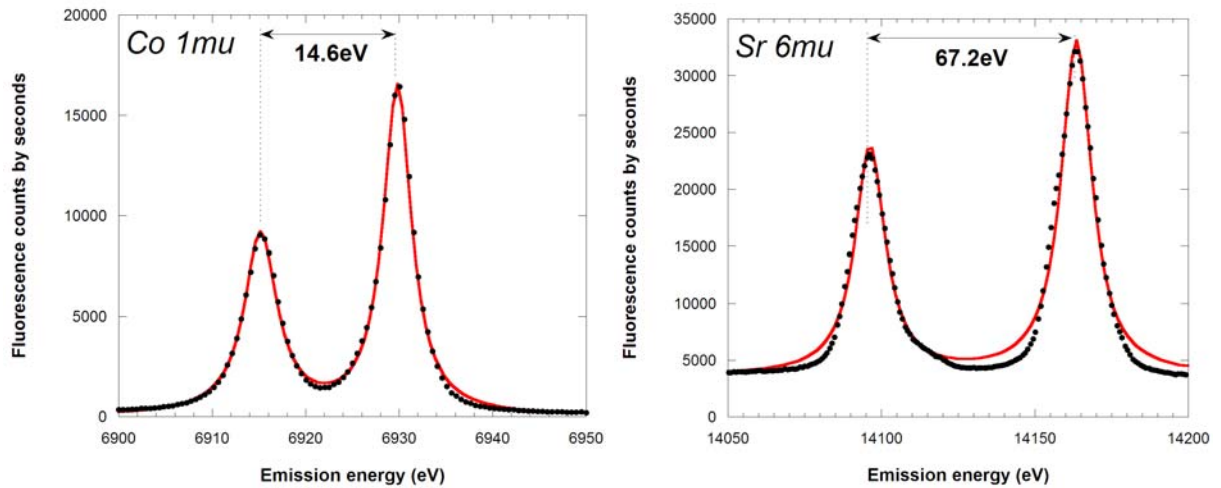


Figure 2: $K_{\alpha,2}$ X-ray Emission Spectra of Co (using the Si(440) reflexion) and Sr (Si(880)) obtained with the two crystals. Adjustment of the experimental points (black dots) by Lorentzian functions (red lines).

Tests were first done at the Co K-edge, at "low-energy", then at the Sr one, at "high energy". Acquisitions were performed without helium bag, using lead tape with a Ø5mm hole as slits and with our Oxford photo-multiplier for the detection. Interest of probing the Sr K-edge was double: 1) a direct interest, to probe a diluted element (14000 ppm) in a UO_2 sample doped with 11 elements simulating the chemical composition of irradiated nuclear fuel, 2) a more indirect interest, its K_{α} energy being only 500eV higher than the L_{α} energy of U this test is also a good test for future analysis of nuclear fuel. Obtained spectra are shown fig. 2, characteristics values on table 1. Calculation of the analysis energy was done from the 'x' & 'z' values of the crystal by re-calculating the incidence angle on the crystal.

Characteristics energy (eV)	Co $K_{\alpha 1}$	Co $K_{\alpha 2}$	Sr $K_{\alpha 1}$	Sr $K_{\alpha 2}$
	Si(440)		Si(880)	
$E[K_{\alpha}]$ exp.	6929.8	6915.2	14163.5	14096.3
$E[K_{\alpha}]$ th.	6930.3	6915.3	14165.0	14097.9
$E[K_{\alpha 1}] - E[K_{\alpha 2}]$ exp.	14.6		67.2	
$E[K_{\alpha 1}] - E[K_{\alpha 2}]$ th.	15.0		67.1	
$\Delta E[K_{\alpha}]$ (FWHM)	3.7	4.6	13.8	13.4
$\Delta E[K_{\alpha}]$ (γ Lorentzian term)	1.85	2.15	6.1	5.9

Table 1: Characteristics values obtained from the XES spectra

From an experimental point of view, one can notice firstly that the optimization was quite easy to do and secondly that the total energy resolution equals the individual energy resolutions of the crystals. Calibration of the motion was done at the Co K-edge, then we moved incident and analysis energies to the Sr K-edge. No effect of the orientation of the crystals with respect to their normal direction (rotation along the fixation point) was noticed. The energy position of the fluorescence peaks is systematically found at lower energy than the theoretical energy, even if the optimization of the CAS was properly done. Unsurprisingly the difference is smaller at the Co K-edge (where the calibration of the motions was done) than at the Sr one. Such difference can be due to the linear displacement achieved during the energy scan, slightly different than the theoretical curve (figure 3). This small difference may induce slight misalignment of the crystal. Other possibility: the coarse displacement between the two studied energy was calculated using the known but not yet controlled value of 500mm for the radius of curvature of the crystals. This effect can also be due to the strains in

the crystal analyser; there is certainly a difference between the theoretical and the curved crystal lattice parameters. This effect is greater for Si (880) than (440).

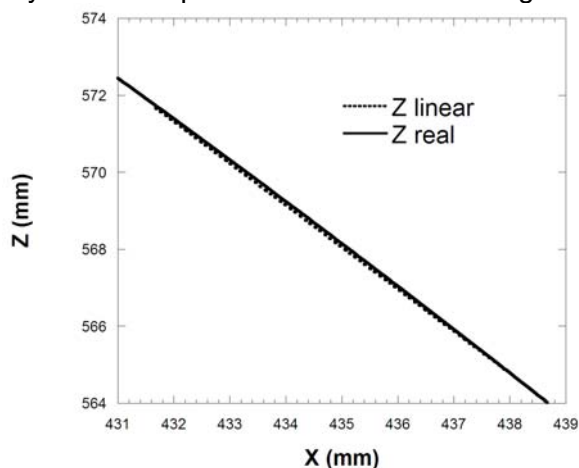


Figure 3: Difference between the linear evolutions achieved during the XES scan and the theoretical real curve for Co $K\alpha$. Right: consequence on the energy determination

Concerning UO_2 sample, we collected also fluorescence spectra using a Si solid state detector placed between crystals CA3 and CA2. Comparison between spectra collected in the same position is shown in fig 4.

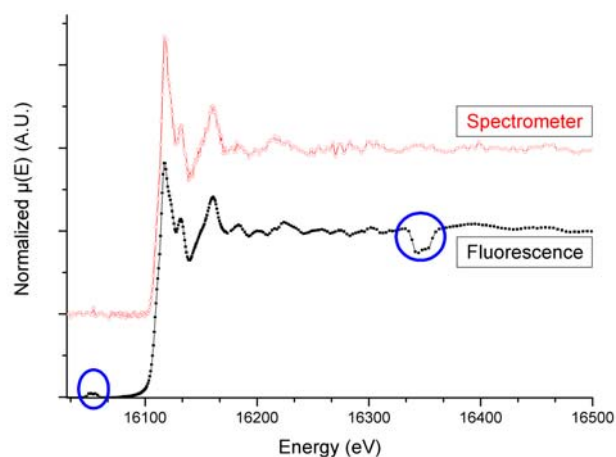


Figure 4: Normalized Sr K edge spectra collected in a UO_2 sample doped with 1400 ppm Sr.

Even if signal/noise ratio is better for direct fluorescence detection, the spectrum XANES/EXAFS could not be exploited due to Bragg peaks shown in blue circles. Several positions in the sample were tested and same result was observed. To summarize, both efficiency and resolution obtained with this experimental set-up even using a high order of reflexion (880) is sufficient to collect XAS data with a diluted light elements in UO_2 .

From a pure crystallographic point of view one can expect a better resolution for the high order of reflexion (880) than the smaller ones (440). This is clearly not the case here. The microstrains level in the curved crystal might be quite high.

The obtained energy resolution at high energy is not sufficient to probe inelastic effects or to perform precise XES studies, but is more than sufficient to do XAS analysis even in a complex matrix.

5. Aspects techniques

5.1 L'environnement échantillon et la table d'expérience

Dans le dernier rapport d'activités, nous avons pointé les légers défauts des enceintes des fentes JJ-Xray "ESRF" qui ne permettaient pas

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

Eric Lahera a conçu un nouveau dispositif d'enceintes pour les fentes sur lesquelles les porte-diodes peuvent se visser. Ces blocs, comme les nouveaux porte-diodes, ont été usinés et sont en place depuis août 2009 (blocs violets sur la figure 1). Toujours dans un souci d'optimiser l'espace, la table a été comme prévu abaissée de 10cm, l'ensemble des stations d'analyse trouvant leur place de manière quasi définitive (figure 2). Cet abaissement nous libère de l'espace sous tous les appareils, indispensable pour le spectromètre, pour le manipulateur d'échantillon du micro-faisceau, mais également pour la station classique (l'espace sous le porte-échantillon est visible sur la figure 1).

