

LIGNE CRG-FAME

RESUME

Après une année 2009 très dense avec notamment la concrétisation du projet de « spectromètre cristaux analyseurs » (installation en juin 2009) et le Beamline Review Panel » (BLRP) de l'ESRF en novembre, l'année 2010 a été l'occasion entre autres d'une part d'exploiter scientifiquement le nouveau spectromètre et d'autre part de commencer à mettre en application les conclusions du BLRP (2 projets EquipEx: un CRG pour un futur détecteur de fluorescence et un autre "EcoX" pour la construction d'une nouvelle ligne).

Le nombre d'expériences réalisées demeure toujours aussi élevé: 34 expériences pour 600 shifts en 2010 (en retirant les shifts de formation, et d'instrumentation lié au développement du spectromètre). 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 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 (§7) avec notamment cette année des articles publiés dans *Physical Review Letters* et *Journal of the American Chemical Society*, journaux possédant un facteur d'impact élevé par rapport à la moyenne des revues des domaines scientifiques de la ligne.

D'un point de vue organisationnel, le fait marquant de 2010 est la fusion des comités de programme CRG et SOLEIL. Cette fusion est effective depuis l'appel à projet de septembre 2010 pour le 1^{er} semestre 2011. Le nombre total de projets déposés augmente encore (fig. 3 droite du §1) pour un temps distribué deux fois moindre. Ceci se traduit par une pression de 7 pour une ligne et un synchrotron fonctionnant à plein régime (fig. 4 droite du §1). Ce contexte n'est pas acceptable scientifiquement pour les équipes de recherche. Tout le monde est convaincu du besoin d'une nouvelle ligne comme FAME, les différents rapports et audits abondent clairement dans ce sens, il est cependant à présent urgent de se pencher sur sa réalisation concrète.

BILAN SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, EVOLUTIONS DE LA LIGNE FAME

Fin 2009, un bilan décrivant l'activité scientifique et technique de la ligne sur ces cinq dernières années et nos perspectives à court et moyen termes a été présenté au BLRP de l'ESRF. Le comité d'expert désigné par l'ESRF avait relevé différents points dans leur rapport (joint au rapport d'activités CRG 2009 et consultable en ligne¹) parmi lesquels un besoin clair d'un nouveau détecteur de fluorescence. Nous avons dans cette optique axé notre partie de la demande EquipEx "CRG" sur un détecteur germanium Canberra 100 éléments pour remplacer l'actuel détecteur 30-éléments (24 seulement sont actifs maintenant) âgé de 15 ans.

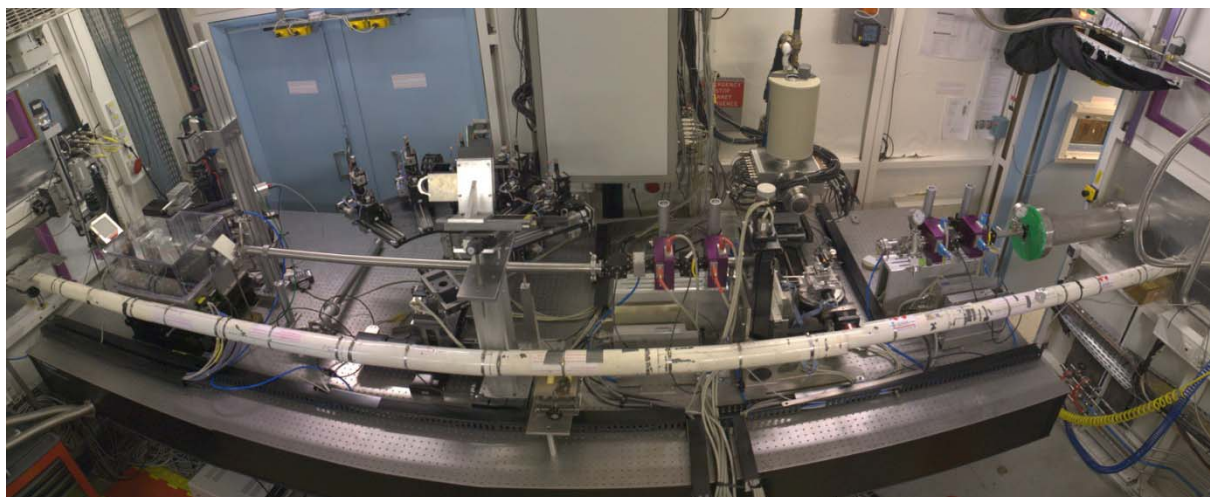
Même si des améliorations sont encore à faire d'un point de vue technique (notamment au niveau des cristaux, cf. demande de crédit d'intervention INSU), les projets scientifiques liés à l'utilisation du spectromètre haute résolution commencent à se développer (4 cette année), dans le domaine des sciences de la terre (Richard Collins, *Sydney*, Emmanuel Doelsch,

¹ http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Bibliographie/Rapports/2009_BLRP_BM30B.pdf

CIRAD, Jérôme Rose, CEREGE, en collaboration avec l'équipe FAME) et de la catalyse (expérience *in situ* de Jean-Marc Millet, IRCELYON). 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 Canberra).

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

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



De gauche à droite: station micro-faisceau, spectromètre à cristaux analyseurs et station haute dilution avec le détecteur Canberra 30-éléments.

BESOIN EN PERSONNEL

Cette mise en valeur des qualités de la ligne et de son rendement scientifique n'est pas en contradiction avec la demande d'un **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 adaptés 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.

Cette demande a été perçue comme urgente et nécessaire par le CA de l'OSUG qui formule sa demande comme priorité numéro 1 de l'Observatoire.

HIGHLIGHTS

Deux exemples scientifiques sont mis en avant dans ce rapport (§2).

Le premier illustre les expériences de biologie structurale effectuées sur la ligne, expériences qui ont donné lieu à de nombreuses publications récemment, que ce soit par les équipes italiennes², celles de l'IBS³ ou du laboratoire Pierre Süe.⁴ L'exemple porte sur la caractérisation d'une sphère de coordination originale pour le Cu(I). Les chercheurs des Laboratoires de Résonance Magnétique Nucléaire (IBS/LRMN) et des Protéines Membranaires (IBS/LPM) étudient les propriétés structurales et les sites métalliques des protéines de *Cupriavidus metallidurans* CH34, organisme modèle pour l'étude des mécanismes de résistance aux métaux lourds. Parmi ces protéines, CopK est une protéine

² D'Angelo et al. *J. Am Chem Soc* **132** (2010) 14901-1490; D'Angelo et al., *Arch. Biochem. Biophys.* **498** (2010) 43-49 ; Benetti et al., *NeuroTox.* **31** (2010) 509-517 ; Della Longa S. & Arcovito A., *Inorg. Chem.* **49** (2010) 9958-9961 ; Arcovito et al. *Biophys. Chem.* **147** (2010) 1-7 ; Arcovito et al., *J Phys Chem B* **114** (2010) 13223-13231

³ Petit-Hærtlein et al., *Biochemistry* **49** (2010) 1913-1922 ; Sarret et al., *J. Am Chem Soc* **132** (2010) 3770-3777 ; Jacquamet et al., *Mol. Microbiol.* **73** (2009) 20-31

⁴ Avoscan et al., *Appl. Environ. Microb.* **75** (2009) 2250-2252 ; Avoscan et al., *Radiochim. Acta* **97** (2009) 375-383

périplasmique fortement exprimée en présence de cuivre: la structure et le site métallique de la forme Cu(I)-CopK ont été étudiés. L'analyse EXAFS réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique et l'Institut Néel est en accord avec un site de liaison du Cu(I) impliquant quatre groupements thioéther, provenant de méthionines. C'est la première caractérisation fine d'un site mononucléaire à cuivre de type 4S-Cu dans une protéine. Ce résultat a été choisi par l'ESRF comme l'un des 3 "spotlight on science" du mois de juin 2010 et sera l'un des prochains highlights de l'ESRF.

