

LIGNE CRG-FAME

En 2011 l'équipe FAME s'est à la fois attachée à exploiter la ligne au mieux de ses possibilités et à assurer son développement, son évolution. Nous sommes donc impliqués dans deux projets, l'ANR MESONNET et, comme nous l'avons indiqué dans le rapport précédent en accord avec les recommandations du dernier Beamline Review Panel de l'ESRF, dans le projet EquipEx "EcoX" pour la construction d'une nouvelle ligne.

En effet comme les statistiques de la ligne le montrent, la demande en temps de faisceau est et reste très importante. Cette pression (rapport temps demandé/alloué) est de 7 sur les comités ESRF et a été pratiquement rejoint par celle sur les comités de soleil (~6).

Le nombre d'expériences réalisées demeure toujours aussi élevé en 2011: 35 expériences pour 560 shifts en 2011. 70 shifts ont de plus été consacrés à l'amélioration de l'instrument et aux actions de formation. Les statistiques (développées §1) montrent bien cette stabilité de l'utilisation, que ce soit le nombre de shifts distribués, les proportions des instituts d'origine des utilisateurs et des thématiques scientifiques traitées et le nombre d'articles publiés à partir de résultats obtenus sur FAME (§7).

BILAN SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, EVOLUTIONS DE LA LIGNE FAME

Même si des améliorations sont encore à faire sur le spectromètre d'un point de vue technique (notamment au niveau des cristaux, §3), les projets scientifiques liés à l'utilisation de ce spectromètre haute résolution continuent à se développer dans le domaine des sciences de la terre (E. Doelsch, *CIRAD*, J. Rose, *CEREGE*) et de la catalyse (E. Marceau, *Lab. de Réactivité de Surface UPMC Paris*). Cette proportion grandissante réduit par conséquent le temps de faisceau accessible sur les deux autres instruments de la ligne (micro-faisceau et station haute dilution avec le détecteur multi-élément Canberra).

La qualité technique du dispositif installé sur FAME fait qu'un second spectromètre a été construit pour la ligne MARS de SOLEIL, en collaboration avec le CEA-Cadarache (P. Martin). Le commissioning de l'instrument réalisé en juillet 2011 a permis de valider ce nouvel instrument, qui a fait l'objet d'un Highlight sur le site internet de SOLEIL.

Le besoin de construire une nouvelle ligne est ainsi toujours clairement souligné:

- par la demande de temps de faisceau importante sur la ligne (pression ~7),
- par les nouvelles perspectives scientifiques liées aux développements réalisés.

PERSONNEL

Cette année nous avons enfin vu la concrétisation du recrutement d'un ingénieur de recherche CNRS, affecté à l'UMS OSUG. Parmi les 5 candidats correspondant parfaitement au poste, Isabelle Kieffer a été recrutée. Elle a fait sa thèse sous la direction de Ph. Sainctavit à l'IMPMC, en travaillant principalement sur une ligne d'absorption X de SuperAco. Elle a donc reçu une très bonne base en absorption X. Elle a ensuite poursuivi sa formation en qualité de post-doctorante sur la ligne micro-faisceau ID22 de l'ESRF, établi un rapport sur les besoins en détection de l'ESRF dans le cadre de « l'upgrade » et enfin travaillé au CEA-LETI (ingénieur CDD) sur la mise en œuvre de la plateforme Hybrix (prototype breveté de micro-source de rayon X haute brillance utilisée pour des analyses par diffraction et fluorescence).

HIGHLIGHTS

Deux exemples scientifiques issus des sciences environnementales sont mis en avant dans ce rapport (§2).

Le premier concerne l'un des éléments traces très étudié en science de l'environnement, le zinc. Le zinc voit son accumulation dans les bassins versant augmenter de par les processus naturels mais également anthropiques. Ce travail se focalise sur la migration du zinc dans le bassin versant de la Seine et en particulier l'impact de l'agglomération parisienne.¹ Afin de mieux identifier les sources et le devenir de Zn dans ce grand bassin versant urbanisé, la spéciation chimique de cet élément a été étudiée dans les matières particulaires en suspension. Il a été trouvé que la proportion relative de sulfure de zinc par rapport au Zn total augmente considérablement en aval de l'agglomération parisienne.

Ce ZnS pourrait provenir de la remise en suspension des sédiments de fond et de débordement des égouts lors des orages. Ces résultats fournissent ainsi de nouvelles contraintes pour la modélisation du cycle géochimique de Zn dans les rivières.

Le deuxième exemple met l'accent sur le cycle géochimique du sélénium qui est un élément clef dans tous les biotopes². Le cycle du sélénium est intimement associé aux carbonates, soit adsorbé soit en substitution dans leur structure. Ce travail s'est focalisé sur la coprécipitation de calcite en condition hydrothermale en présence de phases aqueuses organique et inorganique de sélénium. Les résultats indiquent que le sélénium s'incorpore sous forme d'ions SeO_3^{2-} dans la structure cristalline de la calcite pour des concentrations de 1,3 mg/g. Pour des concentrations plus élevées, des sites d'absorption de surface apparaissent.

Ce travail montre clairement que quelque soit la forme du sélénium, biotique ou abiotique, celui-ci s'intègre dans la structure cristalline des carbonates formés en condition hydrothermales.

ACTION DE FORMATION

La formation annuelle de 30h pour les utilisateurs de la ligne, FAME+, se poursuit. En accord avec le développement expérimental de la spectroscopie haute résolution, nous avons décidé cette année de mettre l'accent sur l'analyse théorique des spectres XANES par la méthode des différences finies (FDMNES, Y. Joly, I. Néel) et par la méthode des multiplets (programme développé par F. de Groot (Utrecht University) et présenté par M. A. Arrio de l'IMPMC Paris).

Cette année, la ligne a de plus attiré 6 formations d'écoles doctorales, principalement de Rhône-Alpes, à travers des visites.

Nous avons ainsi dispensé près de 70 h d'enseignement que ce soit sous forme de TD, TP ou accueil de groupe.

BUDGET

Le budget consolidé de 2011 s'établit à 311,4k€. En complément de la dotation CRG nous avons notamment obtenu 58,2 k€ de l'ANR MESONNET, 83,6k€ pour le spectromètre installé sur la ligne MARS à SOLEIL et 8,1 k€ d'achat de temps de faisceau (laboratoire Servier).

Pour 2012, la demande CRG est identique à celle de l'année précédente. Elle est étoffée par des financements complémentaires acquis notamment par l'ANR MESONNET (41 k€), la vente d'un courbeur Si(111) à la ligne FIP (30 k€) et également la fin du paiement du spectromètre de la ligne MARS de SOLEIL (4,4 k€).

¹ Priadi C., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Alliot I., Testemale D., Proux O., Brown Jr G. E., "XAFS Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France", *Environmental Science and Technology*, en révision

² Montes-Hernandez G., Sarret G., Hellmann R., Menguy N., Testemale D., Charlet L., Renard F., "Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium", *Chemical Geology* **290** (2011) 109-120

1. Statistiques

L'harmonisation du comité de programme annuel CRG avec les comités semestriels de Soleil ont naturellement augmenté d'un facteur pratiquement 2 pour la ligne FAME rejoignant ainsi les valeurs des comités semestriels de l'ESRF (7 en moyenne). Ainsi pour les deux réunions annuelles de 2011 (PR8 et 9), la pression a été de 5 et 6 pour la ligne FAME.

1.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2011

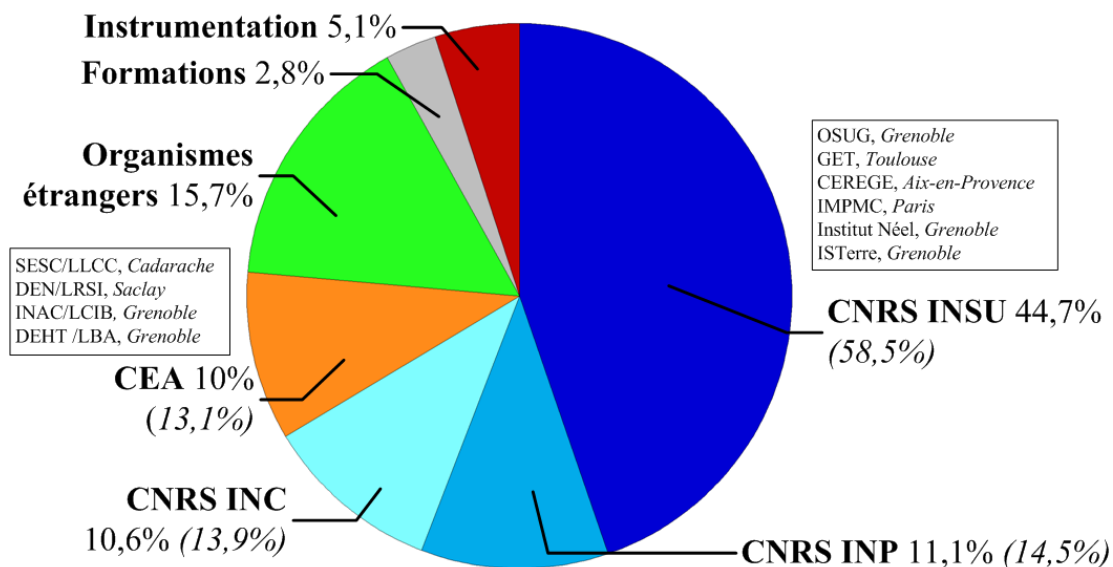


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau pour 2011 (comités CRG & ESRF) en fonction des organismes de recherche. En italique : répartition en ne prenant en compte que le CNRS et le CEA.