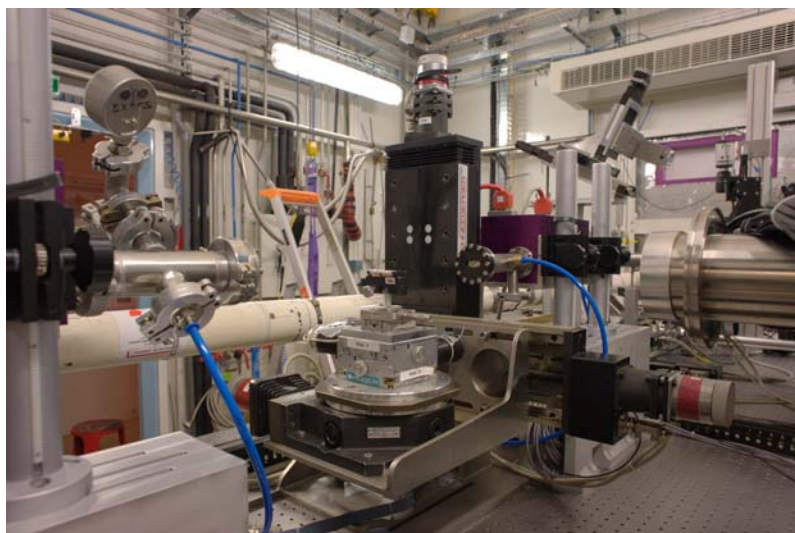


Figure 1: Nouvelles enceintes de fentes et de diodes

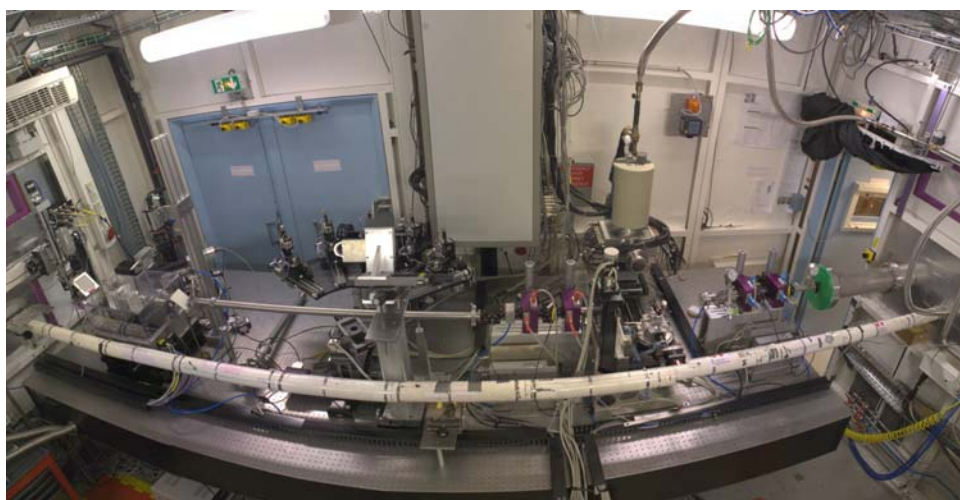


Figure 2: Table d'expérience avec les trois stations, EXAFS standard à droite, cristaux analyseurs au centre et micro-faisceau à gauche

5.2 L'optique et le pilotage

En 2008, l'absence de pannes majeures sur les éléments optiques nous avait permis d'installer des codeurs angulaires sur les deux miroirs. Nous avons poursuivi l'amélioration et la maintenance préventive de la ligne en remplaçant l'ensemble du courbeur du 2nd cristal du monochromateur par un nouveau montage. Les principaux intérêts qu'il y a à changer un montage en fonctionnement depuis 4 ans sont doubles. D'un point de vue purement optique, le cristal en place n'est pas sans défaut. La largeur de la tâche focale (300 μ m) était bien loin de celle obtenue avec le précédent cristal (150 μ m). D'un point de vue électronique, de nombreux contacts sur les jauges de contrainte étaient défectueux. Ces jauges permettant de fixer les limites des mouvements, nous les avons remplacés par des contacts de fin de course plus robustes. Si d'un point de vue connectique le changement était un succès, d'un point de vue optique le nouveau cristal était beaucoup moins bon que le précédent. Nous sommes revenus à l'ancien courbeur une fois les adaptations électroniques effectuées.

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

Pour 2010, l'effectif de la ligne sera réduit à 5 permanents : deux chercheurs (rattachés à l'Institut Néel) et trois ITA INSU (rattachés à l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, OSUG). L'accueil des utilisateurs est actuellement réalisé par les deux scientifiques à 50 % de leur temps sur la ligne (D. Testemale et J.-L. Hazemann), par O. Proux ingénieur de recherche et par I. Alliot, post-doc CEA-Grenoble jusqu'à la mi-février 2010. Très rapidement l'accueil ne pourra donc plus être réalisé que par trois personnes (2 équivalent plein temps).

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) pourraient être accélérés. C'est pourquoi, nous demandons une nouvelle position de poste **d'ingénieur de recherche**, poste bien adapté au fonctionnement de l'instrument. Son activité concernerait deux volets : une partie accueil des utilisateurs et un autre « développement instrumental ». Compte tenu de la répartition des thèmes scientifiques et de l'utilisation par les différents organismes scientifiques **la demande serait plutôt adressée aux Sciences de l'Environnement CNRS (INEE).**

Ce besoin en personnel a tout particulièrement été mis en exergue par le BLRP.

7. Demande financière

7.1 Budget consolidé de 2009

Total contribution CRGs	165 k€
Soutien CEREGE Spectromètre	20 k€
Soutien Institut Néel Spectromètre	20 k€
A.N.G.D. "FAME+"	4 k€

Total **209 k€**

7.2 Budget prévisionnel pour 2010

Dépenses récurrentes

<i>Sommes dues à l'ESRF</i>	47 k€
<i>Ligne et Optique</i>	31 k€
<i>Instrument</i>	47 k€

Petits équipement

<i>Régulation Autoclave haute-pression / haute-température dédiée à la ligne</i>	40 k€
--	-------

Total contribution CRGs **165 k€**

Demande de crédit d'intervention via l'OSUG

<i>Demande INSU "crédit d'intervention"</i>	41 k€
---	-------

ANGD FAME+ **4 k€**

Budget consolidé prévu en 2010 **210 k€**

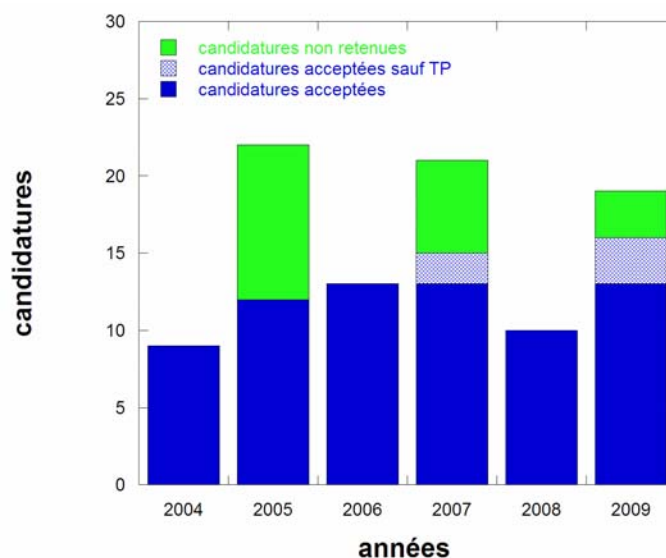
8. Bilan des actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2009

- 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'ANGD FAME+ pour les utilisateurs ou futur utilisateurs de la ligne, du 12 au 15 mai 2009, 6^{ème} édition de cet atelier.

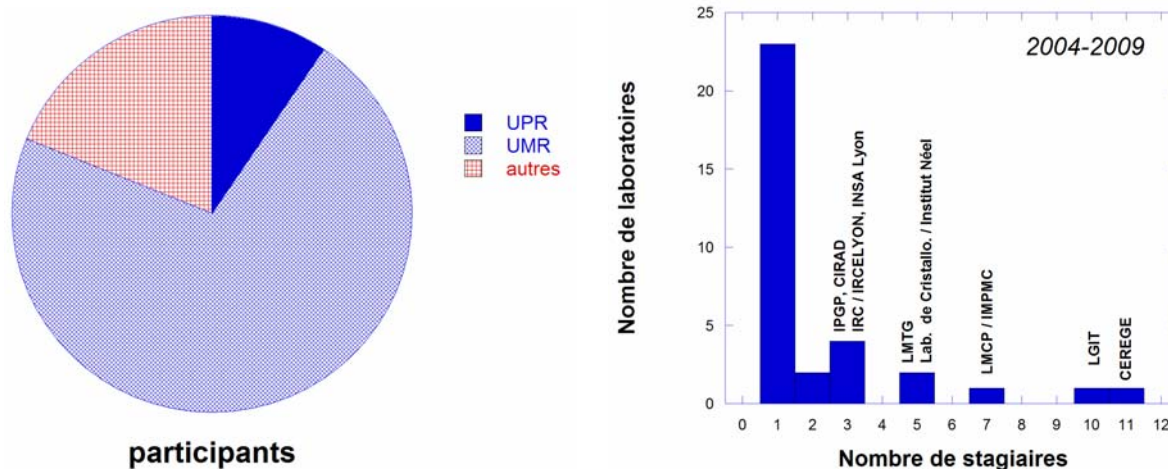
8.1 A.N.G.D. FAME+

Dix-neuf candidatures ont été reçues pour cette formation, seize personnes l'ont suivi, issues de quatorze laboratoires différents (la liste des laboratoires est donnée en fin de document). Treize personnes ont suivi l'ensemble de la formation, trois uniquement la partie cours et analyse sur ordinateur. Nous retrouvons le nombre de candidatures de 2005 (22) et 2007 (21) après la légère baisse de 2008 consécutive à une programmation début septembre non idéale (les enseignants-chercheurs sont en général pris par la rentrée, les doctorants de première année n'avaient pas encore commencé leur thèse) couplée à la tenue 4 mois auparavant d'une formation européenne à l'ESRF (et sur la ligne FAME) réunissant 20 étudiants, formation dédiée aux applications du rayonnement synchrotron aux sciences de l'environnement (HSC8: Synchrotron Radiation and Neutron Techniques in Environmental Sciences).