Le deuxième exemple met l'accent à la fois sur les études de spéciation menées *in situ* sur la ligne FAME et sur l'adaptabilité de la ligne aux systèmes expérimentaux développés par les utilisateurs (pour 11% du temps de faisceau, l'environnement échantillon est un dispositif propre aux utilisateurs). Il s'agit dans ce cas précis d'une étude cinétique d'oxydoréduction du fer en fonction de la température dans des silicates fondus, analogues de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels de verres magmatiques. En effet, l'état rédox et la coordination des éléments contenus dans les verres permettent de comprendre les processus de diffusivité des éléments dans la matrice, et les mécanismes qui contrôlent sa viscosité (polymérisation, etc.). Ces résultats trouvent leur application dans les études de la stabilité des verres de confinement nucléaire, mais aussi celles portant sur la 'mécanique' des volcans. L'étude est menée par le groupe Physique des Minéraux et des Magmas du CNRS-IPGP, et par le Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Confinement du CEA-Marcoule.

ACTION DE FORMATION

La formation annuelle pour les utilisateurs de la ligne, FAME+, se poursuit. Après avoir choisi d'aborder des nouvelles techniques d'exploitation des données d'absorption X comme les calculs EXAFS prenant en compte la diffusion multiple, l'affinement multi-spectral et les calculs XANES (programme FDMNES), nous avons décidé cette année de présenter l'analyse par la méthode des ondelettes (programme développé par Manuel Muñoz du Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines).

BUDGET

Le budget consolidé de 2010 s'établit à 219.2k€. En complément de la dotation CRG nous avons notamment obtenu 40k€ de crédit d'intervention de l'INSU, 6.5k€ du programme CO2MET (INSU) et 3.7k€ de l'OSUG.

L'ESRF a annoncé une augmentation des sommes dues (coût de l'hélium liquide, des charges des bureaux et ateliers...) à partir du 1er octobre 2010⁵. Nous avons répercuté cette augmentation pour le budget prévisionnel 2011. Deux financements complémentaires sont d'ors et déjà acquis, 75k€ à travers une ANR (MESONNET), ~3k€ pour la vente de shifts industriels. Ce financement nous permettra de financer l'achat d'une caméra hybride XPAD. Pour 2011, nous avons également effectué deux demandes, l'une de crédit d'intervention INSU (financement de nouveaux cristaux analyseurs) et l'autre de formation. Enfin, la construction du spectromètre pour la ligne MARS a un coût de 88k€ pour la partie mécanique que nous prenons en charge, coût financé par SOLEIL.

⁵ "Cost Refund Regulations", CRG coordination meeting # 142, 14/09/2010. Ces coûts étaient inchangés depuis presque 6 ans.

1. Statistiques

1.1 Répartition du temps de faisceau sur FAME en 2010

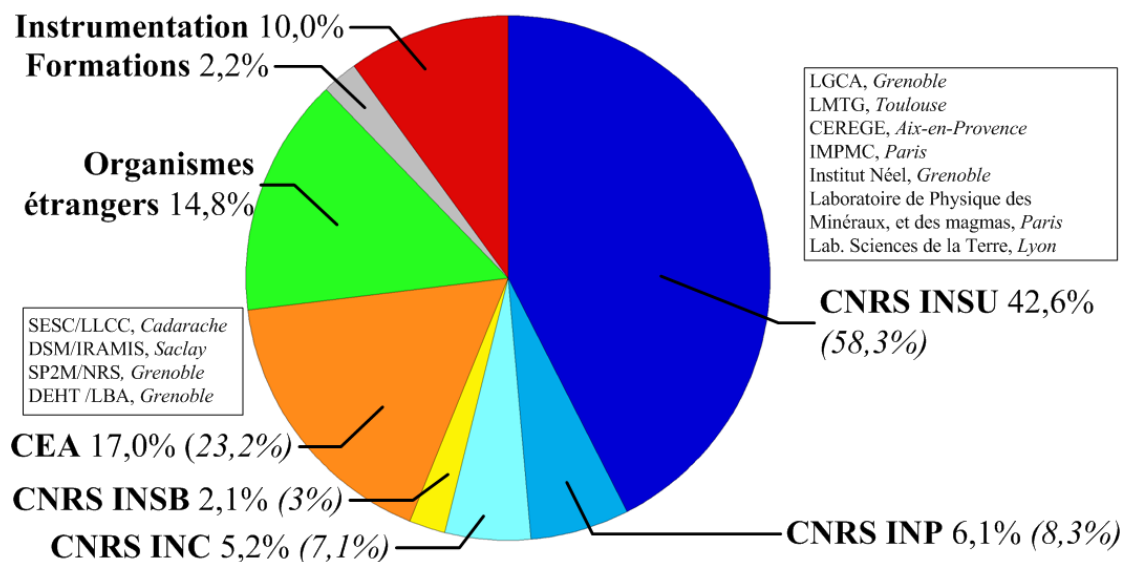


Figure 1 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2010 (comités CRG et ESRF) en fonction des organismes de recherche. Entre parenthèses: répartition en ne prenant en compte que le CNRS et le CEA.

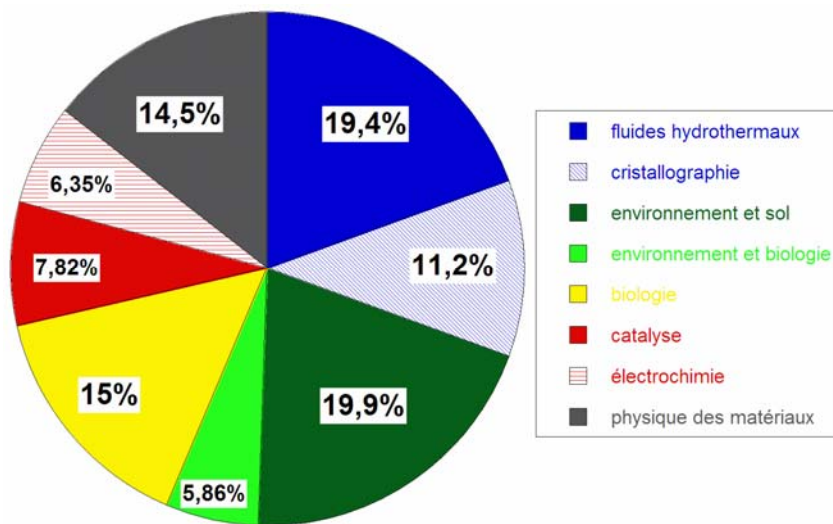


Figure 2 : Répartition du temps de faisceau pour l'année 2010 (comités CRG et ESRF) en fonction des thématiques de recherche.

1.2 Evolutions depuis 2002

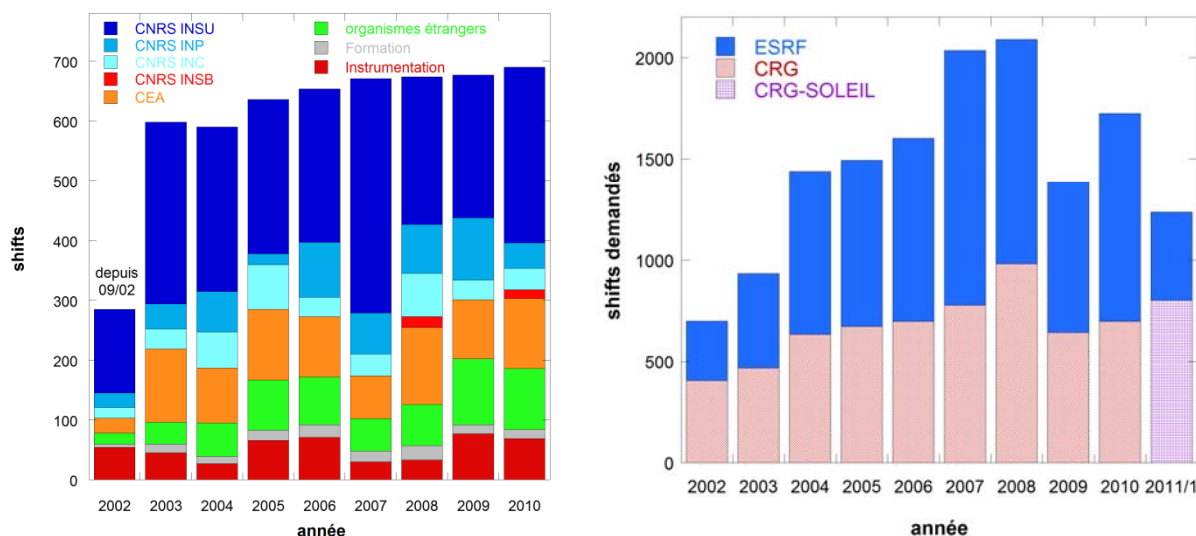


Figure 3 : Gauche: évolution de la répartition du temps de faisceau sur la ligne FAME entre 2002 et 2010 en fonction des organismes de recherche (1 shift = 8h). Droite: évolution des shifts demandés aux différents comités, ESRF, CRG et depuis 2010 le comité commun SOLEIL-CRG (les demandes pour l'année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