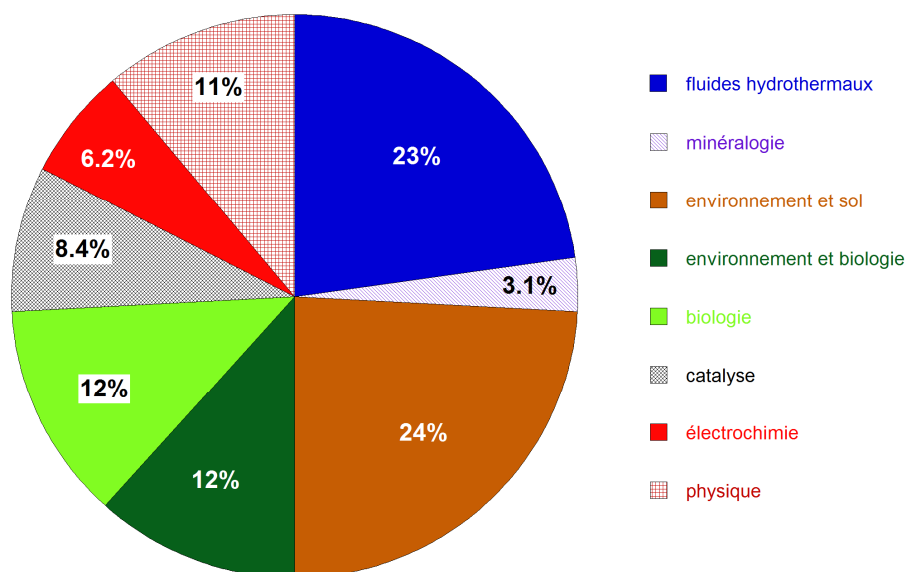


Figure 2 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2011 (comités CRG et ESRF) en fonction des thématiques de recherche.

1.2 Evolutions depuis 2002

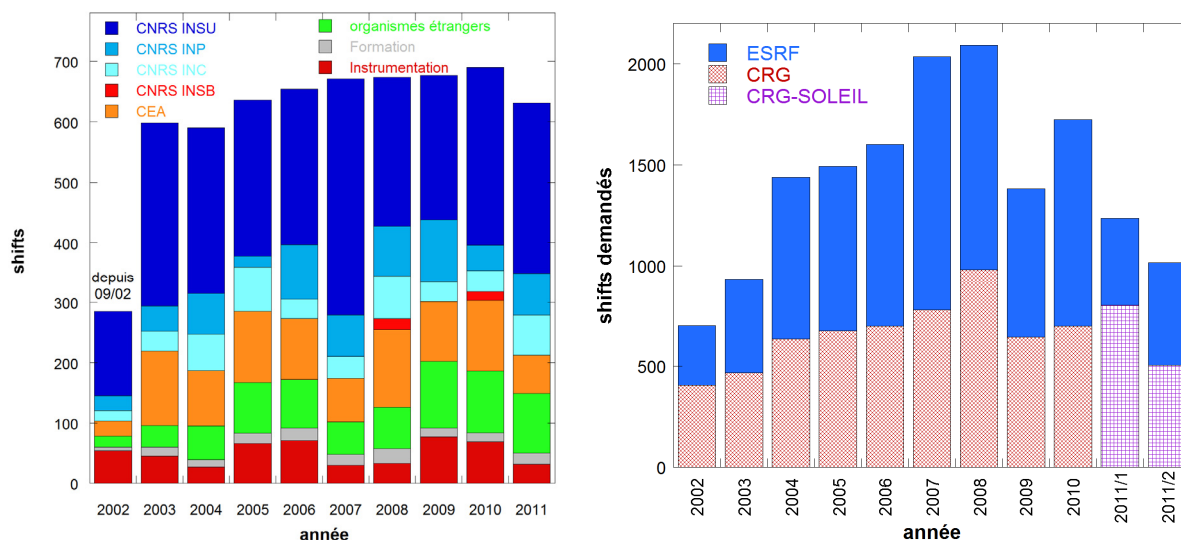


Figure 3 : Gauche: évolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2011 en fonction des organismes de recherche (1 shift = 8h). Droite: évolution des shifts demandés aux différents comités, ESRF, CRG (annuel) et depuis 2010 le comité commun SOLEIL-CRG (semestriel)

1.3 Répartition des demandes de temps de faisceau pour 2011

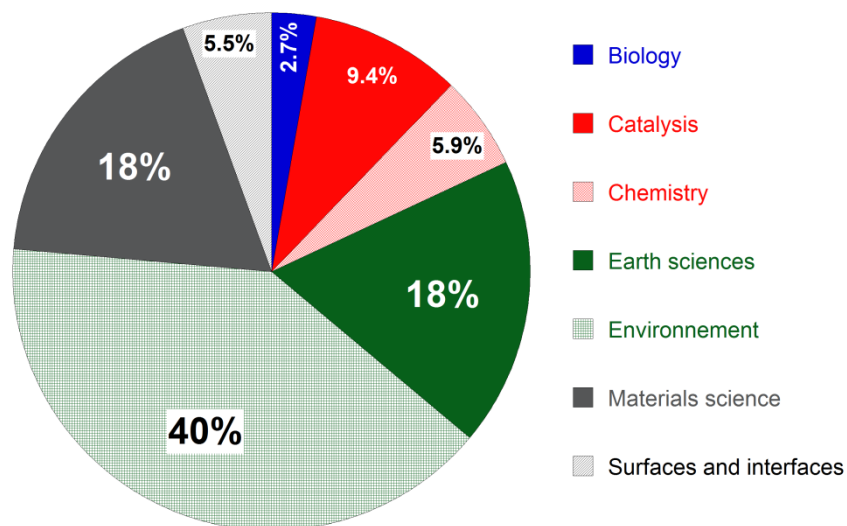


Figure 4 : Répartition des demandes de temps de faisceau pour FAME en fonction du domaine scientifique sélectionné pour le comité commun SOLEIL-CRG.

2.Exemples Scientifiques

2.1 First evidence for amorphous ZnS particles as major Zn species in suspended matter from the Seine River

Zn is one of the most widespread trace metal in Earth environments because of anthropogenic and natural inputs over millennia. Furthermore, Zn is the most concentrated trace metal in the Seine River watershed downstream the Paris conurbation. In order to better identify the sources and fate of Zn in this large urbanized watershed, the chemical speciation of this element was investigated in the suspended particulate matter collected by filtration of large volumes of Seine surface water. Samples were collected monthly over a one year period upstream and downstream the Paris conurbation. Zn K-edge Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis of these finely divided solids that can contain up to 1000 mg/g Zn revealed the occurrence of significant amounts of amorphous ZnS particles, which accounts for more than 40 at% of total Zn in this particulate matter. The relative proportion of zinc sulfide with respect to total Zn speciation in the samples investigated was found to dramatically increase downstream of the Paris conurbation. Although the sources of these reduced mineral forms of Zn is still poorly constrained, they could originate from resuspension of bottom sediments and sewer overflow during storm events. These results emphasize the possible occurrence of sulfide metal species in the suspended load of oxic rivers, and thus provide new constraints for modeling Zn cycling in such rivers, including the interpretation of Zn isotopic tracing. They also highlight the importance of preserving environmental conditions (especially oxidation state) for metal speciation studies in continental waters and sediments where oxic/anoxic boundaries are common.

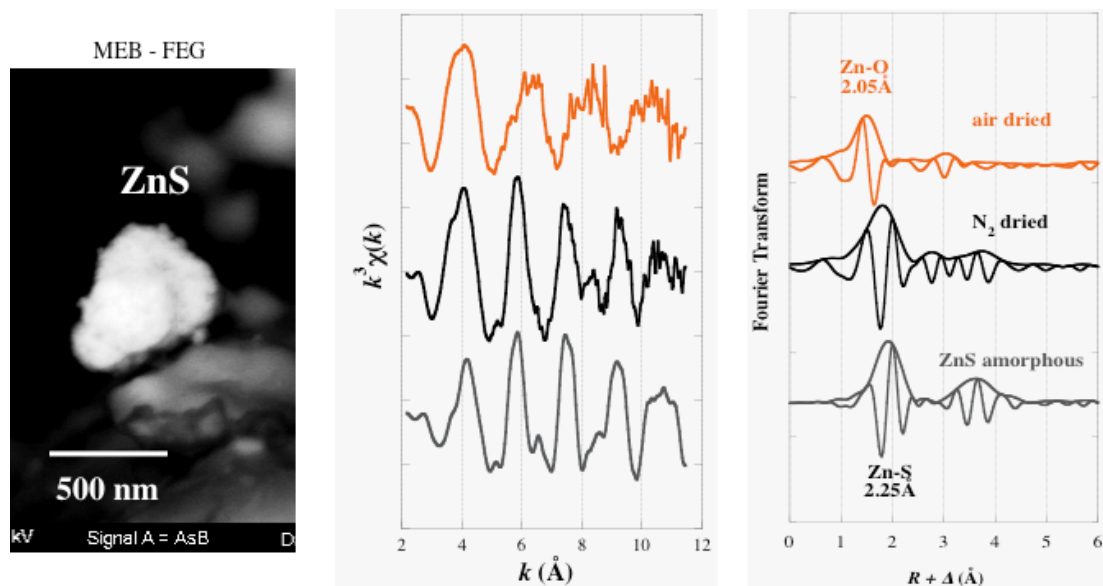


Figure 1: MEB images of zinc sulfide particles (left), EXAFS spectra (center) and corresponding Fourier Transform (right) of air dried, nitrogen dried and ZnS reference compound samples.