Depuis 2004 et après six formations, 85 stagiaires de 34 laboratoires ont été formés. Ces stagiaires travaillent à 80% dans des laboratoires CNRS (UPR ou UMR). La moitié d'entre eux sont issus de 5 laboratoires utilisant très régulièrement la ligne (CEREGE, Aix en Provence, LGIT, Grenoble, LMCP/IMPMP, Paris, LMTG, Toulouse, Lab. de Cristallographie / Institut Néel, Grenoble) et touchant les thématiques scientifiques de l'INSU ou l'INEE. L'autre moitié (3 participants et moins par laboratoire) proviennent de laboratoires ou organismes utilisant fréquemment (IPGP, Paris, IRC/IRCELYON, Lyon, CIRAD, Avignon et La Réunion, INSA, Lyon), moins fréquemment voir pas du tout la ligne (23 laboratoires n'ont envoyé qu'une fois un stagiaire). Cette hétérogénéité dans la répartition des stagiaires semble montrer que le double objectif que nous nous sommes fixés au départ du projet à savoir d'ouvrir la ligne à l'ensemble de la communauté des sciences de l'univers et de fédérer les utilisateurs de la ligne est respecté.

Une évaluation écrite a été effectuée à la fin du stage (certaines remarques relevées dans ces évaluations sont reprises entre guillemets par la suite). Treize questionnaires ont été retournés (ceux des stagiaires à "plein temps"). Une évaluation orale a également été réalisée. A chaud, les treize stagiaires se sont déclarés très satisfaits de la formation.



Les stagiaires sont en majorité issus de laboratoire associés à l'Institut National des Sciences de l'Univers du CNRS. Plus que leur laboratoire d'origine, les thèmes des présentations orales que les 13 stagiaires "plein temps" ont donnés le premier jour nous renseigne sur les thématiques scientifiques des chercheurs. Sur ces 13, 4 travaillent dans le contexte des fluides hydrothermaux ou marins et des hautes pressions (interactions fluides-roches en contexte hydrothermal océanique, transferts de cadmium et zinc par les fluides hydrothermaux, réduction microbienne des métaux et métalloïdes sous pression, Synthèse et caractérisation de matériaux sous haute pression), 4 dans le domaine de l'environnement (valorisation de cendres minérales, spéciation du cuivre dans les sols de vigne et bassins d'infiltration des eaux pluviales, caractérisation des phases porteuses de métaux en Seine, étude de la toxicité de l'uranium, du sélénium et du cadmium), 3 sur des thématiques matériaux (migration thermique du Xe, amélioration des propriétés du quartz, dépôt et caractérisations de zirconate de lanthane) et 2 sur des thématiques "chimie" (caractérisation de oxo-ions de neptunium, étude *in operando* de l'oxydation du méthanol par le rhénium).

Sur les seize stagiaires, huit stagiaires étaient doctorants, trois post-doctorants, trois ITA CNRS, une maîtresse de conférences et une chercheuse. Enfin, le caractère national (voir international) de la formation est bien affirmé. La répartition géographique des stagiaires suit globalement celle des utilisateurs de la ligne: Grenoble, Lyon, Paris & Saclay, Aix-en-Provence & Marcoule, Montpellier, Toulouse, Lille, Max Planck Institut (en collaboration avec le LST de Lyon).

Leurs attentes telles qu'explicitées dans la demande d'inscription portent sur les deux domaines abordés par la formation: 1) le pilotage de la ligne et son fonctionnement, 2) l'analyse des données. Comme pour les années précédentes nous pouvons noter une disparité des attentes couplée à une relative disparité des niveaux: "maîtriser et acquérir de l'autonomie dans le processus de traitement des données", "mieux préparer, comprendre et analyser les mesures EXAFS prévues", "ouvrir sans doute d'autres idées d'utilisation de l'absorption X". Trois stagiaires n'avaient jamais fait d'expériences d'absorption X. En ce qui concerne l'analyse EXAFS proprement dite, la moitié des stagiaires étaient relativement expérimentés, l'autre moitié moins aguerris voir novices. Nous avons pu faire deux groupes et adapter le contenu de chaque module et leur enchaînement (cf le planning ci-dessous).

Dans l'évaluation de la formation précédente, un stagiaire avait souligné qu'il aurait aimé un **fil rouge avec un même composé** pour l'ensemble des travaux pratiques, "enregistrement

d'un spectre sur la ligne, extraction des données, simulation". Nous avons suivi cette procédure pour l'un des groupes de stagiaires, les plus débutants, pour lesquels nous avons jugé qu'avoir une telle vue d'ensemble était le plus profitable étant donné qu'il n'était pas possible de planifier ceci pour les deux groupes. Le tableau ci-dessous récapitule la démarche proposée aux deux groupes pour les quatre demi-journées de travaux pratiques / dirigés qui ont suivi les quatre cours (EXAFS, XANES, optique, détecteurs) du premier jour.

	Groupe "débutant"	Groupe "expert"
1	<i>Expérience sur la ligne.</i> Concrétisation des notions vues dans les cours, analyse d'une solution aqueuse de Fe ³⁺ (Fe(H ₂ O) ₆) en transmission (solution concentrée) et fluorescence (solution diluée)	<i>Analyse EXAFS</i> multi-spectres
2	<i>Calculs XANES</i> sur un octaèdre de Fe entouré de molécules d'eau (octaèdre parfait, influence de la distorsion...)	<i>Réglage de la ligne.</i> Présentation de la ligne, changement de l'angle d'incidence des miroirs, de la gamme d'énergie
3	<i>Analyse EXAFS</i> des spectres des solutions aqueuses de Fe ³⁺	<i>Réglage de la ligne.</i> Focalisation HxV du faisceau, réglage sur une grande gamme d'énergie (mesure de l'énergie de coupure des miroirs)
4	<i>Réglage de la ligne.</i> Changement de l'angle d'incidence des miroirs, de la gamme d'énergie, focalisation, calibration	<i>Calculs XANES</i> (expérience numérique) sur un octaèdre de Fe entouré de molécules d'eau (octaèdre parfait, influence de la distorsion...)

Les stagiaires ont été en très grande majorité intéressés par l'ensemble des cours généraux, "cours très clairs et pédagogiques". Une stagiaire propose de "condenser les deux cours d'introduction à l'EXAFS et au XANES en une introduction à la Spectroscopie d'Absorption X", pour éviter "quelques redondances" en ajoute une autre. D'un autre côté, ces redondances peuvent être utiles pour aborder des notions telles que l'interaction photon-matière à des stagiaires non experts dans le sujet. Les deux cours sur l'optique et les systèmes de détection ont intéressé les stagiaires, même s'ils ont eu parfois "un peu de mal à suivre le cours sur les systèmes de détection [...] dû à (un) manque de connaissance initiale".

Les stagiaires sont en grande majorité intéressés par les travaux dirigés sur ordinateur pour les calculs XANES et EXAFS, avec même beaucoup d'attentes (trop?). Les formateurs ont également trouvé les groupes très actifs, avec beaucoup d'interactions, de questions. Les critiques relevées et améliorations suggérées portent sur 4 points :

- d'un point de vue organisation, deux intervenants pour les calculs XANES permettraient de mieux répondre aux questions des stagiaires. De plus, plusieurs intervenants pendant les TD permettent à "chacun de donner son point de vue et de reformuler les choses à sa façon", comme cela a été fait pour les TD d'EXAFS
- d'un point de vue de l'enchaînement des enseignements, une stagiaire propose d'avoir, si possible, les travaux dirigés EXAFS et XANES juste après les cours correspondants, ces cours étant "rapides et difficiles à suivre pour les non-initiés".
- sur le fond pour le TD XANES, la "manipulation du logiciel est claires pour les débutants", le "TD était bien fait" mais certains n'ont pas bien saisi l'application de ce calcul numérique en complément de la mesure d'absorption X. Une autre stagiaire "aurait aimé voir comment aborder un spectre réel [...] comme proposé à la toute fin sur la magnétite".