1.3 Répartition des demandes de temps de faisceau pour 2011

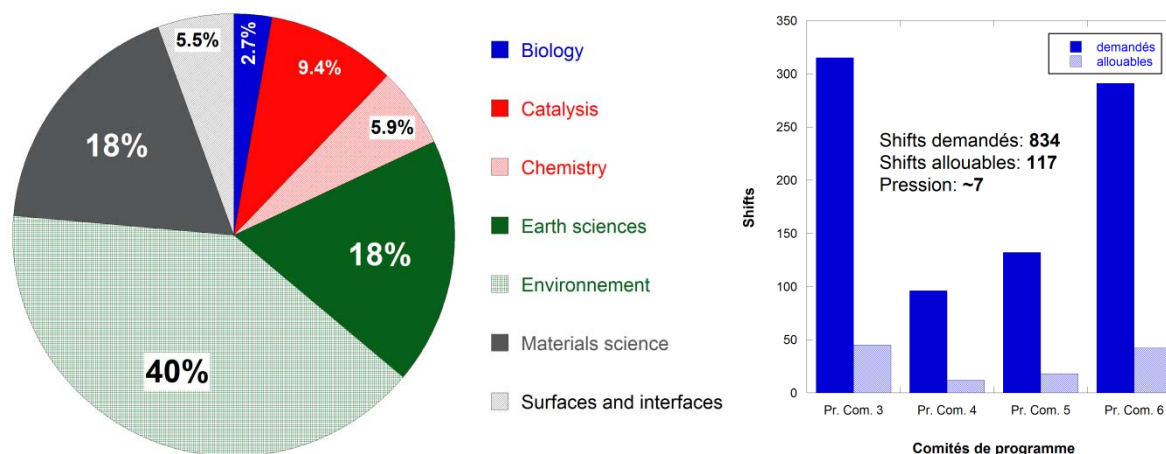


Figure 4 : Répartition des demandes de temps de faisceau pour FAME en fonction du domaine scientifique sélectionné pour le comité commun SOLEIL-CRG (gauche) et du comité de programme (droite). **P.C. 3**: Matière & Matériaux: structure, organisation, caractérisations, élaboration. **P.C. 4**: Chimie & Physicochimie, Réactivité in situ, Matière molle. **P.C. 5**: Sciences du Vivant & de la Santé. **P.C. 6**: Matériaux anciens & Sciences de l'environnement

2.Exemples Scientifiques

2.1 An original Cu(I)-coordination shell in a small bacterial metalloprotein identified by XAS and NMR spectroscopy

The combined use of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy enabled characterization of the three-dimensional structure and the metal-binding site of a small Cu(I)/Cu(II)-binding protein involved in bacterial heavy-metal resistance. This protein features a binding cooperativity with enhanced affinity for Cu(II) once Cu(I) is bound. NMR-derived data were used for the determination of the atomic coordinates of the protein moiety in solution while XAS yielded geometric information on the Cu(I) site which is coordinated by four sulphur atoms. This study represents the first example of a XAS characterization of a tetrathioether Cu(I) site in a protein in which copper is not part of a cluster. Knowledge of this new structure permits the understanding of the previously observed Cu(I) / Cu(II) binding cooperativity from a structural point of view.

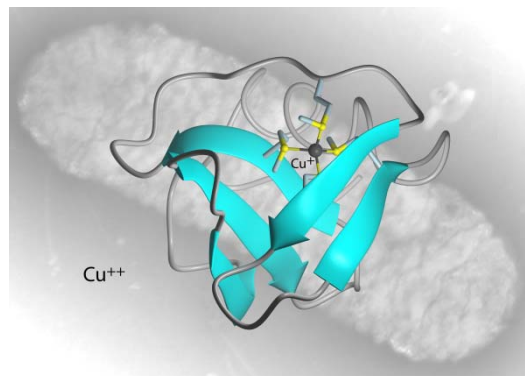


Figure 1. XAS and NMR studies of the CopK protein involved in bacterial copper resistance reveal a tetrathioether Cu(I)-site

Living organisms are continuously exposed to environmental stress originating from sources such as toxic compounds, radiation and high temperature. During evolution, they have adapted to the specific environment in which they live and have developed resistance mechanisms to protect themselves against stress events. One well-known class of toxic products is formed by heavy metals that naturally occur in the environment but are also released in huge quantities through anthropogenic processes, especially since the beginning of industrialization. *Cupriavidus metallidurans* CH34 is a bacterium that was isolated from a Zn decantation tank in Belgium. It can resist high concentrations of many heavy metals (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Ag⁺, Cr⁶⁺). This strain became a model for studying metal resistance mechanisms in microorganisms. In our study we were interested in the molecular and metal binding properties of proteins involved in heavy metal resistance in this bacterium.

Many vital processes require copper as a redox-active cofactor but excess copper damages cells by catalyzing the production of free radicals. Therefore, several mechanisms have evolved which maintain a suitable level of intracellular copper and control its oxidation state. Copper resistance of *C. metallidurans* CH34 involves more than 19 proteins that are produced in response to excess copper. One of these is CopK, a small periplasmic protein that is produced in abundance under copper stress. As a small metal binding protein probably involved in metal trafficking, it is called a metallochaperone. We have previously determined the solution structure of apo-CopK [1] and it has also been shown that CopK binds Cu(I) and Cu(II) in a cooperative way [2].

We determine the solution structure of the Cu(I)-bound CopK protein and the characterization of its Cu(I)-site. A so far unique Cu(I) ligand sphere was discovered that is formed by 4 thioether groups belonging to four methionines from the same protein chain. Spectroscopic data obtained by NMR and XAS were combined for the detailed characterization of Cu(I)-CopK and its metal site (fig. 2). NMR provides information on intramolecular proton-proton distances that yield the atomic coordinates of the protein chain, the three-dimensional protein structure. However, the Cu(I) ion is NMR-silent and no geometric information on the metal site can be obtained. A cryo-cooled protein solution

containing Cu(I)-CopK was therefore studied by XAS at Cu K-edge. The resulting spectra were in accordance with a ligand sphere formed by S atoms and the EXAFS fit suggested the presence of four S atoms in the Cu(I) site. This result was surprising as most small periplasmic bacterial Cu(I)-binding metallochaperones contain Cu(I) bound by S and N ligands. In addition, a tetrathioether Cu(I) site has so far only been observed in a single protein in which the Cu(I) ion belongs to a copper-molybdenum ($\text{MoS}_2\text{CuS}_2\text{Mo}$) cluster. However, a tetrathioether Cu(I) site was also in accordance with a Cu(I)-S distance of 2.31 Å as determined by EXAFS. This distance is very untypical for a trigonal Cu(I) site. These findings were further corroborated by the observation of chemical shift differences in ^1H - ^{13}C correlation NMR spectra occurring upon Cu(I)-binding. Four peaks, corresponding to methionine methyl groups were significantly affected by the addition of Cu(I) to the protein. This observation leads to the suggestion that the chemical shift of these carbon atoms is a new and interesting probe for the detection of methionine-bound Cu(I) and, most importantly, allows the sequence-specific identification of the Cu(I) ligands.