EXAFS Analysis of suspended matter samples dried under pure nitrogen atmosphere indicated that sulfur dominate the first coordination environment around Zn in the form of amorphous/poorly crystalline ZnS. In contrast, an oxygen first coordination environment around Zn was systematically observed in the samples dried under ambient oxygenated atmosphere. The occurrence of ZnS solid phases in nitrogen dried samples was confirmed

by scanning electron microscopic observations coupled with energy dispersive x-ray spectroscopy analyses. EXAFS analyses were performed on proposals 30-02-984 and 30-02-942. The study was completed by EXAFS analyses at the SSRL 11-2 beamline (Stanford, USA)

Authors and principal publication:

Priadi C.¹, Morin G.², Ayrault S.¹, Maillot F.², Juillot F.², Alliot I.³, Testemale D.⁴, Proux O.⁵, Brown Jr G. E.^{6,7}, XAFS Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France. Submitted to *Environmental Science and Technology*

¹LSCE/IPSL, UMR 1572 (CEA/CNRS/UVSQ), Gif-sur-Yvette, France / ²IMPMC, UMR 7590, (CNRS/UPMC), Paris / ³CEA DRFMC/SP2M/IRS, Grenoble / ⁴Institut Néel MCMF, CNRS, 38042, Grenoble / ⁵OSUG, Grenoble / ⁶Surface & Aqueous Geochemistry Group, Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University / ⁷Stanford Synchrotron Radiation

2.2 Sequestration of selenium in calcite precipitated under hydrothermal conditions

The cycling of selenium is often intimately associated with carbonate phases, with Se being generally incorporated as an impurity in calcite crystals or adsorbed on carbonate nanoparticles. In order to better understand the interaction of aqueous selenium species with carbonates, we studied the precipitation of calcite under hydrothermal conditions (30-90°C, 25-90 bar) in a CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ medium in the presence of aqueous inorganic and organic selenium compounds (selenite (SeO₃²⁻) and Se-cystine).

The speciation of Se associated to calcite was studied by Se K-edge EXAFS spectroscopy on FAME, in fluorescence mode and at 10°K in order to limit radiation damage. XAS showed that Se-cystine was chemically fragmented during carbonation, and the solid phase contained elemental Se in hexagonal or amorphous form depending on the experimental conditions, with a minor proportion of Se(IV). Moreover, transmission electron microscopy measurements revealed a very complex effect of Secys on crystallization processes. A variety of morphologies for calcite crystallites was observed, including nanostructured calcite material constituted of aggregates of <100nm crystallites (Fig. 2A). These effects may be due to crystal growth in the presence of secondary organic compounds resulting from the chemical fragmentation of Se-cystine. XAS data analysis also showed clear evidence for the incorporation of selenite oxyanion into the calcite crystal structure, as a substituent for CO₃²⁻. At low Se content (1.3 mg/g calcite, sample Se13 in Fig. 2B), a single site was observed with Se surrounded by six Ca atoms. The three Ca sub-shells are interpreted as a tilt of the SeO₃²⁻ pyramid relative to the c axis (Fig. 2B). Additional sites, probably corresponding to surface sorption sites, were found with increasing Se content.

Overall, the results from this study show that selenium can be integrated into the crystallographic structure of calcite under hydrothermal conditions. This has relevance for geological processes in diverse environments, such as hydrothermal systems along mid-ocean ridges, or underground reservoirs associated with massive injection of CO₂ for long-term geological sequestration. Moreover, the effect of organic Se on calcite crystallites is of interest for the understanding of crystallization processes and the synthesis of nanostructured materials.

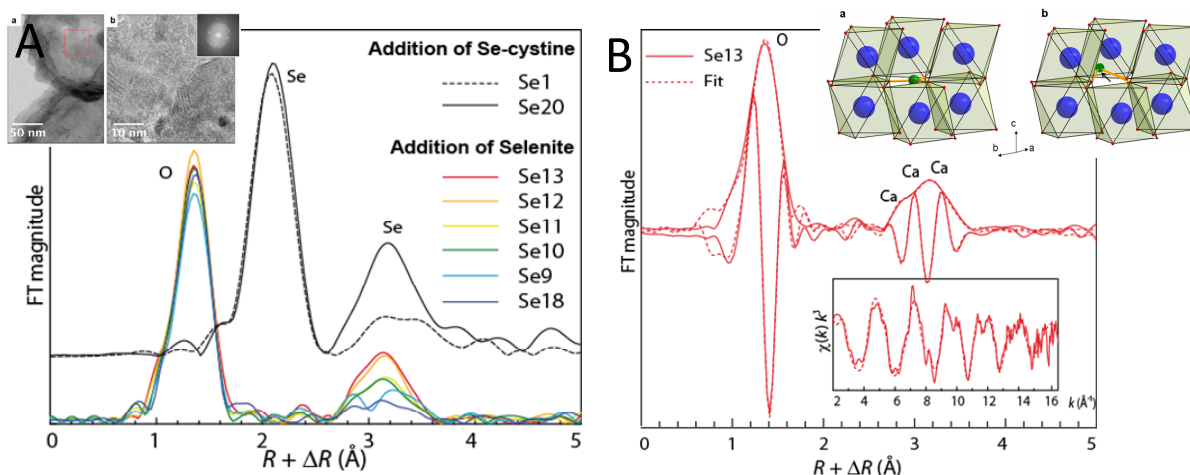


Figure 2: A, Fourier transformed EXAFS spectra for calcite formed in the presence of Se-cystine and selenite. In the first case, Se is mostly present as gray and red elemental Se, with two sharp Se shells. In the second case, Se is still present as selenite. Inset: some nanostructured calcite particles are formed in the presence of Se-cystine, as shown by high resolution transmission electron microscopy. B: Fourier transformed EXAFS spectrum and fit for calcite formed in the presence of selenite. The Ca second shell indicates that selenite oxyanion (SeO_3^{2-}) is included in calcite crystal structure, as a substituent for CO_3^{2-} .

Authors and principal publication:

Montes-Hernandez G.¹, Sarret G.², Hellmann R.², Menguy N.³, Testemale T.⁴, Charlet L.², Renard F.^{1,5}, Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium, *Chemical Geology*, **290** (2011) 109–120.

¹ ISTERre, UMR CNRS - UJF, Grenoble / ² Environmental Geochemistry group, ISTERre, UMR CNRS - UJF, Grenoble / ³ IMPMC, UMR CNRS - UPMC - IRD, Paris / ⁴ Institut Néel, CNRS, Grenoble / ⁵ Physics of Geological Processes, Oslo

3. Aspects techniques

Par rapport aux objectifs de 2010, la majeure partie des demandes financières en petits équipement a été réalisée. La vanne pneumatique du séparateur de phase a été changée ; le monochromateur Si(220) a été usiné par le service optique de l'ESRF et la régulation HP/HT est finalisée. Seuls deux éléments n'ont pas été acquis, la pompe ionique qui est en « spare » au niveau des CRG's et le changement du Dewar du détecteur Canberra. Il nous a semblé plus judicieux d'attendre le long arrêt pour finaliser les améliorations sur le détecteur 30 éléments et de discuter avec Canberra (Olen, Belgique) sur les différentes propositions qu'ils peuvent nous proposer.

3.1 Spectromètre

Optimisation des performances: choix des cristaux.

Depuis quelques années, des mesures plus précises de Spectroscopie d'Absorption X ont été réalisées en utilisant un spectromètre à cristaux analyseurs (CAS). Contrairement à un détecteur solide où la sélectivité en énergie des photons émis est réalisée électroniquement (résolution de l'ordre de 200eV), avec un CAS la sélectivité est basée sur un processus de diffraction (résolution de l'ordre de l'eV). Cependant, l'une des limitations à l'emploi d'un CAS est la faiblesse relative du taux de comptage comparé à un SSD, la résolution en énergie ne permettant pas d'intégrer toute une raie de fluorescence (intéressant pour des mesures d'émission, handicapant pour des mesures XAS).

L'un de nos objectifs de recherche cette année³ a été de voir dans quelle mesure le choix de la nature du cristal utilisé et de sa mosaïcité va influencer sur 1) la résolution en énergie du CAS et 2) le taux de comptage. La problématique est donc de trouver un matériau permettant d'effectuer des mesures de spectroscopie haute résolution avec

- une bonne brillance,
- une résolution en énergie acceptable.

Nous avons travaillé avec 3 types de monocristaux plans, Cu(220), Ge(333), Ge(400) et Si(400). Le monocristal de Cu massif (qui pourrait être une bonne alternative à l'utilisation du Ge) nous a été fourni par l'équipe "monochromateur" de l'ILL⁴, ceux en Ge et Si sont des wafers du commerce fournis par le laboratoire cristaux de l'ESRF⁵. Ces cristaux sont plans et ont été analysés par diffraction X en laboratoire. Enfin, pour le Ge, nous avons étudié les parties polies et brutes des wafers.

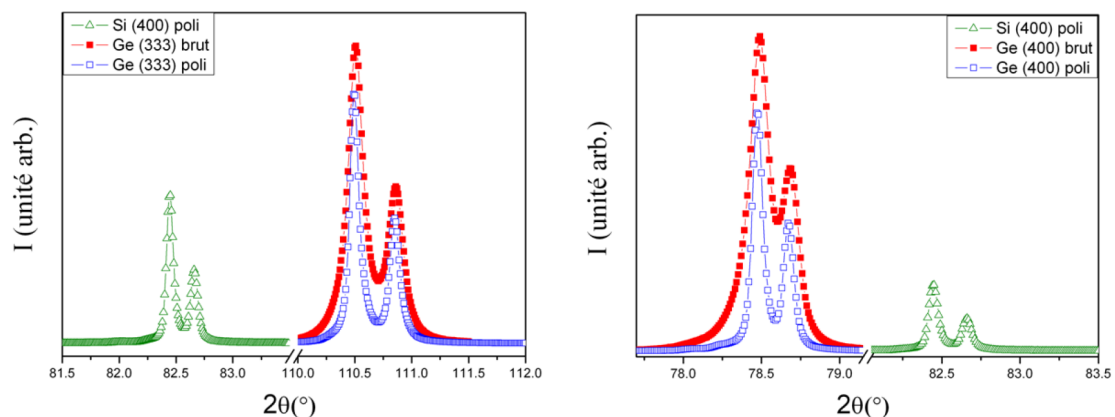


Figure 1: Comparaison des pics de diffraction obtenus pour les cristaux de Si et Ge

³ Damien Fontaine - Stage M1 Physique, Université Joseph Fourier, Grenoble

⁴ Benoît Mestrallet et Catherine Menthonnex, responsable Pierre Courtois

⁵ Jean-Pierre Vassalli, responsable Jürgen Härtwig

Cristal	d (Å)	surface	θ (°)	Int. (norm.)	$\Delta\theta/\theta$ (x 10 ⁴)
Cu(220)	1.2815	polie	44,40	3,4	7,8
Ge(400)	1.4142	brute	39,25	4,9	15,3
		polie		3,7	3,7
Ge(333)	1.0887	brute	55,25	2,0	12,7
		polie		1,7	6,2
Si(400)	1.3576	polie	41,10	1	0,3

table 1: Résultats des ajustements des pics de diffraction (anode de Co, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$)

Les plans Cu(220), Ge(400) et Si(400) ont des distances interplanaires proches: on peut donc comparer leurs propriétés dans le cas de l'analyse de trois raies de fluorescence $K\alpha_1$, du V, Cr et Mn (figure 2) et leur résolution en énergie dans ces différents cas (table 2).