- sur le fond pour le TD EXAFS, une demi-journée n'est pas suffisante pour aborder toutes les parties souhaitées par les stagiaires, "voir les détails de l'analyse par Athena, la combinaisons linéaire des spectres" par exemple, "un peu court [...] mais cela va permettre de dépouiller correctement les spectres".

Une proposition et une attente commune se dégagent des évaluations écrites et orales. Les stagiaires aimeraient pouvoir **appliquer les techniques d'analyse proposées à leur problématique personnelle, avoir plus de temps** pour les TD XANES et EXAFS. Une possibilité évoquée est d'occuper une partie de la demi-journée de libre à ça, en proposant des ateliers optionnels, ou les intervenants pourraient répondre aux questions des stagiaires.

Conclusions

L'ensemble des stagiaires a trouvé la formation **très satisfaisante, "enrichissante", "très efficace"**, répondant bien à leurs besoins. Une stagiaire a trouvé "la formation un peu courte (n'ayant jamais été utilisatrice de la ligne", une seconde que la durée des séances devrait être "un peu plus longue pour avoir le temps d'approfondir un peu plus" (avis partagé par plus de la moitié des stagiaires qui pensent que la durée de 3,5 journées peut être augmentée), une troisième que "le planning est dense et on aurait envie de passer plus de temps sur chacun des points" tout en concluant qu'au final "c'est positif, ça donne envie d'aller plus loin".

Après avoir formés **deux groupes « expert » et « débutant »** en 2007, nous avons expérimenté cette année l'idée d'un **fil rouge avec un même composé modèle analysé** expérimentalement et théoriquement pour le groupe « **débutant** ». Cet essai semble bien correspondre aux attentes et au niveau des stagiaires. Même si cela reste difficile à faire du point de vue du planning (faire coïncider l'enchaînement croisé des modules sur l'instrument et sur les ordinateurs avec le fil rouge), nous allons essayer de le faire également pour le groupe expert l'an prochain.

8.2 Bilan des formations

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

9. Publications et communications

9.1 Statistiques

Pour évaluer la production scientifique de la ligne, nous avons récapitulé ici trois paramètres : a) le nombre d'articles en fonction de l'année de parution (fig. 1) ou du facteur d'impact de la revue (fig. 2), b) le rang en termes de facteur d'impact de ces mêmes revues et c) le nombre de citations des principaux articles par année (table 1).

a) Globalement, le nombre d'articles publiés par année est en constante augmentation depuis l'ouverture de la ligne aux utilisateurs. La qualité des revues dans lesquels ces articles sont parus est bonne : 2/3 des articles pour la période 2002-2009 sont dans des revues avec un facteur d'impact supérieur à 3, le facteur d'impact moyen est de 3.13.

b) Les thématiques de recherche principales de la ligne sont bien illustrées par le grand nombre d'articles publiés dans des revues parmi les mieux placés dans leur domaine : *Geochimica et Cosmochimica Acta* et *Chemical Geology* (3/64 et 6/64), *Environmental Science & Technology* (7/163), *Physical Review B* (10/62)...

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 physique et de la biologie.

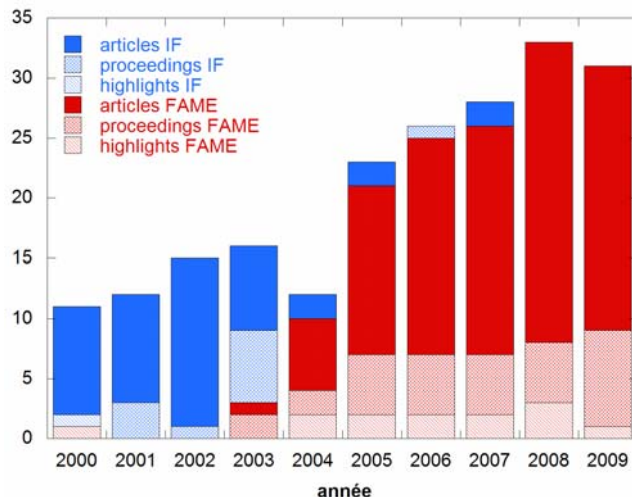


Figure 1 : Nombres d'articles, d'actes de colloques et de highlights portant sur des expériences effectuées sur l'expérience EXAFS, sur IF et sur FAME (ouverture de la ligne en septembre 2002). (au 10/10/2009)

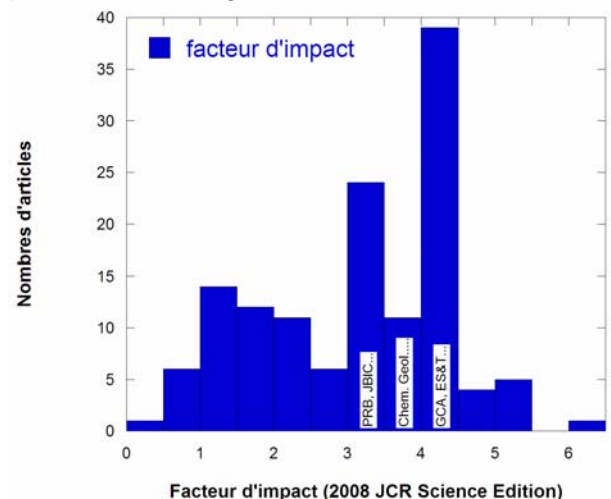


Figure 2 : Répartition du nombre d'articles et proceedings en fonction du facteur d'impact des journaux.

année	article	citations
2002	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 1549-1567	60
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	72
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	92
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 3453-3480	43
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	80
	Tournassat C. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 36 (2002) 493-500	64
2003	Della Longa S. <i>et al.</i> , <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	15
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 37 (2003) 75-80	58
	Martin P. <i>et al.</i> , <i>J. Nucl. Mater.</i> 312 (1) (2003) 103-110	9
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	32
	Biquard X. <i>et al.</i> <i>Journal of Superconductivity</i> 16 (2003) 127-129	10
2004	Giraud R. <i>et al.</i> , <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	36
	Hori Y. <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> 84 (2004) 206-208	25
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	43

	Marcus M. A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	28
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	29
2005	Cancès B. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 39 (2005) 9398-9405	25
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 1173-1198	26
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 4007-4034	27
	Panfili F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284	28
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973	35
	Titov A. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 72 (2005) 115209	27
	2006	Guiné V. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 40 (2006) 1806-1813
Proux O. <i>et al.</i> , <i>Journal of Synchrotron Radiation</i> 13 (2006) 59-68		30
Kirpichtchikova T. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 70 (2006) 2163-2190		29
Laulhé C. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 74 (2006) 014106		17
Morin G. <i>et al.</i> , <i>Elements</i> 2 (2006) 97-101		20
2007	Juhin <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 76 (2007) 054105	11
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 71 (2007) 95-128	22
	Takahashi Y. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 71 (2007) 984-1008	20
	Murayama H. <i>et al.</i> , <i>Applied Catalysis A: General</i> 318 (2007) 137-142	17
	Auffan <i>et al.</i> , <i>Langmuir</i> 24 (2008) 3215-3222	5
2008	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 42 (2008) 1766-1772	7
	Juillot F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 72 (2008) 4886-4900	6
	Magnien V. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 72 (2008) 2157-2168	5

Table 1 : Nombre de citations (au 19/10/2009) des articles les plus cités, par année

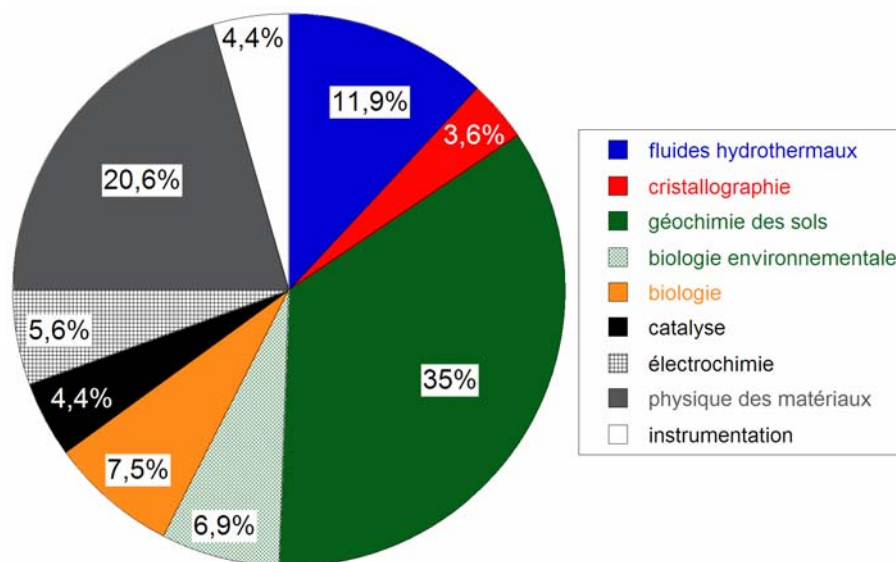


Figure 3 : Répartition des articles et proceedings publiés depuis 2002 en fonction des thématiques (moyenne sur 160 articles et proceedings)