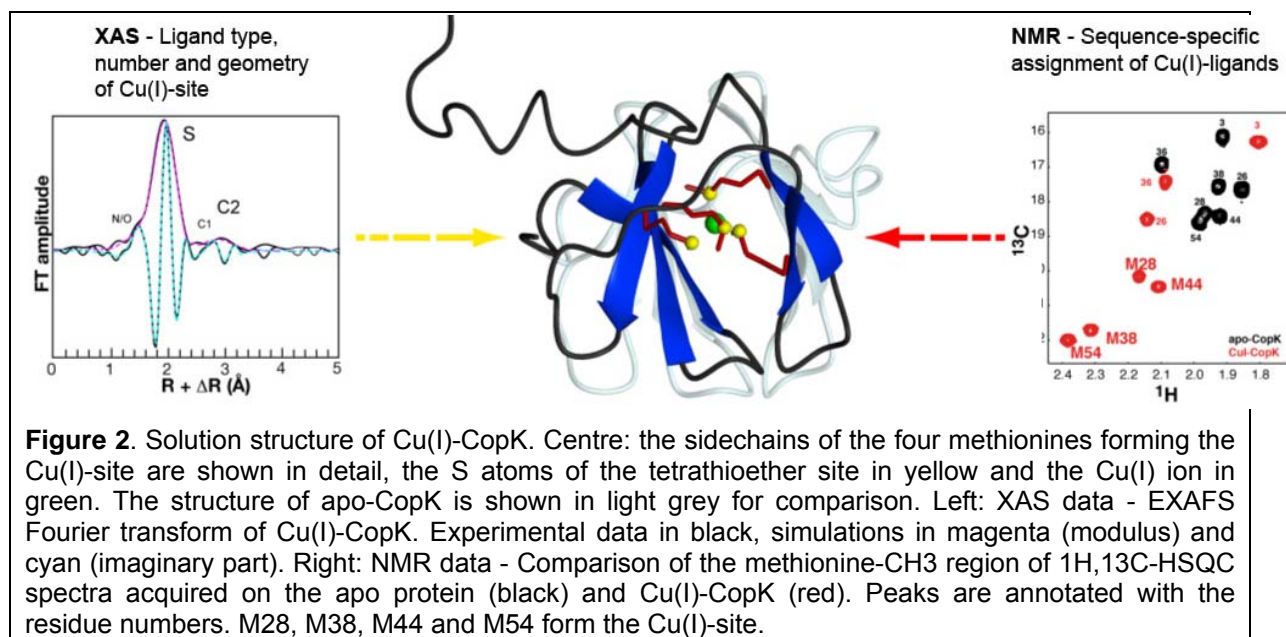


Figure 2. Solution structure of Cu(I)-CopK. Centre: the sidechains of the four methionines forming the Cu(I)-site are shown in detail, the S atoms of the tetrathioether site in yellow and the Cu(I) ion in green. The structure of apo-CopK is shown in light grey for comparison. Left: XAS data - EXAFS Fourier transform of Cu(I)-CopK. Experimental data in black, simulations in magenta (modulus) and cyan (imaginary part). Right: NMR data - Comparison of the methionine-CH₃ region of ^1H , ^{13}C -HSQC spectra acquired on the apo protein (black) and Cu(I)-CopK (red). Peaks are annotated with the residue numbers. M28, M38, M44 and M54 form the Cu(I)-site.

The structure of Cu(I)-CopK bridges the gap between what was previously known on the Cu(I) / Cu(II) binding cooperativity and the structures published beforehand. Knowledge of this new structure is the basis for the understanding of the observed Cu(I)/Cu(II) binding cooperativity from a structural point of view. We have demonstrated that the accommodation of Cu(I) in the tetrathioether site is associated with an important structural modification of the C-terminal part of the protein and propose that this reorientation is required for the formation of the Cu(II) specific site. This explains the much higher Cu(II) affinity of Cu(I)-CopK compared to apo-CopK.

- [1] B. Bersch, A. Favier, P. Schanda, S. van Aelst, T. Vallaey *et al.*, *J. Mol. Biol.* **380**, 386-403 (2008).
 [2] L.X. Chong, M. Ash, M.J. Maher, M.G. Hinds, Z. Xiao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3549-3564 (2009).

Authors and principal publication:

G. Sarret (a), A. Favier (b), J. Covès (b), J.-L. Hazemann (c), M. Mergeay (d), B. Bersch (b), CopK from *Cupriavidus metallidurans* CH34 binds Cu(I) in a tetrathioether site: characterization by X-ray absorption and NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3770-3777 (2010) / *ESRF Spotlight on Science* (2010)

(a) LGIT, Grenoble / (b) IBS, Grenoble / (c) Inst. Néel, Grenoble / (d) SCK-CEN, Mol (Belgium)

2.2 Iron Redox Reactions in Nuclear Waste Glasses and Melts

Borosilicate glasses are privileged materials for nuclear waste storage because they allow a wide variety of elements to be incorporated in a stable and compact matrix. These glasses include various multivalent elements ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$...) whose redox state influences the melts during the vitrification process as well as the properties of the final material. For iron, the multivalent element which is most readily amenable to experimental studies, this influence is complex because not only the abundance but also the structural role of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions depend markedly on temperature, chemical composition and oxygen fugacity [1]. In this work, our goal was to determine how the presence of boron in silicate melts affects the equilibrium redox state and the kinetics of iron redox reactions to gain information on the mechanisms of these reactions through determination of rate limiting parameters.

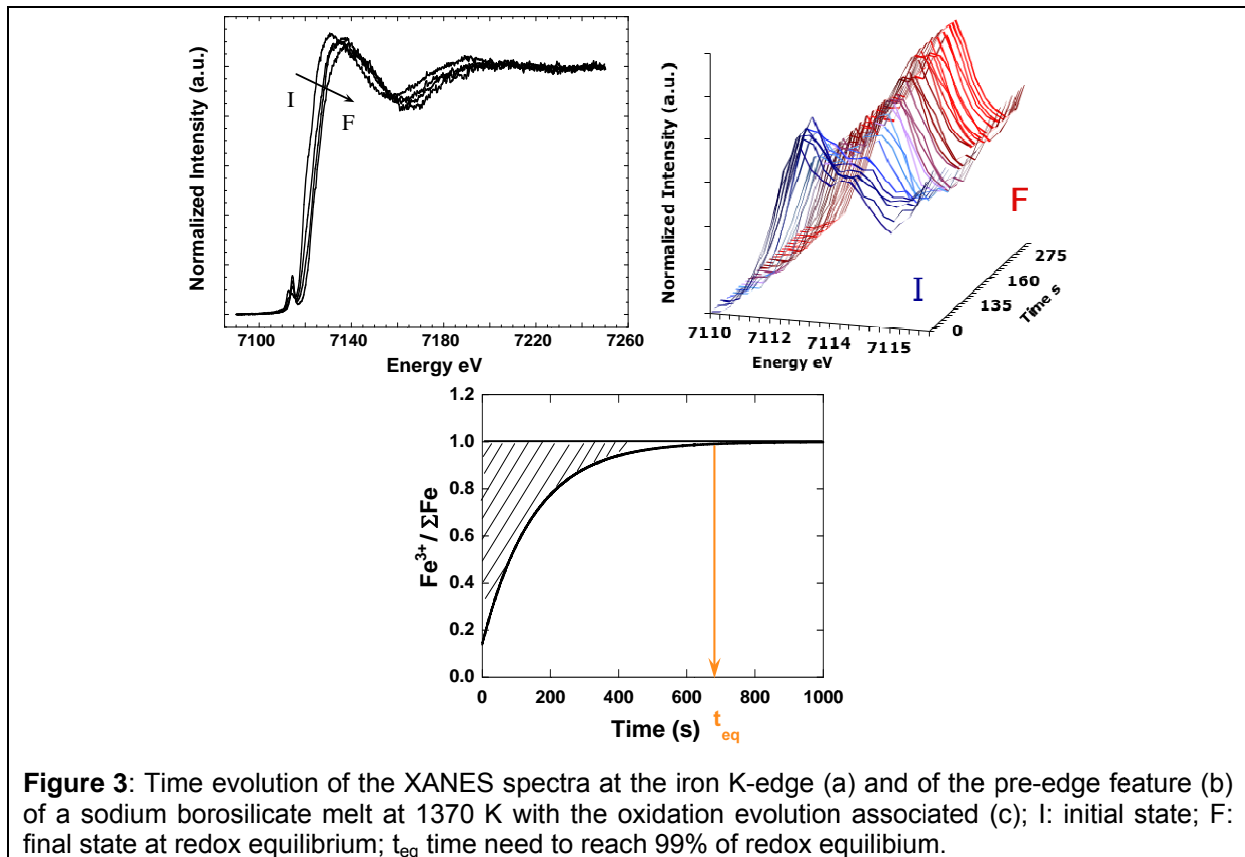


Figure 3: Time evolution of the XANES spectra at the iron K-edge (a) and of the pre-edge feature (b) of a sodium borosilicate melt at 1370 K with the oxidation evolution associated (c); I: initial state; F: final state at redox equilibrium; t_{eq} time need to reach 99% of redox equilibrium.