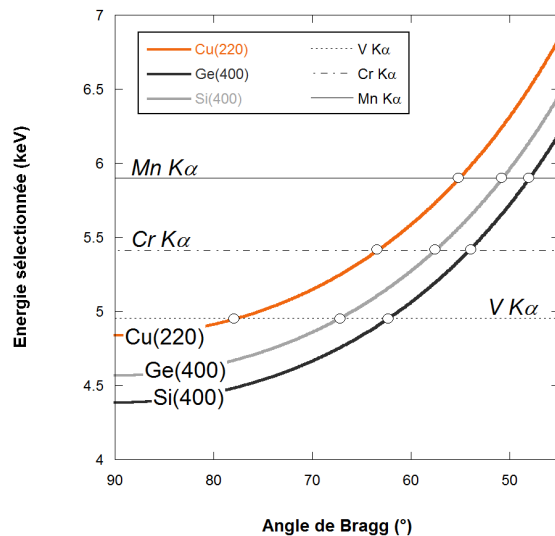


Figure 2: Possibilités d'analyse de raies de fluorescence $K\alpha_1$ à l'aide de trois cristaux comparables

Cristal	surface	V ($K\alpha_1$)	Cr ($K\alpha_1$)	Mn ($K\alpha_1$)
Cu(220)	polie	3.86	4.22	4.60
Ge(400)	brute	7.58	8.28	9.03
	polie	1.83	2.00	2.18
Si(400)	polie	0.15	0.16	0.18
Largeur intrinsèque de la raie (eV)		1.26	1.35	1.48

table 2: Extrapolation des résolutions en énergie possibles avec les différents cristaux

Toutes ces mesures ont été faites avec des cristaux plans: on ne tient donc pas compte des défauts ponctuels générés lors de la courbure des cristaux. La résolution obtenue avec le silicium est de plus la résolution intrinsèque, le silicium ayant été choisi comme étalon interne du diffractomètre.

Différentes remarques peuvent donc être faites

- Si l'on veut faire des études sur les profils des raies d'émission, le cristal de Si est le meilleur choix
- si l'on veut faire des mesures d'absorption X "classiques", i.e. intégrer l'ensemble de la raie de fluorescence sans pour autant avoir une résolution en énergie trop mauvaise, le Ge poli est le meilleur choix
- le Cu présente une alternative au Ge: sa résolution est un peu moins bonne que le Ge poli, mais meilleur que le Ge "brut", avec une brillance comparable (cf les mesures d'intensité diffractée, table 1)

Transfert technologique vers la ligne MARS.

La qualité technique du dispositif installé sur FAME fait qu'un second spectromètre a été construit pour la ligne MARS de SOLEIL, en collaboration avec le CEA-Cadarache (P. Martin)⁶.

Le commissioning de l'instrument réalisé en juillet 2011 a permis de valider ce nouveau spectromètre (figure 3). Son réglage ainsi que le passage de basse (~8keV) à haute énergie (~15keV) sont rapides montrant par là-même la qualité du travail fourni.

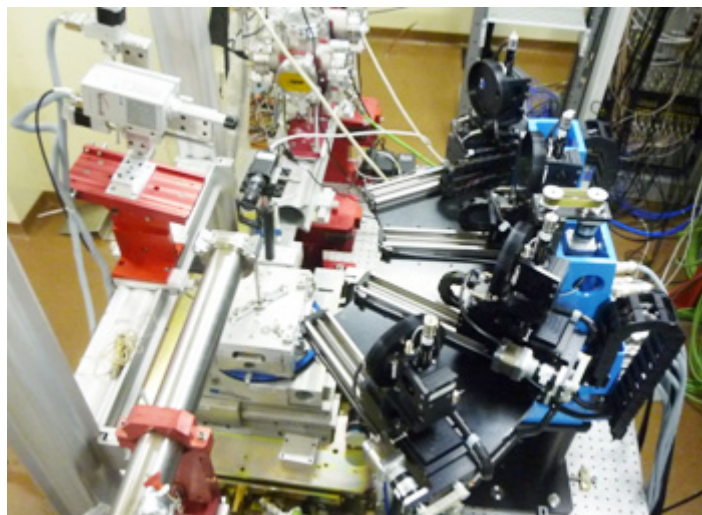


Figure 3: Photo du spectromètre sur la ligne MARS (SOLEIL)

3.2 Cryostat & autoclave

L'utilisation de la ligne est dominée par 2 appareillages, le cryostat (principalement pour limiter les dégâts d'irradiation dans les échantillons de sols, biologiques...) et l'autoclave haute pression / haute température.

Le cryostat a été entièrement révisé en 2010. En 2011, toujours dans un souci d'augmenter la sécurité du dispositif et d'automatiser au maximum la ligne, nous avons (avec le groupe cryostat de l'ILL) installé un dispositif de remplissage automatique d'azote et d'hélium liquide. Cette amélioration a nécessité l'installation de nouveau niveaux de liquides cryogéniques, d'une mesure de vide partiel d'hélium et d'interfaces de pilotage (figure 4). Les premiers tests (réalisés en octobre et novembre 2011 avec un groupe de pompage hélium de l'ILL) ont été concluants.

- | | |
|--|-------|
| • Moniteur Eurotherm de niveau d'azote liquide | 2,1k€ |
| • Moniteur Eurotherm de niveau d'hélium liquide | 2,3k€ |
| • Moniteur Eurotherm pour le contrôle de la vanne froide | 2,6k€ |
| • Vanne froide pneumatique | 1,5k€ |
| • Pompe Alcatel A100I | 7,5k€ |

Total des fournitures achetées sur le budget 2011	16k€ (HT)
---	-----------

⁶ <http://www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2011/FluorescenceX-MARS>



Figure 4: Boîtier de pilotage du cryostat (remplissage fluides et ouverture vanne froide)

L'intégration de ces Eurotherms dans l'une des baies de la ligne se fera prochainement. Il nous faudra, de plus, réaliser un bâti pour y intégrer le nouveau groupe de pompage, un système de vannes permettant les opérations de balayage à l'hélium et des afficheurs de pression. Ceci pour un fonctionnement optimal du cryostat.

L'autoclave haute pression / haute température est utilisé 1 expérience sur 6. La régulation Haute pression est actuellement désaccouplée de la partie régulation de la Haute température. Pour une question de sécurité et de confort d'utilisation nous intégrerons dans une même baie le pilotage de la Haute pression et de la Haute température. L'ensemble des constituants a été acheté, le montage est en cours.

3.3 Pilotage

Le remplacement de l'ordinateur historique de pilotage (Lisa) a été finalisé: tout le pilotage se fait maintenant par l'intermédiaire d'un ordinateur industriel en rack (Lisa2). Le programme "canberragui" a été complètement réécrit. L'interfaçage du module de mesure de températures du cryostat est de plus opérationnel.

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

Pour 2011, l'effectif de la ligne est composé de 5 permanents et 1 non-permanent : deux chercheurs (rattachés à l'Institut Néel), trois ITA INSU (rattachés à l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, OSUG) et un post-doc CEA (depuis avril 2010, rattaché au DSM/INAC/SP2M du CEA Grenoble). 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 V. Ranieri, post-doc CEA.

Le recrutement d'un nouvel ingénieur de recherche en octobre 2011 (Isabelle Kieffer, rattachée à l'UMS de l'OSUG comme les autres ITAs) sera effectif en décembre 2011.

Responsable

J.-L. Hazemann *CNRS INSU Institut Néel*

Adjoint

O. Proux *CNRS INSU OSUG*

Personnel de la ligne CRG-FAME

Accueil des utilisateurs

J.-L. Hazemann (DR2, 50%) *INSU Inst Néel*

D. Testemale (CR1) (50%) *INSU Inst Néel*

O. Proux (IR2) *INSU OSUG*

V. Ranieri (post-doc) *CEA Grenoble*

Instrumentation

Développement instrumental

O. Proux (IR2) *INSU OSUG*

Etudes et réalisations mécaniques

E. Lahera (AI) *INSU OSUG*

Informatique et instrumentation

W. Del Net (AI) *INSU OSUG*

Soutien des laboratoires du polygone

A. Prat (IR2) & **R. Bruyère** (IE) *CNRS INP Institut Néel* (25%)

O. Ulrich *CEA Grenoble* (12,5%)⁷

SERAS *CNRS INP Institut Néel* (75%)⁸

C. Haranczyk *CNRS INP Institut Néel* (12,5%)⁹

I. Dos Santos & **J. Neyton**, *IBS* (25%)

⁷ O. Ulrich a travaillé sur FAME pour 50% de son temps de 2001 à 2006. Il intervient maintenant en support à William Delnet pour les opérations informatiques et électroniques qu'il avait gérées à l'époque.