9.2 Articles

- 2009-1** Afanasiev P., Jobic H., Lorentz C., Leverd P., Mastubayashi N., Piccolo L., Vrinat M., "Low-Temperature Hydrogen Interaction with Amorphous Molybdenum Sulfides MoS", *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 4139-4146
- 2009-2** Avoscan L., Carrière M., Proux O., Sarret G., Degrouard J., Covès J., Gouget B., "Enhanced selenate accumulation in *Cupriavidus metallidurans* CH34 does not trigger a detoxification pathway", *Appl. Environ. Microb.* **75** (2009) 2250-2252
- 2009-3** Avoscan L., Milgram S., Untereiner G., Collins R., Khodja H., Covès J., Hazemann J.-L., Carrière M., Gouget B., "Assessment of uranium and selenium speciation in human and bacterial biological models to probe changes in their structural environment", *Radiochim. Acta* **97** (2009) 375-383
- 2009-4** Auffan M., Rose J., Orsière T., De Méo M., Thill A., Zeyons O., Proux O., Chaurand P., Spalla O., Botta A., Wiesner M. R., Bottero J.-Y., "DNA damage generated by redox processes occurring at the surface of cerium dioxide nanoparticles", *Nanotoxicology* **3** (2009) 161-171

- 2009-5** Bénard A., Rose J., Bottero J.-Y., Hazemann J.-L., Proux O., Trotignon L., Nonat A., Chateaug L., "Molecular-scale determination and modeling of Pb release mechanisms during the alteration of portland cement", *Adv. Cem. Res.* **21** (2009) 1-10
- 2009-6** Blonkowski S., Defay E., Biquard X., "Sign of the nonlinear dielectric susceptibility of amorphous and crystalline SrTiO₃ films", *Phys. Rev. B* **79** (2007) 104108
- 2009-7** Da Silva C., Proux O., Hazemann J.-L., James-Smith J., Testemale D., Yamaguchi T., "X-ray Absorption Spectroscopy Study of Solvation and Ion-Pairing in Aqueous Gallium Bromide Solutions at Supercritical Conditions", *J. Mol. Liq.* **147** (2009) 83-95
- 2009-8** Egal M., Casiot C., Morin G., Parmentier M., Bruneel O., Lebrun S., Elbaz-Poulichet F., "Kinetic control on the formation of tooeleite, schwertmannite and jarosite by Acidithiobacillus ferrooxidans strains in an As(III)-rich acid mine water", *Chem. Geol.* **265** (2009) 432-441
- 2009-9** Fakih M., Davranche M., Dia A., Nowack B., Morin G., Petitjean P., Châtellier X., Gruau G., "Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight", *Chem. Geol.* **147** (2009) 83-95
- 2009-10** Geantet C., Millet J.-M., "Use of in situ XAS Techniques for catalysts characterization and design", in Design of heterogeneous catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling, Ed. U. Ozkan, Wiley-VCH GmbH et Co. KGaA, Weinheim, (2009) p 259-293 (ch. 11)
- 2009-11** Hazemann J.-L., Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E., Da Silva C., Braillard A., Testemale D., Diot M.-A., Alliot I., Delnet W., Manceau A., Gélébart F., Morand M., Dermigny Q., Shukla A., "High Resolution Spectroscopy on an X-ray Absorption Beamline", *J. Synchrotron Radiat.* **16** (2009) 283-292
- 2009-12** Jacquamet L., Traoré D. A. K., Ferrer J.-L., Proux O., Testemale D., Hazemann J.-L., Nazarenko E., El Ghazouani A., Caux-Thang C., Duarte V., Latour J.-M., "Structural characterization of the active form of PerR: insights into the metal-induced activation of PerR and Fur proteins for DNA binding", *Mol. Microbiol.* **73** (2009) 20-31
- 2009-13** Jeanson A., Berthon C., Coantic S., Den Auwer C., Floquet N., Funke H., Guillaneux D., Hennig C., Martinez J., Moisy Ph., Petit S., Proux O., Quemeneur E., Solari P. L., Subra G., "The role of aspartyl-rich pentapeptides in comparative complexation of actinide(IV) and iron(III). Part 1", *New J. Chem.* **33** (2009) 976-985
- 2009-14** Lahlah J., Renault P., Cazevieille P., Buzet A., Hazemann J.-L., Womes M., Cambier P., "Geochemical resilience of a Ferralsol subjected to anoxia and organic matter amendment", *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73** (2009) in press
- 2009-15** Levard C., Doelsch E., Rose J., Masion A., Basile-Doelsch I., Proux O., Hazemann J.-L., Borschneck D., Bottero J.-Y., "Ni speciation within an andosol: an original laboratory approach", *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 4750-4760
- 2009-16** Oelkers E. H., Benezeth P., Pokrovski G.S., "Thermodynamic databases for water-rock interaction", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70** (2009) 1-46.
- 2009-17** Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Bazarkina E. F., Hazemann J.-L., Proux O., "An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids", *Chem. Geol.* **259** (2009) 17-29
- 2009-18** Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L., Proux O., "A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling", *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 5406-5427
- 2009-19** Sarret G., Willems G., Isaure M.-P., Marcus M. A., Fakra S. C., Frérot H., Pairis S., Geoffroy N., Manceau A., Saumitou-Laprade P., "Zinc distribution and speciation in Arabidopsis halleri Arabidopsis lyrata progenies presenting various zinc accumulation capacities", *New Phytologist* **184** (2009) 581-595
- 2009-20** Tella M., Pokrovski G.S. "Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study", *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 268-290
- 2009-21** Testemale D., Dufaud F., Martinez I., Benezeth P., Hazemann J.-L., Schott J., F. Guyot, "An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C", *Chem. Geol.* **259** (2009) 8-16
- 2009-22** Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B., Hazemann J.-L., "An XAS study of the chloride complexing of Fe(II) in brines to supercritical conditions", *Chem. Geol.* **264** (2009) 295-310
- 2008-1** Arcovito A., Moschetti T., D'Angelo P., Mancini G., Vallone B., Brunori M., Della Longa S., "An X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy joint study of neuroglobin", *Arch. Biochem. Biophys.* **475** (2008) 7-13.