As a matter of fact, it has long been assumed that at superliquidus temperatures, redox reactions are rate limited by diffusion of either molecular or ionic oxygen [2]. However, at supercooled liquid temperatures (*i.e.* near the glass transition temperature range), extensive work has shown that oxygen diffusion is a too slow process. The kinetics of redox reactions are then limited instead by diffusion of network-modifying cations toward the melt interface where crystallization of metastable phases takes place [3]. But this mechanism cannot operate at superliquidus temperatures (*i.e.* viscosities ranging from 10^1 to 10^3 Pa.s) where crystallization of metastable phases, which provides the driving force for cation diffusion, becomes impossible and oxygen diffusion thus represents the rate-limiting parameter [4]. These results have been mainly obtained for iron-bearing alkaline earth silicate and aluminosilicate melts [3,4]. To investigate the influence of boron, we have measured for iron-bearing sodium borosilicate melts the time evolution of the iron redox state as a function of temperature by XANES.

We determined the kinetics of the oxidation reaction between 700 and 1570K for initially reduced samples with different B_2O_3/Na_2O ratio and 67 mol % of SiO_2 . To obtain the redox kinetics, we focused our attention on the pre-edge feature of the XANES spectra, which is sensitive to the iron redox state [4] (Fig. 3). Comparisons between the kinetics of redox reactions were made by introducing the so-called redox diffusivity, D , which take into account the time needed to reach 99 % of the equilibrium redox ratio (Fig. 3c) and the sample thickness [4]. At superliquidus temperatures, where oxygen diffusion is the rate-limiting factor of the iron redox reactions, the slowdown of the redox kinetics observed in the present work (Fig. 4a) indicate that oxygen diffusion becomes slower upon addition of boron. Such an effect is expected from the polymerization reaction that is induced by introduction of boron. Also, iron redox kinetics were found to depend on the B_2O_3/Na_2O ratio as indicated on Fig. 4b by the changes in activation energies of the redox diffusivities.

In summary, this work illustrates that FAME beamline is a powerful beamline to provide *in situ* knowledge of redox reactions and mechanisms as a function of temperature and chemical composition of silicate melts. The results obtained on borosilicate melts will be compared with those previously derived for simpler systems [4]. Insights on redox mechanism will thus be obtained, especially on how addition of boron in silicate affects the redox reactions mechanisms.

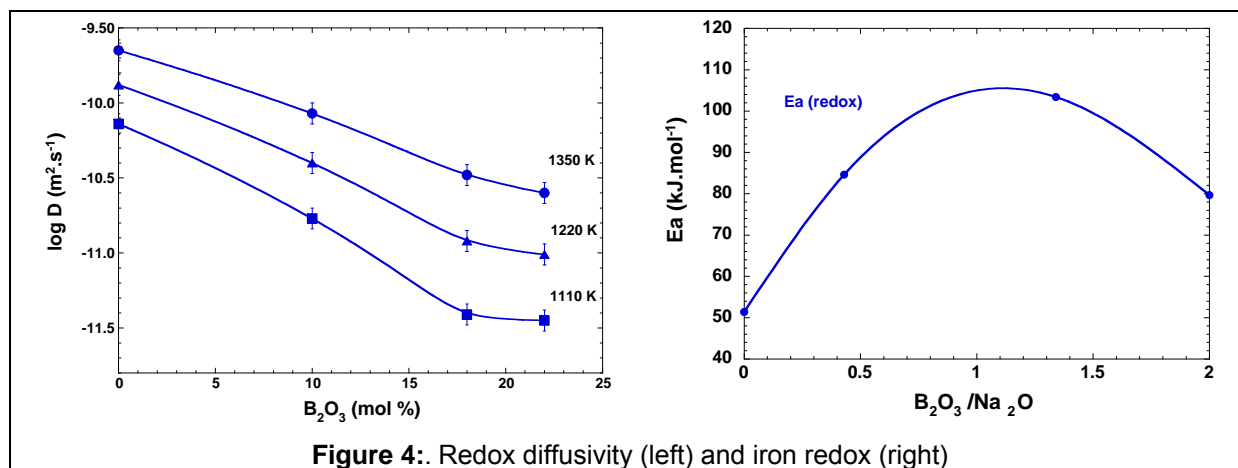


Figure 4: Redox diffusivity (left) and iron redox (right)

- [1] B.O. Mysen, P. Richet, 2005. Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. Elsevier. 550pp
 [2] D.S. Goldman, P.K. Gupta, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**, 188-190 (1983).
 [3] G.B. Cook, R.F. Cooper, T. Wu, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, 207-222 (1990).
 [4] V. Magnien et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 2157-2168 (2008).

Authors and principal publication:

B. Cochain^{1,2}, D. R. Neuville², D. de Ligny³, J. Roux², D. Testemale⁴, O. Pinet¹ and P. Richet²
¹CEA, DEN, DTCD, SECM, LDMC, Bagnols-sur-Cèze, France / ²CNRS-IPGP, Physique des Minéraux et des Magmas, Paris, France / ³LPCML, UCBL, 12 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France / ⁴Institut Néel et FAME, Grenoble.

Cochain B. *et al.*, Iron Redox Reactions in Model Nuclear Waste Glasses and Melts, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1124**, 1124-Q03-02 (2009).

3. Aspects techniques

3.1 Spectromètre

Le spectromètre⁶ est maintenant utilisé en routine sur la ligne et est ouvert aux utilisateurs⁷. Les améliorations qui restent à apporter portent sur la détection elle-même:

- le positionnement se fait toujours par des translations Newport, qui, bien que très précises, ne permettent pas d'accéder à l'ensemble de la course nécessaire au fonctionnement optimal du spectromètre sans un montage/démontage d'entretoises.
- la détection se fait grâce à un détecteur Si mono-élément Vortex (résolution en énergie de l'ordre de 200eV) ou par un photo-multiplicateur (résolution en énergie très mauvaise mais dynamique de comptage élevée). Une autre option utilisée sur des dispositifs similaires consiste à utiliser une caméra CCD pour la détection. Il est alors possible de séparer spatialement, dans le plan focal des cristaux, les contributions de chaque cristal, de "diaphragmer numériquement" le faisceau diffracté par chaque cristal. Nous réfléchissons actuellement à utiliser un tel dispositif mais avec une caméra hybride Xpad (celle développée sur la CRG D2AM) possédant une résolution en énergie de l'ordre de 10% (contre 2-3% pour un Vortex) et un rapport "peak-to-valley" bien meilleur qu'une CCD. Le coup d'un tel type de détecteur est de 58k€. Des tests sont prévus fin novembre.

La qualité technique du dispositif fait qu'un second spectromètre est en construction pour la ligne MARS de SOLEIL, en collaboration avec le CEA-Cadarache (P. Martin). Ce transfert de savoir se fait pour l'instant directement entre l'équipe FAME et SOLEIL (via un contrat). Le but de l'opération est de voir dans quelles mesures notre système est "plug-and-play". En validant par cette opération la simplicité de mise en œuvre de notre dispositif nous pourrions envisager une licence.