⁸ En moyenne depuis 2004, 3 personnes / an travaillent pour les 4 lignes CRG françaises

⁹ Céline Haranczyk travaille à mi-temps pour les 4 lignes CRG françaises

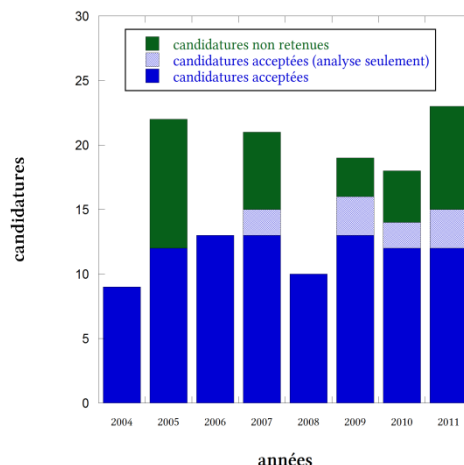
6. Actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2011

- des travaux pratiques (4h pour chacune des 4 sessions) et dirigés (4h pour chacune des 2 sessions) dans le cadre de la formation européenne HERCULES,
- des travaux pratiques (8h) dans le cadre de l'école doctorale de l'INPG "Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production" (10 étudiants)
- des présentations de l'instrument lors de visites d'étudiants (6 visites d'1h environ cette année),
- l'encadrement d'un stagiaire de Master I (stage de 2 mois),
- dans le cadre de la formation permanente du CNRS, l'ANGD FAME+ pour les utilisateurs ou futur utilisateurs de la ligne, du 9 au 13 mai 2011 (30h de formation), 8^{ème} édition de cet atelier.

6.1 A.N.G.D. FAME+

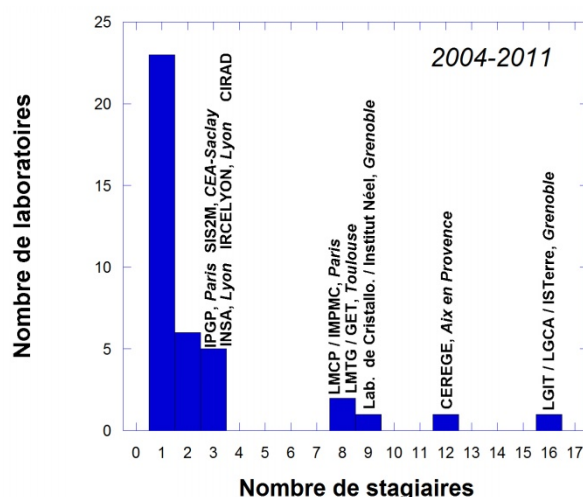
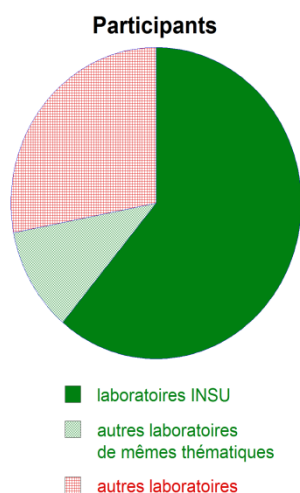
Vingt-trois candidatures ont été reçues pour cette formation, **quinze stagiaires** l'ont suivie, issues de **huit laboratoires** différents. Si l'on excepte les légères baisses en 2006¹⁰ et 2008¹¹, le nombre de candidatures est globalement stable depuis 2005, année de la première ANGD. L'importance des candidatures, et donc le fait qu'une sélection puisse être effectuée, permet d'avoir une formation réellement en adéquation avec les attentes des stagiaires, et réciproquement des stagiaires dont les besoins "collent" avec ce que l'on propose.



Depuis 2004 et après huit formations, 114 stagiaires de 45 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/instituts utilisant très régulièrement la ligne (CEREGE, *Aix en Provence*, LGIT/LGCA/ISTerre, *Grenoble*, LMCP/IMPMP, *Paris*, LMTG/GET, *Toulouse*, Lab. de Cristallographie/Institut Néel, *Grenoble*) et touchant les thématiques scientifiques de l'INSU. L'autre moitié proviennent de laboratoires ou organismes utilisant de fréquemment à pas du tout la ligne. 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.

¹⁰ FAME+ avait lieu en même temps que la Goldschmidt, conférence majeure en géochimie.

¹¹ Baisse consécutive à une programmation début septembre non idéale 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.



Cette année encore les stagiaires sont en **majorité issus de laboratoires rattachés à l'Institut National des Sciences de l'Univers**, que ce soit en tant qu'institut principal (ISTerre Grenoble, GET Toulouse) ou secondaire (Institut Néel Grenoble, IMPMC Paris), les thématiques des stagiaires étant principalement des thématiques environnementales (8 stagiaires), dans le domaine des matériaux pour le stockage de l'énergie (3), des sciences de matériaux (2), de la biologie en liaison avec les problématiques de nanotoxicologie (1) et de la chimie de coordination (1).

Sur les quinze stagiaires, 7 stagiaires étaient doctorants, 3 chargés de recherche CNRS, 2 post-doctorants, 1 ITA CNRS, 1 ingénieur CEA et 1 physicienne d'observatoire. Enfin, même si le caractère national (voir international) de la formation reste affirmé, la répartition géographique des stagiaires est resserrée cette année autour des laboratoires de Grenoble, Paris et Toulouse.

Leurs attentes portent comme toujours sur les deux points clefs de la formation, la **découverte** ("acquérir des connaissances sur les principes de l'EXAFS et le traitement des données") ou le **perfectionnement** ("devenir autonome") dans l'analyse des données et l'aspect technique. Deux groupes ont été formés, le premier n'avait pas (ou peu) fait d'expériences d'absorption X (groupe A), le second en avait déjà fait (groupe B).

Le planning de la formation a suivi le planning prévisionnel établi dans le projet, en suivant les recommandations et suggestions des stagiaires de l'an dernier. Par rapport à 2010, les principales modifications sont:

- **une formation sur 5 jours**, du lundi midi au vendredi 14h. Cela nous a permis de rajouter 3 heures de formation au planning, qui reste assez dense (30h de formation sur 8 demi journées), de porter de ½ à 1h le cours sur le XANES,
- un cours / travaux pratiques sur la **théorie des multiplets**. Ce nouveau module permet de faire évoluer la formation au même rythme 1) que notre instrument (le **développement d'un spectromètre à cristaux analyseurs** permet d'avoir des données de mieux en mieux résolues) et 2) que les **évolutions des outils d'analyse**,
- une **séance interactive** le vendredi matin, en fin de formation, pour répondre aux questions des stagiaires. Nous avons complété cette matinée par deux présentations, l'une sur "comment faire une demande de temps de faisceau", l'autre sur "comment préparer ses échantillons de référence".

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, théorie des ondelettes, théorie des multiplets optique, détecteurs) des deux premiers jours.

	Groupe A	Groupe B
1	<i>Expérience sur la ligne: illustration des notions vues dans les cours (optique, détecteurs) et lancement d'une acquisition</i>	<i>Analyse EXAFS : extraction des données et simulation (principalement)</i>
2	<i>Analyse EXAFS : extraction des données (principalement) et simulation</i>	<i>Réglage de la ligne: présentation et réglage de la ligne, changement de l'angle d'incidence des miroirs, de l'énergie...</i>
3	<i>Calculs XANES: expérience numérique sur un octaèdre de Fe entouré de molécules d'eau (octaèdre parfait, influence de la distorsion...)</i>	<i>Réglage de la ligne. Focalisation HxV du faisceau, réglage sur une grande gamme d'énergie (mesure de l'énergie de coupure des miroirs)</i>
4	<i>Réglage de la ligne: changement de l'énergie, focalisation, calibration, détermination de l'énergie de coupure des miroirs</i>	<i>Calculs XANES: expérience numérique sur un octaèdre de Fe entouré de molécules d'eau (octaèdre parfait, influence de la distorsion...)</i>

Les stagiaires ont été en très grande majorité intéressés par l'ensemble des cours généraux et des travaux pratiques, avec un "bon équilibre théorie/pratique", des "informations sur les logiciels et les sources de données riches et très utiles", et au final une "bonne vue d'ensemble des bases des différents modes de traitements et des différentes informations à ressortir". Malgré l'accroissement de la durée de la formation, un souhait quasi-général est d'avoir "un peu plus de temps pour détailler", en "allongeant la période de TP, l'analyse et simulations EXAFS". Un stagiaire propose de couper la formation en deux périodes, ce qui permettrait de voir les notions, de les approfondir par soi-même et de les approfondir dans une deuxième session. A l'inverse un deuxième stagiaire apprécie le côté "resserré" de la formation, qui permet de bien se plonger dans le sujet.

Le cours/TD sur la théorie des multiplets est celui pour lequel les avis plus partagés, très vraisemblablement dû à la complexité de cette théorie pour certains stagiaires ("simplifier un peu (si possible) le cours sur la théorie des multiplets?"). Le TD qui a suivi a permis de bien illustrer le cours (certains d'ailleurs auraient préféré plus de temps sur la partie "TD par rapport au cours"). Tout le monde s'accorde pour trouver que c'est un cours important mais peu évident d'approche, faute de temps ("Marie-Anne Arrio covered very important material that we clearly did not have enough time to cover") ou de base physico-chimique ("lacunes en théorie chimique"). Enfin, et c'est la preuve de l'intérêt de ce cours dans notre formation, il est à noter que c'est le cours auquel le plus de personnes hors stagiaires ont assisté (4 chercheurs et étudiants de l'Institut Néel utilisateurs de la ligne, l'ensemble des intervenants de la formation, 23 personnes au total étaient présentes), avec beaucoup de questions pendant le cours puis le TD.

Les stagiaires proposent, pour pouvoir mieux appréhender les cours, d'avoir au préalable des documents permettant de combler leurs éventuelles lacunes dans ce domaine avant la formation. Nous proposons de mettre en ligne les présentations des années précédentes, que ce soit sur le site de l'instrument FAME ou sur celui de la formation permanente. Une première version de page internet a donc été créée¹² et va être complétée (notamment pour ce qui concerne les cours préparatoires à ceux proposés par l'ANGD) pour pouvoir être mise en ligne de manière visible le plus rapidement possible.