- 2008-2** Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A., Hazemann J.-L., Chaneac C., Jolivet J.-P., Wiesner M., Van Geen A., Bottero J.-Y., "Enhanced adsorption of arsenic onto nanomaghemites: As(III) as a probe of strong surface heterogeneity", *Langmuir* **24** (2008) 3215-3222.
- 2008-3** Cancès B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Polyá D., Vaughan D.J., Hazemann J.-L., Proux O., Brown Jr. G. E., Calas G., "Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: a XAS based study", *Sci. Total Environ.* **397** (2008) 178-189
- 2008-4** Carrière M., Proux O., Milgram S., Thiebault C., Avoscan L., Barre N., Den Auwer C., Gouget B. "TEM and EXAFS investigation of uranium repartition and speciation after accumulation in NRK-52E renal cells", *J. Biol. Inorg. Chem.* **13** (2008) 655-662.
- 2008-5** Chaspoul F.R., Le Droguene M.F., Barban G., Rose J., Gallice P.M., "A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH", *Waste Management* **28** (2008) 1324-1330.
- 2008-6** Cottineau T., Richard-Plouet M., Rouet A., Puzenat E., Sutrisno H., Piffard Y., Petit P.E., Brohan L., "Photosensitive Titanium Oxo-polymers: Synthesis and Structural Characterization", *Chemistry of Materials* **20** (2008) 1421-1430
- 2008-7** Diesing W.E., Sinaj S., Sarret G., Manceau A., Flura T., Demaria P., Siegenthaler A., Sappin-Didier V., Frossard E. "Zinc speciation and isotopic exchangeability in soils polluted with heavy metals", *European Journal of Soil Science*, **59** (2008) 716-729
- 2008-8** Frizi N., Blanchard P., Payen E., Baranek P., Rebeilleau M., Dupuy C., Dath J.-P., "Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase", *Catalysis Today*, **130** (2008) 272-282
- 2008-9** Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galois L., Hazemann J.-L., "Structural relaxation around substitutional Cr³⁺ in pyrope garnet", *American Mineralogist* **93** (2008) 800-805
- 2008-10** Juillot F., Maréchal C., Ponthieu M., Cacaly S., Morin G., Benedetti M. Hazemann J.-L., Proux O., Guyot F., "Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite", *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (2008) 4886-4900
- 2008-11** Liu W., Brugger J., Etschmann B., Testemale D., Hazemann J.-L., "The solubility of nantokite (CuCl(s)) and Cu speciation in low density fluids near the critical isochore: an in-situ XAS study", *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (2008) 4094-4106
- 2008-12** Liu X, Fattahi M., Montavon G., Grambow B., "Selenide retention onto pyrite under reducing conditions", *Radiochimica Acta*, **96** (2008) 473-479
- 2008-13** Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., de Ligny D., Pascarelli S., Vickridge I., Pinet O., Richet P., "Redox kinetics diffusion mechanisms in silicate melts: the effect of alkali", *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (2008) 2157-2168
- 2008-14** Manceau A., Nagy K.L., Marcus M.A., Lanson M., Geoffroy N., Jacquet T., Kirpichtchikova T. "Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface", *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 1766-1772
- 2008-15** Morin G., Ona-Nguema G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Proux O., Guyot F., Calas G., Brown Jr. G. E., "EXAFS analysis of arsenite and arsenate adsorption on maghemite", *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 2361-2366
- 2008-16** Oger P. M., Daniel I., Simionovici A., Picard A., "Micro-X-ray absorption near edge structure as a suitable probe to monitor live organisms", *Spectrochim. Acta B* **63** (2008) 512-517
- 2008-17** Pagès D., Rose J., Conrod S., Cuiñé S., Carrier P., Heulin T., Achouak W. "Heavy Metal Tolerance in *Stenotrophomonas maltophilia*", *PLoS ONE* **3** (2008) e1539
- 2008-18** Poger D., Fillaux C., Miras R., Crouzy S., Delangle P., Mintz E., Den Auwer C., Ferrand M., "Interplay between glutathione, Atx1 and copper: X-ray absorption spectroscopy determination of Cu(I) environment in an Atx1 dimer", *J. Biol. Inorg. Chem.* **13** (2008) 1239-1248
- 2008-19** Pokrovski G. S., Roux J., Hazemann J.-L., Borisova Y. A., Gonchar A. A., Lemeshko M. P., "In situ X-ray absorption spectroscopy: measurement of vapor-brine fractionation of antimony at hydrothermal conditions", *Mineral. Mag.* **72** (2008) 667-681
- 2008-20** Sadoc A., Sabra M., Proux O., Hazemann J.-L., Bondi K. S., Kelton K.F., "Zr and Hf microalloying in an Al-Y-Fe amorphous alloy. Relation between local structure and glass-forming ability", *Philosophical Magazine* **88** (2008) 2569-2582
- 2008-21** Sammut M.L., Rose J., Fiani E., Depoux, Ziebel A., Hazemann J.-L., Proux O., Noack Y., "Determination of Zinc speciation in steel plant flying dust", *Chemosphere*, **70** (2008) 1945-1951
- 2008-22** Schlegel M., "Polarized EXAFS characterization of the sorption mechanism of yttrium on hectorite", *Radiochim. Acta*, **96** (2008) 667-672
- 2008-23** Straczek A., Sarret G., Manceau A., Hinsinger P., Jaillard B., "Zinc distribution and speciation in roots of various genotypes of tobacco exposed to Zn", *Environ. Exp. Bot.* **63** (2008) 80-90

- 2008-24** Tella M., Pokrovski G. S., "Antimony(V) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: an X-ray absorption fine structure spectroscopy and potentiometric study", *Mineral. Mag.* **72** (2008) 205-209
- 2008-25** Titov A. A., Kulatov E. T., Uspenskii Yu. A., Tugushev V. V., Mariette H., Cibert J., "X-Ray Absorption Spectroscopy for the Study of Spatial Mn Ion Distribution in Diluted Magnetic Semiconductors and Discrete Heterostructures", *Bull. Lebedev Physics Institute* **35** (2008) 57–62

9.3 Conférences

Proceedings

- 2009-1** Arcovito A., D'Angelo P., Della Longa S., "Structure and dynamics of heme proteins using X-ray Absorption Spectroscopy", 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012195
- 2009-2** Brugger J., Pring A., Reith F., Etschmann B. Liu, W. "Towards molecular-level understanding of geochemical processes in mineral exploration", *J. Geochem. Explor.* **101** (2009) 12
- 2009-3** Chevreux S., Solari P.-L., Roudeau S., Deves G., Alliot I., Testemale D., Hazemann J.-L., Ortega R., "EXAFS analysis of a human Cu,Zn SOD isoform focused using non-denaturing gel electrophoresis", 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012205
- 2009-4** Cochain B., Neuville D. R., Roux J., De Ligny D., Testemale D., Pinet O., Richet P., "Iron Redox Reactions in Model Nuclear Waste Glasses and Melts", Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1124** (2009) Q03-02
- 2009-5** Della Longa S., Arcovito A., Brunori M., Castiglione N., Cutruzzolà F., D'Angelo P., Giardina G., Rinaldo S., "XAS study of the active site of a bacterial heme-sensor", 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012202
- 2009-6** James-Smith J., Brugger J., Cauzid J., Testemale D., Hazemann J.-L., Liu W., Proux O., "Metal speciation in fluid inclusions using microbeam X-ray absorption spectroscopy", *J. Geochem. Explor.* **101** (2009) 51
- 2009-7** Kelly S. D., Bare S. R., Greenlay N., Azevedo G., Balasubramanian M., Barton D., Chattopadhyay S., Fakra S., Johannessen B., Newville M., Pena J., Pokrovski G. S., Proux O., Priolkar K., Ravel B. and Web S., "Comparison of EXAFS Foil Spectra from Around the World", 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012032
- 2009-8** Liu W., Brugger J., Etschmann B., Testemale D., Hazemann J.-L., "A synchrotron X-ray absorption spectroscopic study of copper solubility and speciation in supercritical water", *J. Geochem. Explor.* **101** (2009) 64
- 2008-1** Bazarkina E.F., Pokrovski G.S., Zotov A.V., "Cadmium and zinc behaviour in chloride-rich hydrothermal fluids: Insights from solubility and partitioning experiments and in situ XAFS spectroscopy", 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin (7-11 Sep. 2008) *Water, Steam, and Aqueous Solutions - Advances in Science and Technology for Power Generation*, Publ. VDI, Association of German Engineers, (2008) 125
- 2008-2** Bruyère R., Prat A., Goujon C. and Hazemann J.-L., "A new pressure regulation device using high pressure isolation valves", *Journal of Physics: Conference Series* **121** (2008) 122003
- 2008-3** Dabo D, Raimbault L, Badreddine R, Chaurand P, Rose J, De Windt L, "Characterisation of Glassy and Heterogeneous Cementing Phases of Municipal Solid Waste of Incineration (MSWI) Bottom Ash", 9th International Congress for Applied Mineralogy, Brisbane, Australia, (8-10 Sept. 2008), *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication series* **8** (2008) 95- 100
- 2008-4** Doelsch E., Legros S., Rose J., Masion A., Proux O., Hazemann J.L., Saint Macary H., Bottero J.Y., "First insights of copper and zinc speciation within a pig slurry: an X-ray absorption spectroscopy study", *Trace elements in animal production systems*, ed. by P. Schlegel, S. Durosoy, A.W. Jongbloed, Wageningen Academic Publishers, (2008) 253-254
- 2008-5** Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C, Nassif V, Proux O, Hazemann J.L., "XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide", *Nucl. Instr. Meth. B* **266** (2008) 2887-2891

Conférences orales

- 2009-1** Afanasiev P., "Understanding of HDS catalysts: where we are?", 2009 Fall American Chemical Society meeting, Washington DC (16-20 Aug. 2009) (**Keynote lecture**)
- 2009-2** Arcovito A., Della Longa S., "Structure and dynamics of heme protein using x-ray absorption spectroscopy", 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009) (**Invited lecture**)