3.2 Environnement échantillon

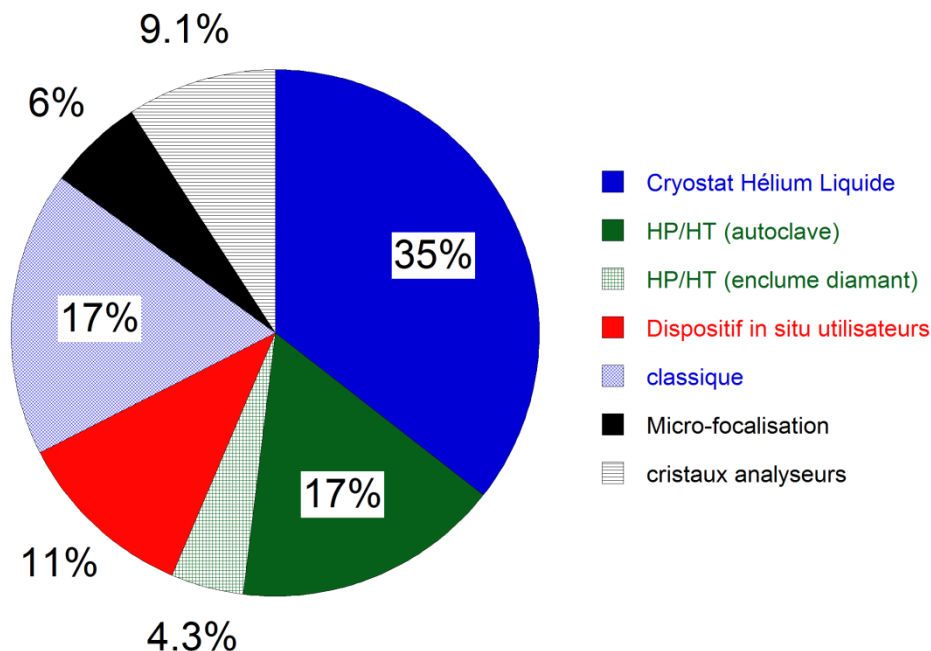


Figure 1: Statistiques d'utilisation des appareillages (2002-2010)

⁶ Hazemann J.-L., Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E. et al., "High Resolution Spectroscopy on an X-ray Absorption Beamline", *J. Synchrotron Radiat.* **16** (2009) 283-292

⁷ Expériences 2011: Millet et al. MA614, Collins et al. 30.02.960, Proux et al. 30.02.992, Biquard et al. 30.02.994

⁸ Nombre de pixels 560 x 240 = 134 400 pixels / Surface active 75 x 30 mm²

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. Le remplacement d'une vanne "3 voies", le changement de différentes pièces d'usure (joints principalement) ont permis d'augmenter son autonomie de 5-8h à 18-24h (en fonction du nombre de changements d'échantillons). Là où il fallait deux bouteilles de 100l par semaine d'expérience, il ne nous en faut plus qu'un peu plus d'une (si tout se passe bien). Il y a en moyenne 12 semaines d'expérience par an avec le cryostat soit environ 15 bouteilles, le coût total est d'environ 7.5k€ au minimum à raison de 5€/l pour l'hélium liquide (tarif ESRF prenant en compte la récupération de l'hélium gazeux). Deuxième changement pour le cryostat: le pot en cuivre permettant la tenue du vide autour de l'échantillon a été refait, en dural (alliage d'Al contenant ~4% massique de Cu). Cette modification a été rendue nécessaire par l'abaissement de la limite de détection sur la ligne: le signal "Cu métal" provenant du cryostat, même très faible (le faisceau direct ne touchait pas celui-ci) perturbait la mesure. Des analyses jusqu'à 100ppm de Cu dans l'échantillon peuvent maintenant être effectuées.⁹

Le système haute pression / haute température est utilisé pour 1 expérience sur 6. L'ensemble du dispositif a été initialement financé par l'équipe de recherche de l'institut Néel (associée à la ligne car composée de J.-L. Hazemann & D. Testemale) via des demandes propres. La fabrication d'un second système de régulation de pression¹⁰ de même qu'un nouvel autoclave¹¹ est en cours sur les crédits de la ligne (alloués en 2009), ce qui permettra d'avoir cette régulation installée à demeure et un autoclave configurée en permanence pour l'absorption X (fenêtres en Be), avec pour conséquence moins de risque de casse et un gain de temps entre chaque expérience notamment.

Les coûts de fonctionnement de l'autoclave haute pression haute température sont pris en charge sur les crédits de fonctionnement de l'instrument. Certains utilisateurs réguliers y contribuent (achat de cellules carbone par exemple).

3.3 Pilotage

Nous avons continué cette année la fiabilisation et le remplacement préventif d'éléments clefs de la ligne, notamment des cartes de pilotage non-standardisées, pour régler les hauteurs des miroirs (gestion simultanée de l'électro-aimant de blocage et du mouvement) et l'ajustement de l'angle entre le premier et le second cristal du monochromateur (moteur "acc", carte micro-pas).

Le remplacement de l'ordinateur historique de pilotage (Lisa) est en cours. Pour des raisons de version de programme de contrôle du détecteur solide germanium Canberra, le basculement total sur Lisa2 est décalé. William Delnet travaille sur la réécriture du programme "canberragui" avec notre correspondant Bliss à l'ESRF, Matias Guijarro.

Toujours dans le domaine du détecteur Canberra, un nouveau logiciel de correction des spectres bruts a été réalisé sous Python. L'idée est de pouvoir proposer un outil indépendant de la plateforme de travail (anciennement l'application utilisée faisait appel aux macros d'Excel). Le programme tourne sous Linux et un exécutable va être exporté sous Windows pour faciliter sa diffusion chez les utilisateurs.

⁹ cf par exemple Manceau A. and Matynia A., "The nature of Cu bonding to natural organic matter", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2010) 2556–2580

¹⁰ 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

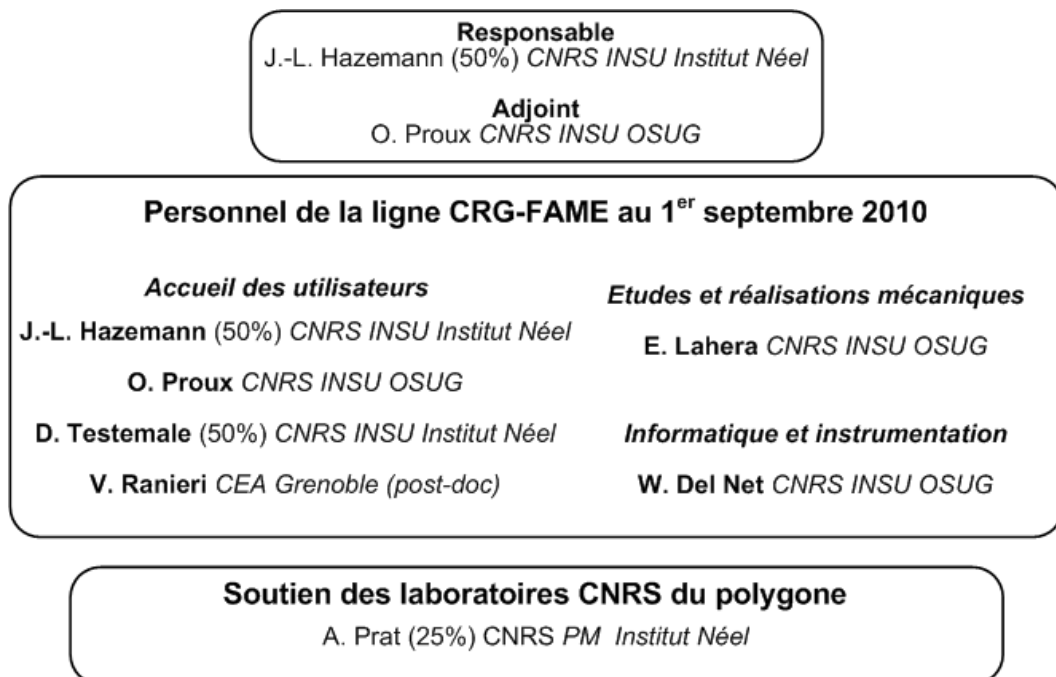
¹¹ Testemale D., Argoud R., Geaymond O., Hazemann J.-L., "A high-pressure/high-temperature cell for x-ray absorption and scattering techniques", *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 043905

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

Pour 2010, l'effectif de la ligne est composé de 4 permanents équivalent plein-temps et 1 non-permanent : deux chercheurs (rattachés à l'Institut Néel, 50%), 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.

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) ne se font pas dans les meilleures conditions et pourraient être accélérés. C'est pourquoi, nous demandons une nouvelle position **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 ».