Autre proposition/attente des stagiaires: avoir plus de "cas concrets issus d'expériences" plutôt que des études sur des systèmes modèles. Si ce point est assez facile à réaliser (étudier un spectre d'un échantillon complexe plutôt que d'une référence reste une étude de spectre), ce n'est pas forcément le plus pédagogique pour qui n'a jamais utilisé la technique. Une possibilité qui rejoint le point précédent: mettre en ligne des exemples d'études pour

¹²

<http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/FamePlus/FamePlus.html>

que les stagiaires puissent travailler sur des cas de plus en plus complexes. Autre possibilité: allonger la durée des travaux pratiques, actuellement 3 heures, pour les porter à 4 heures (durée des TP pour les formations européennes HERCULES). C'est faisable, sans soucis, mais cela risque de rendre la formation un peu plus dense (le volume horaire est de 30h).

Après avoir formés **deux groupes « expert » et « débutant »** en 2007, expérimenté l'idée d'un **fil rouge avec un même composé modèle analysé** expérimentalement et théoriquement en 2009, nous avons depuis 2010 mis l'accent sur un **fil rouge expérimental**, pour bien suivre toutes les étapes de l'analyse, l'acquisition et la normalisation des données, les modélisations et l'exploitation des spectres, le réglage de la ligne. Cette logique permet de se détacher de l'objet étudié et aux stagiaires de mieux appréhender comment ils pourront appliquer cette méthode à leur système. Cette année nous avons agrandi la durée de la formation et ajouté un "module" **cours-TD sur la théorie des multiplets** permettant d'avoir en adéquation les évolutions scientifiques et techniques de la ligne (**développement du spectromètre à cristaux analyseurs**) et la formation.

6.2 Bilan

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 de former 1 étudiants de Master I, 40 étudiants des cours Hercules, 10 stagiaires d'école doctorale et 15 stagiaires de la formation FAME+. Enfin, sur la période 2010-2011, 13 thèses ont été soutenues par des doctorants ayant utilisé la ligne.

L'attrait du synchrotron et de la ligne FAME fait que de nombreuses visites ont lieu chaque année. Ces visites participent à faire connaître notre instrument national auprès des étudiants de Master notamment:

- Masters « Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement » et « Exploration du Vivant et de l'Environnement » (Grenoble, Jean-Louis Hodeau)
- Master « Géophysique-Physique » (Grenoble-Lyon, Henri-Claude Nataf)
- Master « Catalyse et Chimie Physique » (Lyon, Christophe Geantet)
- Master « Sciences de la Terre » (ENS Lyon, Jean-Philippe Perrillat)
- Master « Sciences de la Terre et Environnement » (Grenoble, Alexandre Simionovici)
- Master National Argiles (Grenoble-Poitiers, Alexandre Simionovici)

7. Publications et communications

7.1 Statistiques

Pour évaluer la production scientifique de la ligne, nous avons récapitulé ici trois paramètres : le nombre d'articles en fonction de l'année de parution (fig. 1) ou du facteur d'impact de la revue (fig. 2), la répartition des articles en fonction des thématiques scientifiques, le nombre de citations des principaux articles par année (table 1).

a) Le nombre d'articles publiés par année est en constante augmentation jusqu'en 2010; il semble un peu inférieur en 2011 à ce jour. La qualité des revues dans lesquels ces articles sont parus est bonne : 2/3 (62%) des articles pour la période 2002-2011 sont dans des revues avec un facteur d'impact supérieur à 3, le facteur d'impact moyen étant de 3.47.

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*, *Environmental Science & Technology*, *Physical Review B*, et récemment trois articles dans *le Journal of the American Chemical Society* et *Physical Review Letters*.

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 (~40% des articles), mais également dans les domaines des fluides supercritiques (~12%), de la physique (~17%) et de la biologie (~12%).

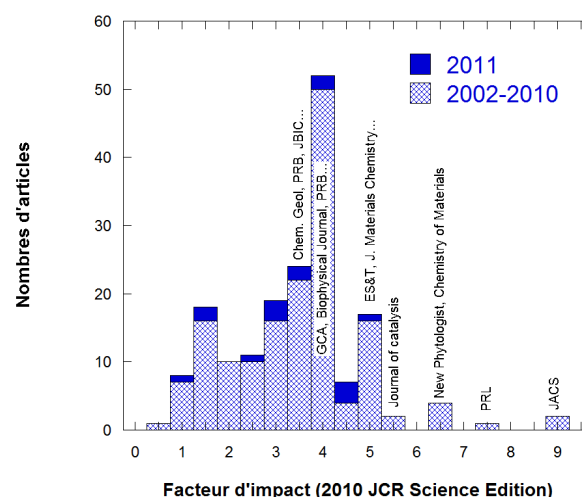
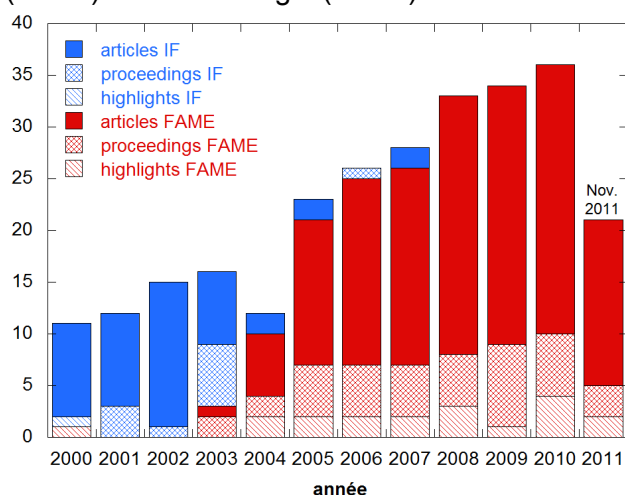


Figure 1 : Nombres d'articles, de proceedings et de highlights portant sur des expériences effectuées sur IF et sur FAME (depuis 2002) (au 02/11/2011)

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	74
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	89
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	141
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 3453-3480	53
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	117
	Toumassat C. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 36 (2002) 493-500	89
2003	Della Longa S. <i>et al.</i> , <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	22
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 37 (2003) 75-80	70
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	54
2004	Giraud R. <i>et al.</i> , <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	40
	Hori Y. <i>et al.</i> , <i>Applied Physics Letters</i> 84 (2004) 206-208	35
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	55
	Marcus M. A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	38

	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	46
	Cancès B. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 39 (2005) 9398-9405	44
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 1173-1198	41
2005	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 4007-4034	35
	Panfili F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284	48
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973	62
	Titov A. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 72 (2005) 115209	41
	Guiné V. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 40 (2006) 1806-1813	63
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Journal of Synchrotron Radiation</i> 13 (2006) 59-68	49
2006	Kirpichtchikova T. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 70 (2006) 2163-2190	52
	Laulhé C. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 74 (2006) 014106	27
	Morin G. <i>et al.</i> , <i>Elements</i> 2 (2006) 97-101	47
	Chaurand P. <i>et al.</i> <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 110 (2007) 5101-5110	24
	Juhin <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 76 (2007) 054105	21
2007	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 71 (2007) 95-128	45
	Takahashi Y. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 71 (2007) 984-1008	38
	Murayama H. <i>et al.</i> , <i>Applied Catalysis A: General</i> 318 (2007) 137-142	31
	Cances B. <i>et al.</i> <i>Science of the Total Environment</i> 397 (2008) 178-189	19
	Auffan <i>et al.</i> , <i>Langmuir</i> 24 (2008) 3215-3222	27
2008	Morin G. <i>et al.</i> <i>Environmental Science & Technology</i> 42 (2008) 2361-2366	17
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 42 (2008) 1766-1772	33
	Juillot F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 72 (2008) 4886-4900	19
	Auffan M. <i>et al.</i> <i>Nanotoxicology</i> 3 (2009) 161-171	14
	Jacquamet <i>et al.</i> , <i>Mol. Microbiol.</i> 73 (2009) 20-31	16
2009	Testemale D. <i>et al.</i> , <i>Chemical Geology</i> 264 (2009) 295-310	13
	Pokrovski G. <i>et al.</i> <i>Chemical Geology</i> 259 (2009) 17-29	9
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 73 (2009) 5406-5429	12
	James-Smith J. <i>et al.</i> <i>American Mineralogist</i> 95 (2010) 921-932	5
2010	Manceau A. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 74 (2010) 2556-2580	6
	Rodolakis F. <i>et al.</i> <i>Physical Review Letters</i> 104 (2010) 047401	9
	Sarret G. <i>et al.</i> <i>J. American Chemical Society</i> 132 (2010) 3770-3777	5

Table 1 : Nombre de citations (au 02/11/2011) des articles les plus cités, par année

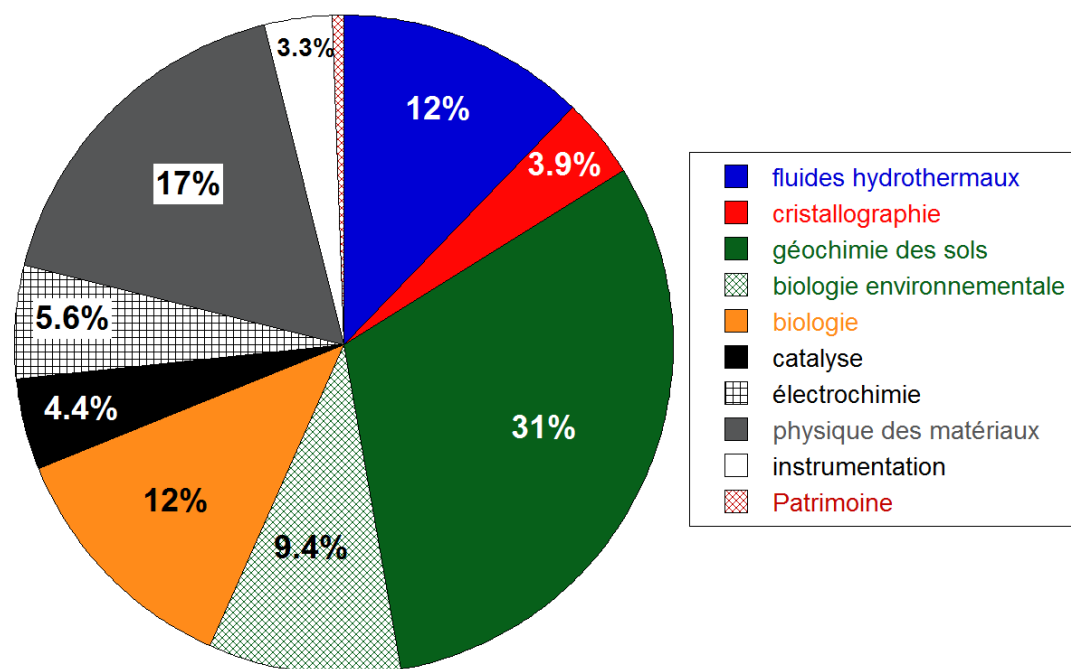


Figure 3 : Répartition des articles (hors proceedings) publiés depuis 2002 en fonction des thématiques (moyenne sur 179 articles)