- 2009-3** Baldacchino G., Saffré D., Atinault E., Vigneron G., Testemale D., Hazemann J.-L., "X-rays radiolysis / spectroscopy at ESRF synchrotron", *Radiation chemistry in the 21st century*, Place University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA (12-15 Jul. 2009)
- 2009-4** Chevreux S., Lorenzo-Solari P., Roudeau S., Deves G., Hazemann J.-L., Ortega R., "Spectroscopie d'absorption des rayons X des isoformes de la superoxyde dismutase séparées sur gel d'électrophorèse", *4^{ème} Spectr'Atom 2009*, Pau, France (11-14 May 2009)
- 2009-5** Cochain B., Neuville D.R., de Ligny D., Testemale D., Baudalet F., Itié J.-P., Richet P. "Kinetics of iron redox reactions in silicate melts: A high temperature Xanes study on silicate melts", *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-6** D'Angelo P., Chillemi G., "Combined techniques in the structural investigation of ions in solution: the symbiosis XAS - Molecular Dynamics", *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-7** Desaunay A., Guiné V., Causse, B., Muris M., Sarret G., Spadini L., Delolme C., Vince E., Martins J.M.F., "Heavy metal sorption onto Gram-negative bacteria: a combined approach of solution chemistry, TEM-EDS and EXAF Spectroscopy", *10th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Chihuahua, Mexico (13-18 July 2009)
- 2009-8** Etschmann B., Liu W., Brugger J., Testemale D., Hazemann J.-L., Müller H. & Proux O. "Copper Speciation and Partitioning between Vapor and Liquid Phases in Sulphuric Solution: An XAS Study", *19th Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 June 2009)
- 2009-9** Fandeur D., Juillot F., Morin G., Webb S., Olivi L., Hazemann J.-L., Brown G.E. & Fritsch E. "XANES Investigation of the Redox Behavior of Cr in a Tropical Context", *19th Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 June 2009)
- 2009-10** Frérot H., Sarret G., Faucon P. M., Willems G., Roosens N., Créachl A., Verbruggen N., and Saumitou-Laprade P., "Genetic and microfluorescence analysis of Zn and Cd hyperaccumulation in *Arabidopsis halleri*", *Workshop of the COST ACTION 859, Biofortification, sequestration and detoxification – An integrated approach*, Szeged, Hungary (16-17 Apr. 2009) (**keynote lecture**)
- 2009-11** Guyot F., Daval D., Testemale D. & Martinez I. "Investigating the Dissolution Behaviour of Fayalite (Fe₂SiO₄) by in situ X-Ray Absorption Spectroscopy", *19th Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 June 2009)
- 2009-12** Juillot F., Fandeur D., Fritsch E., Morin G., Olivi L., Webb S., Hazemann J.L., Ambrosi J.P., Brown Jr. G.E. "Synchrotron-based redox behavior of chromium during weathering of ultramafic rocks in New-Caledonia", *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, April 2009
- 2009-13** Kelly S. D., Bare S. R., Greenlay N., Azevedo G., Balasubramanian M., Barton D., Chattopadhyay S., Fakra S., Johannessen B., Newville M., Pena J., Pokrovski G. S., Proux O., Priolkar K., Ravel B., "Comparison of EXAFS spectra of simple metal foils", *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-14** Legros S., Doelsch E., Chaurand P., Masion A., Rose J., Feder F., Sansoulet J., Gaudet J-P., Proux O., Hazemann J.-L., Briois V., Saint-Macary H. and Bottero J.-Y. "Evaluation de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc par une approche multi-échelle", *Séminaire matière organique et environnement*, Sainte-Maxime, France (26 -29 Feb. 2009)
- 2009-15** Lenoir T., Manceau A., Marcus M.A. "Determining the number of species from multi-component XAFS data", *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-16** Llorens-Alliot I., Proux O., Testemale D., Joly Y., Rose J., Chaurand P., Lahera E., Delnet W., Hazemann J.-L., "Improvement of the local order structure using X-ray emission spectroscopy: application to nickel compounds", *Very Heavy Metals 2009*, Canet en Roussillon, France, (27 May – 1^{er} June 2009)
- 2009-17** Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Skanthakumar S., Soderholm L., "X-ray views of the defect structure and chemistry of environmental nanoparticles", *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009) (**Plenary lecture**)
- 2009-18** Masion A., Rose J., Auffan M., Levard C., Chaurand P., Labille J., Wiesner M.R., Bottero J.Y., "Natural and engineered nanoparticles in soils and surface waters: occurrence, benefits and risks", *SOWACOR 1st Annual Assembly*, Utrecht, Netherlands (18-19 May 2009) (**Invited lecture**)
- 2009-19** Masion A., Bottero J.Y., Rose J., Auffan M., Labille J., Wiesner M.R., "Nanofiltration and adsorption for water treatment – the need for nanotechnologies", *OECD Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology*, Paris, France (15-17 Jul. 2009) (**Invited lecture**)
- 2009-20** Nazarenko E., Jacquamet L., Traoré D., Ferrer J.L., Hazemann J.L., Proux O., Duarte V., Latour J.-M., "Regulatory site structure of Fe-metalled PerR protein: Quantitative XANES

analysis", 14th *International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)

- 2009-21** Pouschat P., Rose J., Alliot I., Dominici C., Keller C., Olivi L., Rabier J. & Ambrosi J.-P. "Bioaccumulated Manganese and Nickel in Endemic Plants from New Caledonian Mining Soils", 19th *Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 June 2009)
- 2009-22** Rodolakis F., Hansmann P., Rueff J.-P., Wzietek P., Itie J.-P., Congeduti A., Baudalet F., Sikora M., Glatzel P., Alliot I., Hazemann J.L., Jarrig I., Cai Y. Q., Metcalf P. A., Mari M., "Mott transition in V₂O₃: a high resolution X-ray absorption spectroscopy study", 14th *Intern. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-23** Sarret G., Willems G., Isaure M. P., Marcus M.A.M., Fakra S. C., Frérot H., and Saumitou-Laprade P., "Are Zn localization and speciation in plant leaves related to Zn accumulation traits?", *Final Conference of the COST Action 859 "Phytotechnologies to promote sustainable land use and improve food safety"*, Ascona, Switzerland, (12-16 Oct. 2009)
- 2009-24** Stellato F., Alleva S., Millhauser G., Minicozzi V., Morante S., Proux O., Spevacek A., "Zinc binding effect on Cu coordination mode in prion protein ocat-repeat subdoMayn", 14th *International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2009-25** Testemale D., Proux O., Da Silva C. & Hazemann J.-L. "Investigating Gallium Speciation in Hydrothermal Conditions by X-Ray Absorption Spectroscopy", 19th *Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 June 2009)
- 2009-26** Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B., Hazemann J.-L., "The use of x-ray absorption spectroscopy in hydrothermal geochemistry: transport and speciation of dissolved metals", 14th *Intern. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 2008-1** Afanasiev Pavel, "Amorphous sulfides in the nuclear wastes: effects of ionizing radiations and interaction with radiolytic hydrogen", *ACerS 2008 Glass & Optical Materials Division Meeting*, Tucson, (18-21 May 2008) (**Keynotes lecture**)
- 2008-2** Alliot I., Braillard A., Da Silva C., Del Net W., Diot M.A., Hazemann J.L., Lahera E., Nassif V., Palancher H., Proux O. and Testemale D, "High Resolution Spectroscopy Using A Crystal Analyzer System", 5th *Actinide XAS 2008*, Saint Aubin (15-17 Jul. 2008)
- 2008-3** Auffan M., "Metal oxide nanoparticles: relations between surface reactivity and biological effects", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Jul. 2008)
- 2008-4** Auffan M., Bottero J-Y, Rose J., Wiesner M.R., "Metal Oxide Nanoparticles: Relations Between Surface Reactivity And The Biological Effects", *nanoECO conference*, Monte Verità, Switzerland (2-7 Mar. 2008) (**Keynotes lecture**)
- 2008-5** Auffan M., Masion A., Rose J., Proux O., Borschneck D., Chaurand P., Hazemann J.-L., Chanéac C., Jolivet J.-P., Wiesner M.R., Van Geen A. and Bottero J.-Y., "Réactivité de surface Des nanoparticules : un espoir pour le traitement de l'arsenic des eaux ?", *Journées Scientifiques C'Nano PACA 2008*, Porquerolles (April 2008).
- 2008-6** Auffan M., Rose J., Orsiere T., De Meo M., Achouak W., Chanéac C., Jolivet J.P., Thill A., Spalla O., Zeyons O., Masion A., Labille J., Hazemann J.L., Proux O., Briois V., Flank A.M., Botta A., Wiesner M.R., Bottero J.Y., "Surface reactivity of nano-oxides and biological impacts", *NanoECCO Nanoparticles in the Environment Implications and Applications*, Ascona, Switzerland (2-7 Mar. 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-7** Auffan M., Masion A., Rose J., Proux O., Borschneck D., Chaurand P., Hazemann J.L., Chanéac C., Jolivet J.P., Wiesner M.R., Van Geen A., Bottero J.Y.: "Réactivité de surface des nanoparticules : un espoir pour le traitement de l'arsenic des eaux ?", *Journées Scientifiques C'Nano PACA 2008*, Porquerolles, France (28-30 Apr. 2008)
- 2008-8** Borg S., Liu W., Testemale D., Brugger J. "XAS studies of the geometric transitions of Co(II) species in chloride brines from 25°C to 150°C", 18th *Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Jul. 2008)
- 2008-9** Daniel I., Picard A. and Oger P., "In situ measurement of microorganisms metabolism under high hydrostatic pressure", XXI IUCr Congress Osaka, Japan (23-31 Aug. 2008) *Acta Crystallographica Section A* **64** (2008) C52 (abstract)
- 2008-10** Diesing W.E., Sinaj S., Sarret G., Manceau A., Flura T., Demaria P., Siegenthaler A., Sappin-Didier V., Frossard E., "Zinc speciation and exchangeability in six polluted soils. *Eurosoil Congress*, (19-25 Aug. 2008)
- 2008-11** Isaure M.P., Sarret G., Geoffroy N., Proux O., Marcus M., Susini J., Manceau A., "Apport des techniques issues du rayonnement synchrotron ayant un faisceau microfocalisé aux sciences de l'environnement: application aux plantes accumulatrices de métaux" 22^{ème} *Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 Apr. 2008)