Ce besoin en personnel a tout particulièrement été mis en exergue par le BLRP et est la demande prioritaire de l'OSUG.



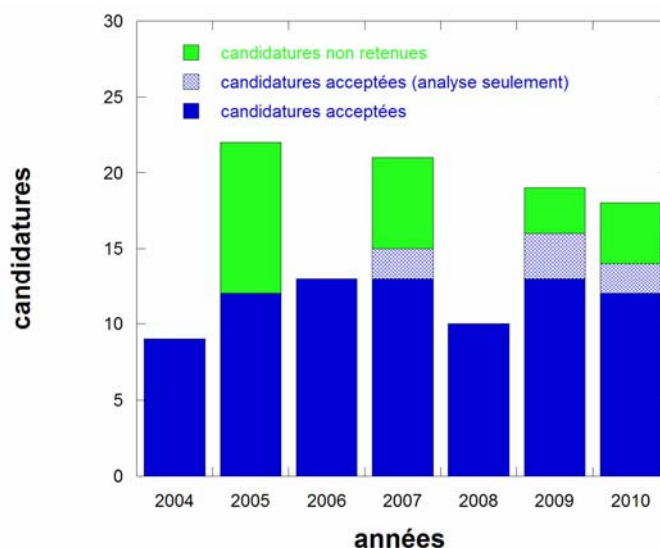
6. Bilan des actions de formation sur FAME

Comme tous les ans, diverses actions de formation ont été menées sur FAME en 2010

- des travaux pratiques dans le cadre de la formation européenne HERCULES,
- l'encadrement de deux stagiaires 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 18 au 21 mai 2010, 7^{ème} édition de cet atelier.

6.1 A.N.G.D. FAME+

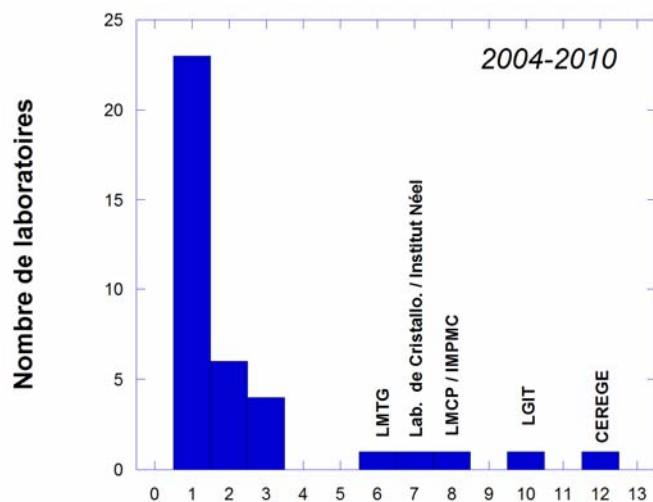
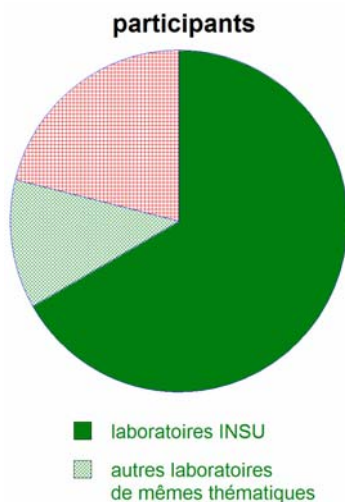
Dix-huit candidatures ont été reçues pour cette formation, quatorze personnes l'ont suivi, issues de onze laboratoires. Douze personnes ont suivi l'ensemble de la formation, deux uniquement la partie cours et analyse sur ordinateur. Si l'on excepte les légères baisses en 2006¹² et 2008¹³, le nombre de candidatures est globalement stable depuis 2005, année de la première ANGD (la formation de 2004 a été faite "en interne" avec des utilisateurs réguliers de manière à préparer notre projet).



Depuis 2004 et après sept formations, 99 stagiaires de 38 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/IMPIC, *Paris*, LMTG, *Toulouse*, Institut Néel, *Grenoble*) et touchant les thématiques scientifiques de l'INSU. L'autre moitié (3 participants et moins par laboratoire) proviennent de laboratoires ou organismes utilisant fréquemment, moins fréquemment voir 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.

¹² La formation était programmée en même temps que la Goldschmidt, conférence majeure en géochimie.

¹³ Baisse consécutive à une programmation début septembre non idéale (les enseignants-chercheurs sont en général pris par la rentrée, les doctorants de première année n'ont pas encore commencé leur thèse) 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).



Les stagiaires sont en majorité issus de laboratoires 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 12 stagiaires ont donnés le premier jour nous renseigne sur les thématiques scientifiques de ces chercheurs.

Sur ces 12, 3 travaillent dans le contexte des fluides hydrothermaux ou des hautes pressions:

- spéciation des métaux dans les fluides minéralisateurs,
- speciation and partitioning behavior of trace element in subduction zone fluids,
- croissance de monocristaux en conditions aqueuses sous haute pression,

3 dans le domaine de l'environnement:

- interaction entre les nanoparticules d'aluminium et l'arsenic: implications pour le traitement de l'eau,
- apport de la Spectroscopie d'Absorption X en chimie de coordination environnementale et moléculaire (2 stagiaires),

3 sur des thématiques minéralogiques:

- mécanismes microscopiques de transfert dans les minéraux,
- cristallogénèse et dynamique de Ni et Co dans les massifs miniers de Nouvelle-Calédonie,
- étude par synchrotron des roches archéennes de Barberton, Afrique du Sud

et 3 sur des thématiques de planétologie:

- high temperature condensation in vacuum. The formation of the first solids in the presolar nebular (2 stagiaires),
- étude fonctionnelle de la matière organique des chondrites carbonées.

Sur les quatorze stagiaires, 3 stagiaires étaient en Master (dont les deux à "mi-temps"), 5 stagiaires étaient doctorants, 1 post-doctorant, 1 ITA CNRS, 3 enseignants-chercheurs et 1 chargé de recherche. 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, Nancy, Paris, Aix-en-Provence, Montpellier, Toulouse, Reims, ETH Zurich.

Leurs attentes telles qu'explicitées dans la demande d'inscription portent sans surprise sur les deux points clefs de la formation, le perfectionnement dans l'analyse des données et l'aspect technique, mais également ce qui est plus nouveau sur les moyens de "mieux définir les objectifs d'expérience en cours de développement", "de découvrir les potentialités les lignes de lumière et dans quelle mesure elles pouvaient être utiles pour la recherche développée au sein de notre laboratoire". 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 (sur FAME ou ailleurs, groupe B).

Le planning de la formation a suivi fidèlement le planning prévisionnel établi il y a un an, en suivant les recommandations et suggestions des stagiaires de l'an dernier. Par rapport à 2009, nous avons donc ajouté:

- un après-midi de questions libres, permettant de répondre à des attentes précises de stagiaires sur les premiers cours (fonctionnement des logiciels, comment optimiser la préparation des échantillons...)
- un cours / travaux pratiques sur la théorie des ondelettes. En 2008, lorsque nous avons intégré pour la première fois cette technique, les stagiaires avaient trouvé que la méthode aurait nécessité "une brève application en TD". Le développement récent d'applications simples (et gratuites, donc directement utilisables par les stagiaires dans leurs laboratoires) permettant d'utiliser ce logiciel d'analyse (autrement qu'avec MathLab) a permis de réaliser ces travaux dirigés.