7.2 Articles

- 11.1 Alies B., Pradines V., Llorens-Alliot I., Sayen S., Guillon E., Hureau C., Faller P., "Zinc(II) modulates specifically amyloid formation and structure in model peptides", *J. of Biological Inorganic Chemistry* **16** (2011) 333-340
- 11.2 Arcovito A., Della Longa S., "Ligand Binding Intermediates of Nitrosylated Human Hemoglobin Induced at Low Temperature by X-ray Irradiation", *Inorganic Chemistry* **50** (2011) 9423–9429
- 11.3 Charlet L., Morin G., Rose J., Wang Y., Auffan M., Burnol A., Fernandez-Martinez A., "Reactivity at (nano)particle-water interfaces, redox processes, and arsenic transport in the environment", *Comptes Rendus Geoscience* **343** (2011) 123-139
- 11.4 D'Angelo P., Zitolo A., Migliorati V., Bodo E., Aquilanti G., Hazemann J.-L., Testemale D., Mancini G., Caminiti R., "X-Ray absorption spectroscopy investigation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide salts", *Journal of Chemical Physics* **135** (2011) 074505
- 11.5 Dupuis V., Blanc N., Tournus F., Tamion A., Tuillon-Combes J., Bardotti L., Boisron O., "Local Order and Magnetic Properties in Mass-Selected L10 CoPt Nanoparticles", *IEEE Transactions on Magnetics* **47** (2011) 3358 - 3361
- 11.6 Iadecola A., Joseph B., Puri A., Simonelli L., Mizuguchi Y., Testemale D., Proux O., Hazemann J.-L., Takano Y. and Saini N. L., "Random alloy-like local structure of Fe(Se,S)_{1-x}Te_x superconductors revealed by extended X-ray absorption fine structure", *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 425701
- 11.7 Le Bacq O., Machon D., Testemale D., Pasturel A., "Pressure-induced amorphization mechanism in Eu₂(MoO₄)₃", *Physical Review B* **83** (2011) 214101
- 11.8 Liu W., Borg S., Testemale D., Brugger J., Etschmann B., Hazemann J.-L., "Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35-440 C and 600 bar: an in-situ XAS study", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75** (2011) 1227–1248
- 11.9 Mondani L., Benzerara K., Carrière M., Christen R., Mamindy-Pajany Y., Février L., Marmier N., Achouak W., Nardoux P., Berthomieu C., Chapon V., "Influence of Uranium on Bacterial Communities: A Comparison of Natural Uranium-Rich Soils with Controls", *PLoS ONE* **6** (2011) e25771
- 11.10 Montes-Hernandez G., Sarret G., Hellmann R., Menguy N., Testemale D., Charlet L., Renard F., "Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium", *Chemical Geology* **290** (2011) 109-120
- 11.11 Nagy K. L., Manceau A., Gasper J. D., Ryan J. N., Aiken G. R., "Metallothionein-Like Multinuclear Clusters of Mercury(II) and Sulfur in Peat", *Environmental Science & Technology* **45** (2011) 7298–7306
- 11.12 Nguyen T.S., Loridant S., Lorentz C., Cholley T., Geantet C., "Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* **107** (2011) 59-67
- 11.13 Picard, A., Daniel, I., Testemale, D., Letard, I., Bleuuet, P., Cardon, H., Oger, P., "Monitoring of microbial redox transformations under high pressure using in situ x-ray absorption spectroscopy", *Geobiology* **9** (2011) 196-204
- 11.14 Stellato F., Spevacek A., Proux O., Minicozzi V., Millhauser G., Morante S., "Zinc ions modulate the Cu coordination mode in Prion protein octa-repeat subdomains", *European Biophysics Journal* **40** (2011) 1259-1270
- 11.15 Testemale D., Pokrovski G.S., Hazemann J.-L., "Speciation of AsIII and AsV in hydrothermal fluids by in situ X-ray absorption spectroscopy", *European Journal of Mineralogy* **23** (2011) 379-390
- 11.16 Trepreau J., de Rosny E., Duboc C., Sarret G., Petit-Hartlein I., Maillard A. P., Imberty A., Proux O., Covès J., "Spectroscopic characterization of the metal-binding sites in the periplasmic metal-sensor domain of CnrX from *Cupriavidus metallidurans* CH34", *Biochemistry* **50** (2011) 9036–9045
- 10.1 Arcovito A., Bonamore A., Hazemann J.-L., Boffi A., D'Angelo P., "Unusual proximal heme pocket geometry in the deoxygenated *Thermobifida fusca*: A combined spectroscopic investigation", *Biophysical Chemistry* **147** (2010) 1-7
- 10.2 Arcovito A., Ardiccioni C., Cianci M., D'Angelo P., Vallone B., Della Longa S., "Polarized X-ray Absorption Near Edge Structure spectroscopy of Neuroglobin and Myoglobin Single Crystals", *Journal of Physical Chemistry B* **114** (2010) 13223–13231
- 10.3 Aurelio G., Fernandez-Martinez A., Cuello G.J., Roman-Ross G., Alliot I., Charlet L., "Structural study of selenium(IV) substitutions in calcite", *Chemical Geology* **270** (2010) 249-256

- 10.4 Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Zotov A. V., Hazemann J.-L., "Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids", *Chemical Geology* **276** (2010) 1-17
- 10.5 Benetti F., Ventura M., Salmini B., Ceola S., Carbonera D., Mammi S., Zitolo A., D'Angelo P., Urso E., Maffia M., Salvato B., Spisni E., "Cuprizone neurotoxicity, copper deficiency and neurodegeneration", *NeuroToxicology* **31** (2010) 509-517
- 10.6 Borisova A.Y., Pokrovski G.S., Pichavant M., Freyrier R., Candaudap F., "Arsenic enrichment in hydrous peraluminous melts: insights from femtosecond laser ablation – inductively coupled plasma – quadrupole mass spectrometry, and in situ X-ray absorption fine structure spectroscopy", *American Mineralogist* **95** (2010) 1095-1104
- 10.7 Collins R. N., Bakkaus E., Carrière M., Khodja H., Proux O., Morel J.-L., Gouget B., "Uptake, localization and speciation of cobalt in *Triticum aestivum* L. (wheat) and *Lycopersicon esculentum* M. (tomato)", *Environmental Science and Technology* **44** (2010) 2904-2910
- 10.8 D'Angelo P., Zitolo A., Pacello F., Mancini G., Proux O., Hazemann J.-L., Desideri A., Battistoni A. "Fe-heme structure in Cu,Zn superoxide dismutase from *Haemophilus ducreyi* by X-ray Absorption Spectroscopy", *Archives of Biochemistry and Biophysics* **498** (2010) 43-49
- 10.9 D'Angelo P., Della Longa S., Arcovito A., Anselmi M., Di Nola A., Chillemi G. "Dynamic Investigation of Protein Metal Active Sites: Interplay of XANES and Molecular Dynamics Simulations", *J. of the American Chemical Society* **132** (2010) 14901-14909
- 10.10 Camarillo-Ravelo D., Kaftandjian V., Duvauchelle P., "Accurate standard-based quantification of X-ray fluorescence data using metal-contaminated plant tissue", *X-Ray Spectrometry* **39** (2010) 391-398
- 10.11 Daval D., Testemale D., Recham N., Tarascon J.-M., Siebert J., Martinez I., Guyot F., "Fayalite (Fe₂SiO₄) dissolution kinetics determined by X-ray absorption spectroscopy", *Chemical Geology* **275** (2010) 161-175
- 10.12 Della Longa S., Arcovito A., "X-rays induced lysis of the Fe-CO bond in carbonmonoxymyoglobin", *Inorganic Chemistry* **49** (2010) 9958-9961
- 10.13 Etschmann B., Liu W., Testemale D., Müller H., Proux O., Hazemann J.-L., Brugger J., "An in situ XAS study of copper transport in hydrothermal sulfuric solutions (25 °C to 600 °C, 600 to 180 bar): speciation and partitioning between vapor and liquid phases", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2010) 4723-4739
- 10.14 Iadecola A., Joseph B., Simonelli L., Mizuguchi Y., Takano Y., Saini N. L., "Determination of the local structure in FeSe_{0.25}Te_{0.75} single crystal by polarized EXAFS", *Europhysics Letters* **90** (2010) 67008
- 10.15 James-Smith J., Cauzid J., Testemale D., Liu W., Hazemann J.-L., Proux O., Etschmann B., Philippot P., Banks D., Williams P., Brugger J., "Arsenic Speciation in fluid inclusions using X-ray Absorption Spectroscopy", *American Mineralogist* **95** (2010) 921-932
- 10.16 Juhin A., Morin G., Elkaim E., Frost D. J., Juillot F., Calas G., "Structure refinement of a synthetic khorringite, Mg₃Cr₂Si₃O₁₂", *American Mineralogist* **95** (2010) 59-63
- 10.17 Legros S., Doelsch E., Masion A., Rose J., Borschneck D., Proux O., Hazemann J.-L., Saint-Macary H., Bottero J.-Y., "Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry", *Journal of Environmental Quality* **39** (2010) 531-540
- 10.18 Liscio F., Maret M., Meneghini C., Mobilio S., Proux O., Makarov D., Albrecht M., "Structural origin of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial CoPt₃ nanostructures grown on WSe₂(0001)", *Physical Review B* **81** (2010) 125417
- 10.19 Manceau A., Matynia A., "The Nature of Cu Bonding to Natural Organic Matter", *Geochimica Cosmochimica Acta* **74** (2010) 2556-2580
- 10.20 Mirambet F., Reguer S., Rocca E., Hollner S., Testemale D., "A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **99** (2010) 341-349
- 10.21 Petit-Hærtlein I., Girard E., Sarret G., Hazemann J.-L., Gourhant P., Kahn R., Coves J., "Evidence for conformational changes upon copper binding to *Cupriavidus metallidurans* Czce", *Biochemistry* **49** (2010) 1913-1922
- 10.22 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 V₂O₃ explored by x-ray absorption spectroscopy: pressure vs. temperature and doping", *Physical Review Letters* **104** (2010) 047401
- 10.23 Sammut M.L., Noack Y., Rose J., Hazemann J.-L., Proux O., Depoux M., Ziebel A., Fiani E., "Speciation of Cd and Pb in dust emitted from sinter plant", *Chemosphere* **78** (2010) 445-450