- 2008-12** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Bottero J.Y., "New findings on natural aluminosilicates structure: a synthetic route approach and multi-scale characterization techniques", *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, Austria, (13-18 Apr. 2008)
- 2008-13** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Borschneck D., Bottero J.Y., "Role of natural nanoparticles, imogolite and allophane, on the mobility of trace metals in soils from La Reunion Island", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Jul. 2008)
- 2008-14** Levard C., Rose J., Masion A., Doelsch E., Basile-Doelsch I., Bottero J.Y., "New findings on the structure of natural and synthetic aluminosilicates nanoparticles", *Aluminium and Silicon in Soils and the Environment Conference*, Aberdeen (3-5 Sept. 2008).
- 2008-15** Liscio F., Maret M., Meneghini C., Mobilio S., Proux O., Makarov D., Brombacher C. and Albrecht M., "Structural origin of magnetic anisotropy in CoPt₃ (111) epitaxial nanostructured alloys", *22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society*, Rome, Italie (25-29 Aug. 2008)
- 2008-16** Liu W., Brugger J., Etschmann B., Testemale D. & Hazemann J.-L., "An XAS Study of CuCl Solubility and Copper Speciation in Low-Density Water Near the Critical Isochore", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Jul. 2008)
- 2008-17** 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 Jan. 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-18** Manceau A. "What can synchrotron light do for you?", *Specialized HERCULES course 'Synchrotron Radiation and Neutrons Techniques in Environmental Sciences'*, Grenoble, (19-23 May 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-19** Masion A., Auffan M., Rose J., Hazemann J.L., Orsière T. and Bottero J.Y., "Speciation of Nanoparticles and their Possible Toxic Effects", *School on Synchrotron X-ray and IR Methods Focusing on Environmental Sciences*, Karlsruhe, Allemagne (January 2008).
- 2008-20** Masion A., Levard C., Ziarelli F., Doelsch E., Rose J., Bottero J.Y., "Nanosized aluminosilicates (allophane): Formation mechanisms and sorption capacities", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Jul. 2008)
- 2008-21** Masion A., Auffan M., Rose J., Hazemann J.L., Orsière T., Bottero J.Y., "Speciation of Nanoparticles and their Possible Toxic Effects" *School on Synchrotron X-ray and IR Methods Focusing on Environmental Sciences*, Karlsruhe, Germany (21-23 Jan. 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-22** Mirambet F., "Synchrotron Radiation, new tool for conservation and restauration of artefact of the cultural heritage", *3rd User's Meeting Soleil*, Palaiseau (17-18 Jan. 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-23** Nagy K.L., Manceau A., Ryan J.N., Aiken G.R. "The Strong Binding Environments for Mercury in Peat", *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA (15-19 Déc. 2008) (**Invited lecture**)
- 2008-24** Nguyen-Trung C., Proux O., Rozsypal C., Laval J.-P., Hazemann J.-L., "Identification and characterization of uranyl(VI) hydrolysed species in basic non complexing aqueous solutions using EXAFS measurement technique" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 Apr. 2008)
- 2008-25** Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L., Proux O. and Roux J., "Gold and Silver in hydrothermal fluids and vapors: Insights from *in situ* XAFS spectroscopy", *18th Annual Goldschmidt Conference*, Vancouver, Canada, (13-18 Jul. 2008) (**Keynotes lecture**)
- 2008-26** Proux O., Hazemann J.-L., Testemale D., Alliot I., Lahera E., Delnet W., Da Silva C., Diot M.-A., "FAME: an X-ray Absorption Spectroscopy beamline in environmental and nanomaterial sciences", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Jul. 2008)
- 2008-27** Reguer S., Hollner S., Mirambet F., Rocca E., Testemale D., "X-ray absorption spectroscopy studies on new environmentally-friendly inhibitors used as rust converters for the preservation of metallic artefacts", *Synchrotron Radiation in Art and Archaeology*, Barcelona (22-24 Oct. 2008)
- 2008-28** Rose J., Benard A., Masion A., Chaurand P., Borschneck D., Flank A.M., Hazemann J.L., Proux O., Moulin I., Bottero J.Y., "Long term evolution of cement incorporating heavy metals: reliable material to treat pollution? Importance of x-ray imaging spectroscopies", *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 Apr. 2008)
- 2008-29** Rose J., "Environment and Nanotechnology: opportunities for pollution treatment or new pollutants?", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Jul. 2008)
- 2008-30** Rose J., "La spectroscopie d'absorption X: une caractérisation in-situ à l'échelle moléculaire des éléments métalliques", *15^{èmes} Journées de l'Association des Enseignants Chercheurs de Chimie Physique et Chimie Minérale*, Marseille (10-11 Apr. 2008)
- 2008-31** Rose J. "Waste management", *Specialized HERCULES course 'Synchrotron Radiation and Neutrons Techniques in Environmental Sciences'*, Grenoble, (19-23 May 2008)
- 2008-32** Rose J., "Nanomatériaux et environnements : risques et applications", *Séminaire de la Société de Médecine du Travail PACA-CORSE*, Marseille (1er Apr. 2008)

- 2008-33** Testemale D., Lahera E., Del Net W., Prat A., Alliot I., Nassif V., Palancher H., Proux O., Cauzid J. et J.-L. Hazemann, "Le nouvel instrument de microspectroscopie X sur la ligne FAME" *22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy (21-24 Apr. 2008)
- 2008-34** Thill A., "Interaction between cerium oxide nanoparticles and bacteria. Role of physico-chemistry in the impact of the nanoparticles", *Young Engineering Scientists Symposium 2008*, Washington D.C. (7-9 Jul. 2008)

9.4 Highlights

- 2009-1** Testemale D., Dufaud F., Martinez I., Bénézech P., Hazemann J.-L., Schott J., F. Guyot, "Kinetics and thermodynamics of siderite dissolution at 300 bar between 50°C and 100°C", *ESRF Highlights 2008* (2009) 100-101
- 2008-1** Aurelio A. Fernandez-Martinez A., Cuello G. J., Roman Ross G., Alliot I., Charlet L., "Structural Study of Selenium and Arsenic Substitution in Calcite", *Macla, revista de la sociedad española de mineralogía*, **9**. (2008) 39-40
- 2008-2** Manceau A., Nagy K.L., Marcus M.A., Lanson M., Geoffroy N., Jacquet T., Kirpichtchikova T. "Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface", *ALS Highlights* (2008)

9.5 Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 2009-1** Hollner S., "Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel", *PhD, Univ. H. Poincaré, Nancy* (2009)
- 2009-2** Kirpichtchikova T. "Phytoremédiation par Jardins Filtrants d'un sol pollué par des métaux", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2009)
- 2009-3** Liscio F., "Nanostructures magnétiques auto-assemblées sur des surfaces à faible énergie par épitaxie par jets moléculaires", *PhD, INPG, Grenoble* (2009)
- 2009-4** Matynia A., "Spéciation moléculaire des métaux lourds dans des filtres à roseaux utilisés pour le traitement des boues urbaines", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2009)
- 2009-5** Villain O., "Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres", *PhD, Univ. Paris VI - Pierre et Marie Curie* (2009)
- 2009-6** Tella M., "Impact de la matière organique sur le transport de l'antimoine dans les eaux naturelles: étude expérimentale et modélisation physico-chimique", *PhD, Univ. Paul Sabatier, Toulouse* (2009)
- 2008-1** Babe Céline, "Oxydes simples et mixtes à base de ZnO pour l'adsorption réactive de molécules organosoufrées", *PhD, Univ. C. Bernard, Lyon* (2005)
- 2008-2** Da Silva C., "Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2008)
- 2008-3** Jeanson A., "Interaction des actinides avec les acides aminés : du peptide à la protéine", *PhD, Univ. Paris XI* (2008)
- 2008-4** Juhin A., "Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique", *PhD, Univ. Paris VI* (2008)
- 2008-5** Legros S., "Évaluation multiéchelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (île de La Réunion) ; spéciation et modélisation du comportement de Cu et Zn", *PhD, Univ. de la Réunion* (2008)
- 2008-6** Levard C., "Nanoparticules naturelles: imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des éléments traces métalliques", *PhD, Univ. P. Cézanne* (2008)
- 2008-7** Mayot H., "Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R-Co-B et R-Fe-B", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2008)
- 2008-8** Milgram S., "Effets cytotoxiques et phénotypiques de l'uranium et du plomb sur des modèles cellulaires ostéoblastiques", *PhD, Univ. J. Monnet, Saint-Etienne* (2008)
- 2008-9** Penuelas J., "Évolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt", *PhD, Univ. d'Orléans* (2008)
- 2008-10** Phrommavanh V., "Étude de la migration d'uranium en milieu naturel: approche expérimentale et modélisation géochimique", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2008)
- 2008-11** Traore D., "Études structurales de la protéine PerR", *PhD, Univ. J. Fourier, Grenoble* (2008)
- 2008-12** Untereiner G., "Étude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremédiation", *PhD, AgroParisTech Paris* (2008)
- 2008-13** Zeyons O., "Études des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement", *PhD, Univ. Paris VI* (2008)