- 10.24** Sarret G., Favier A., Covès J., Hazemann J.-L., Mergeay M., Bersch B. "CopK from *Cupriavidus metallidurans* CH34 Binds Cu(I) in a Tetrathioether Site: Characterization by X-ray Absorption and NMR Spectroscopy", *J. of the American Chemical Society* **132** (2010) 3770–3777
- 10.25** Vespa M., Lanson M., Manceau A., "Natural Attenuation of Zinc Pollution in Smelter-Affected Soil", *Environmental Science and Technology* **44** (2010) 7814–7820
- 10.26** Villain O., Galoisy L., Calas G., "Spectroscopic and structural properties of Cr³⁺ in silicate glasses: Cr³⁺ does not probe the average glass structure", *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 2228-2234

7.3 Conférences: proceedings

- 11.1** Laulhé C., Hippert F., Kreisel J., Pasturel A., Simon A., Hazemann J.-L., Bellissent R. & Cuello G. J. "Random local strain effects in the relaxor ferroelectric BaTi_{1-x}Zr_xO₃: experimental and theoretical investigation", *Phase Transitions* **84** (2011) 438-452, Special issue dedicated to Professor A.M. Glazer "Phase transitions in functional ABO₃ perovskites" Micro-Symposium at the E-MRS 2010 Fall Meeting Warsaw, Poland
- 11.2** Saffré D., Atinault E., Pin S., Renault J.-P., Hazemann J.-L., Baldacchino G., "In situ UV-visible spectrum acquisition of Br₃⁻. Investigations of concentrated HBr aqueous solutions under 13-keV X-rays", *Journal of Physics: Conference Series* **261** (2011) 012013
- 11.3** Soares M. M., Tolentino H. C. N., De Santis M., Ramos A. Y., Cezar J. C., "Highly anisotropic epitaxial L10 FePt on Pt(001)", *Journal of Applied Physics* **109** (2011) 07D725, *55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Atlanta, USA (14-18 November 2010)
- 10.1** Alexandratos V. G., Behrends T., Van Cappellen P. "The influence of reductive dissolution of iron oxides by S(-II) on uranium mobility", *12th International Congress of the Geological Society of Greece*, Patras, Grèce (19-22 Mai 2010) *Bulletin of the Geological Society of Greece*, **XLIII** (2010) 2310-2318
- 10.2** Brugger J., Etschmann B., Liu W., Testemale D., "Transport of metals in hydrothermal fluids - from quantum to ore deposits", *13th Quadrennial IAGOD Symposium 2010 'Giant Ore Deposits Down-Under'*, Adelaide, Australia (6-9 Avril 2010) *13th IAGOD Symposium Proceedings* (ISBN 978-1-921399-35-0) p. 344
- 10.3** Grundler P.V., Pring A., Brugger J., Etschmann B., Spry, P.J. "Investigation of the speciation of tellurium in hydrothermal fluids and its relevance to ore forming processes", *13th Quadrennial IAGOD Symposium 2010 'Giant Ore Deposits Down-Under'*, Adelaide, Australia (6-9 Avril 2010) *13th IAGOD Symposium Proceedings* (ISBN 978-1-921399-35-0) p. 352
- 10.4** Legros S., Doelsch E., Chaurand P., Rose J., Masion A., Borschneck D., Proux O., Hazemann J.-L., Briois V., Ferrasse J.-H., Saint-Macary H., Bottero J.-Y., "Investigation of copper and zinc speciation in pig slurry by a multitechnique approach", *14th Ramiran Conference "Treatment and Use of organic residues in agriculture: Challenges and opportunities towards sustainable management"* (ISBN 978-972-8669-47-8) (2010)
- 10.5** Tian Y., Brugger J., Weihua Liu, Stacey Borg, Barbara Etschmann, Brian O'Neill, Testemale D., Hazemann J.-L., Glover C., Ngothai Y., Peak M.J.J., "High-temperature and pressure spectroscopic cell for in-situ XAS study of supercritical fluids at the Australian Synchrotron", *Barton, A.C.T.: Engineers Australia* (ISBN 978-0858259713) (2010) 3425-3442
- 10.6** Tooth B., Ciobanu C.L. Brugger J., "Gold scavenging by bismuth melts - experimental insights", *13th Quadrennial IAGOD Symposium 2010 'Giant Ore Deposits Down-Under'*, Adelaide, Australia (6-9 Avril 2010) *13th IAGOD Symposium Proceedings* (ISBN 978-1-921399-35-0) p. 358

7.4 Highlights

- 11.1** Picard, A., Daniel, I., Testemale, D., Letard, I., Bleuet, P., Cardon, H., Oger, P., "Why geobiology runs deeper", *ESRF News* **57** (2011) 7
- 11.2** Sarret G., Favier A., Covès J., Hazemann J.-L., Mergeay M., Bersch B., "An original Cu(I)-coordination shell in a small bacterial metalloprotein identified by XAS and NMR spectroscopy", *ESRF Highlights 2010* (2011) 101-102
- 10.1** Cotte M., Auffan M., Degruyter W., Fairchild I., Newton M.A., Morin G., Sarret G., Scheinost A.C., "Environmental Sciences at the ESRF", *Synchrotron Radiation News* **23** (2010) 28-35
- 10.2** Doelsch E., "Nanotubes dépolluants", *La Nature comme modèle pour une intensification écologique de l'agriculture*, CIRAD (2010) 13
- 10.3** Doelsch E., "Les imogolites, des nanoparticules qui piègent le nickel", *Le CIRAD en 2009* (2010) 66-67

- 10.4 Sarret G., Favier A., Covès J., Hazemann J.-L., Mergeay M., Bersch B. "An original Cu(I)-coordination shell in a small bacterial metalloprotein identified by XAS and NMR spectroscopy", *ESRF Spotlight on Science* (2010)

7.5 Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 11.1 Collin Blanche, "Rôle du silicium sur la tolérance au cuivre et la croissance des bambous", *Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne, Spécialité Géosciences de l'Environnement* (2011)
- 11.2 Gotteland Delphine, "Procédé d'hydroconversion par catalyse dispersée des résidus lourds pétroliers", *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1, spécialité catalyse et chimie physique* (2011)
- 11.3 Laurette Julien, "Rôle de la spéciation de l'uranium sur sa bioaccumulation, son transport et sa toxicité dans les plantes. Application à la phytoremédiation", *Thèse de doctorat AgroParisTech, Spécialité Biologie Végétale* (2011)
- 11.4 Lenoir Thomas, "Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols: évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2011)
- 11.5 Louvel Marion, "Partition coefficient of trace elements between fluids and silicate melts at high pressure - high temperature : Implications for magma genesis in subduction zones", *Thèse de doctorat de l'Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zurich* (2011)
- 11.6 Maillot Fabien, "Structure local des nano-oxyhydroxydes de fer (III) de type ferrihydrite et schwertmannite", *Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, spécialité Physique et Chimie des matériaux* (2011)
- 11.7 Michel Amélie, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement des bulles", *Thèse de doctorat de l'Université de Caen* (2011)
- 11.8 Soares Marcio, "Croissance, structure et magnétisme dans les systèmes à décalage d'échange FM/AFM: approche fondamentale par la physique des surfaces", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, Spécialité Physique de la matière condensée et du rayonnement* (2011)
- 11.9 Trepreau Juliette, "Perception du stress métallique (nickel/cobalt) par le système de signalisation transmembranaire Cnr chez *Cupriavidus metallidurans* CH34", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble* (2011)
- 10.1 Bes René, "Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté matrice inerte d'intérêt des RNR-G", *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1, Spécialité Physique des Matériaux* (2010)
- 10.2 Doelsch Emmanuel, " Étude du comportement des éléments majeurs et traces à l'interface eau-sol-plante: une approche multi-technique et multi-échelle", *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Paul Cézanne spécialité Géosciences et Environnement* (2010)
- 10.3 Juillot Farid, "Apport d'une approche combinant la cristallographie et la géochimie isotopique à la compréhension du comportement des éléments traces métalliques dans les environnements continentaux", *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Paris 7 - Denis-Diderot* (2010)
- 10.4 Priadi Cindy Rianti, "Caractérisation des phases porteuses : Métaux particuliers en Seine", *Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud* (2010)
- 10.5 Stellato F., "X-ray Absorption Spectroscopy: a powerful tool for structural studies of molecules involved in the pathogenesis of neurodegenerative diseases", *Dottorato di Ricerca in Fisica, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche et Naturali, Università di Roma Tor Vergata* (2010)