Cette année, nous n'avons pas suivi le **fil rouge qui consistait à suivre un même composé analysé** pour l'ensemble des travaux pratiques, "enregistrement d'un spectre sur la ligne, extraction des données, simulation". Cette démarche ne pouvait s'appliquer qu'à un seul groupe et n'était pas la plus simple à mettre en place sans perdre trop de temps dans les réglages de la ligne. Nous avons donc privilégié **en fil rouge la logique de l'expérimentation plutôt que de l'échantillon étudié**. 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 A	Groupe B
1	<i>Expérience sur la ligne: illustration</i> des notions vues dans les cours (optique, détecteurs) et lancement d'une acquisition	<i>Analyse EXAFS</i> : extraction des données et simulation (principalement)
2	<i>Analyse EXAFS</i> : extraction des données (principalement) et simulation	<i>Réglage de la ligne: présentation et réglage</i> de la ligne, changement de l'angle d'incidence des miroirs, de l'énergie...
3	<i>Calculs XANES: expérience numérique</i> sur un octaèdre de Fe entouré de molécules d'eau (octaèdre parfait, influence de la distorsion...)	<i>Réglage de la ligne. Focalisation HxV</i> du faisceau, réglage sur une grande gamme d'énergie (mesure de l'énergie de coupure des miroirs)
	<i>Questions des stagiaires:</i> fonctionnement des logiciels, préparation des échantillons	
4	<i>Réglage de la ligne: changement</i> de l'énergie, focalisation, calibration , détermination de l'énergie de coupure des miroirs	<i>Calculs XANES: expérience numérique</i> 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 et des travaux pratiques, avec une "alternance parfaite théorie/pratique". L'enchaînement "logique dans le traitement des données [a été] apprécié: suivre le raisonnement pas à pas permet de mieux appréhender tous les aspects, les difficultés et les limites de la méthode".

Une remarque notée dans les questionnaires et abordée pendant l'évaluation est d'augmenter la durée du cours introductif à la spectroscopie XANES, le "rappel très nécessaire sur les bases [de l'EXAFS] est très utile mais un peu plus de XANES serait bienvenu." Un peu plus de temps est également demandé pour les travaux pratiques d'EXAFS, et de manière générale "augmenter la durée pour pouvoir mieux comprendre toutes les informations".

Une proposition et une attente commune se dégagent des évaluations écrites et orales. Les stagiaires aimeraient pouvoir **avoir plus de temps** pour les TD XANES et EXAFS. Cette même remarque avait déjà été faite l'an dernier, et nous y avons répondu en occupant la demi-journée auparavant libre par une séance question-réponse.

Conclusions

Les stagiaires ont trouvé la formation **très satisfaisante**, répondant bien à leurs besoins. D'un point de vue organisationnel, **"le nombre de participants est vraiment correct** [6 par demi-groupe] **et permet à chacun de poser toutes les questions qu'il veut"**, **"l'accueil chaleureux"**; les repas au restaurant administratif du CNRS se sont cette année mieux passés (toujours très bons, mais cette année il y a eu moins d'attente). Un stagiaire a trouvé que **"la durée pouvait être augmentée pour pouvoir mieux comprendre les informations"**, et cette impression ressort également de l'évaluation orale réalisée.

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 cette année plus 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.

6.2 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 de former 2 étudiants de Master I, 16 étudiants des cours Hercules et 14 stagiaires de la formation FAME+. Sur la période 2009-2010, 16 thèses ont été soutenues par des doctorants ayant utilisé la ligne.

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) 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 2002-2010 sont dans des revues avec un facteur d'impact supérieur à 3, le facteur d'impact moyen est de 3.44 sur cette période (3.82 pour les seuls articles de 2010).

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 en 2010 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 (~13%), de la physique (~17%) et de la biologie (~12%).

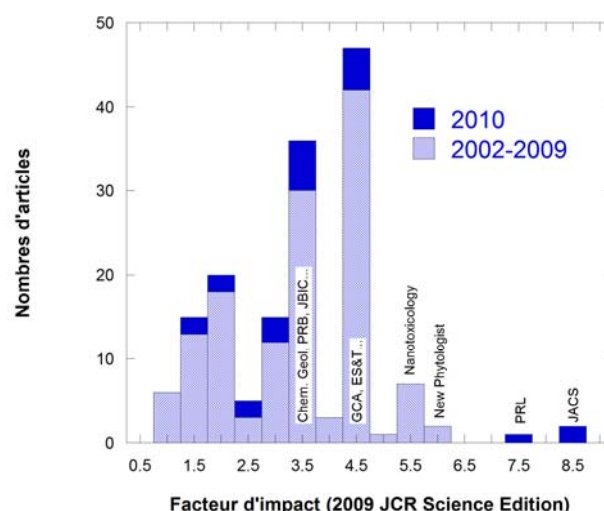
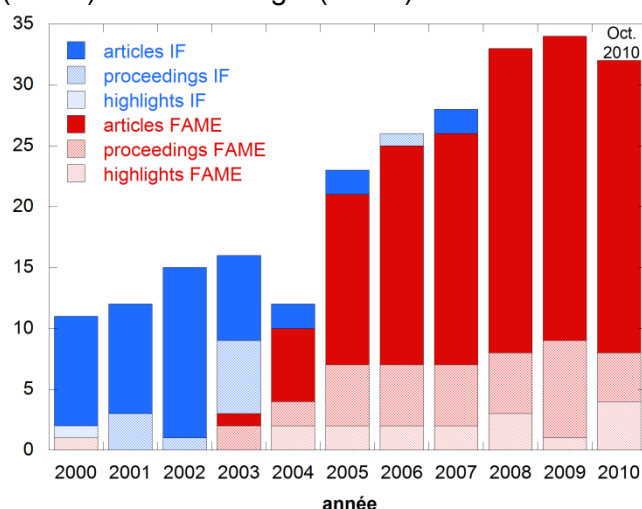


Figure 1 : Nombres d'articles, d'actes de colloques et de highlights portant sur des expériences effectuées sur l'expérience EXAFS, sur IF et sur FAME (depuis 2002) (au 20/10/2010)

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	68
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 2639-2663	77
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Rev. Mineral. Geochem.</i> 49 (2002) 341-428	116
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 66 (2002) 3453-3480	47
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Plant Physiol.</i> , 130 (2002) 1815-1826	102
	Toumassat C. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 36 (2002) 493-500	70
2003	Della Longa S. <i>et al.</i> , <i>Biophys. J.</i> 85 (2003) 549-558	20
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 37 (2003) 75-80	65
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 67 (2003) 3559-3573	43
2004	Giraud R. <i>et al.</i> , <i>Europhys. Lett.</i> 65 (2004) 553-559	38

	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 2467-2483	47
	Marcus M. A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 68 (2004) 3125-3136	31
	Sarret G. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 38 (2004) 2792-2801	36
2005	Cancès B. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 39 (2005) 9398-9405	33
	Isaure M.P. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 1173-1198	32
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 4007-4034	31
	Panfili F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 69 (2005) 2265-2284	39
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Physica Scripta</i> 115 (2005) 970-973	54
	Titov A. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 72 (2005) 115209	36
2006	Guiné V. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 40 (2006) 1806-1813	49
	Proux O. <i>et al.</i> , <i>Journal of Synchrotron Radiation</i> 13 (2006) 59-68	44
	Kirpichtchikova T. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 70 (2006) 2163-2190	42
	Laulhé C. <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 74 (2006) 014106	21
	Morin G. <i>et al.</i> , <i>Elements</i> 2 (2006) 97-101	31
2007	Juhin <i>et al.</i> , <i>Physical Review B</i> 76 (2007) 054105	18
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 71 (2007) 95-128	31
	Takahashi Y. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 71 (2007) 984-1008	29
	Murayama H. <i>et al.</i> , <i>Applied Catalysis A: General</i> 318 (2007) 137-142	23
2008	Auffan <i>et al.</i> , <i>Langmuir</i> 24 (2008) 3215-3222	14
	Juhin A. <i>et al.</i> , <i>American Mineralogist</i> 93 (2008) 800-805	10
	Manceau A. <i>et al.</i> , <i>Env. Sci. & Technol.</i> 42 (2008) 1766-1772	19
	Juillot F. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 72 (2008) 4886-4900	13
	Magnien V. <i>et al.</i> <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 72 (2008) 2157-2168	12
2009	Jacquamet <i>et al.</i> , <i>Mol. Microbiol.</i> 73 (2009) 20-31	8
	Testemale D. <i>et al.</i> , <i>Chemical Geology</i> 264 (2009) 295-310	9
	Pokrovski G. <i>et al.</i> <i>Chemical Geology</i> 259 (2009) 17-29	8
	Pokrovski G. <i>et al.</i> , <i>Geochim. Cosmochim. Acta</i> 73 (2009) 5406-5429	7

Table 1 : Nombre de citations (au 20/10/2010) des articles les plus cités, par année

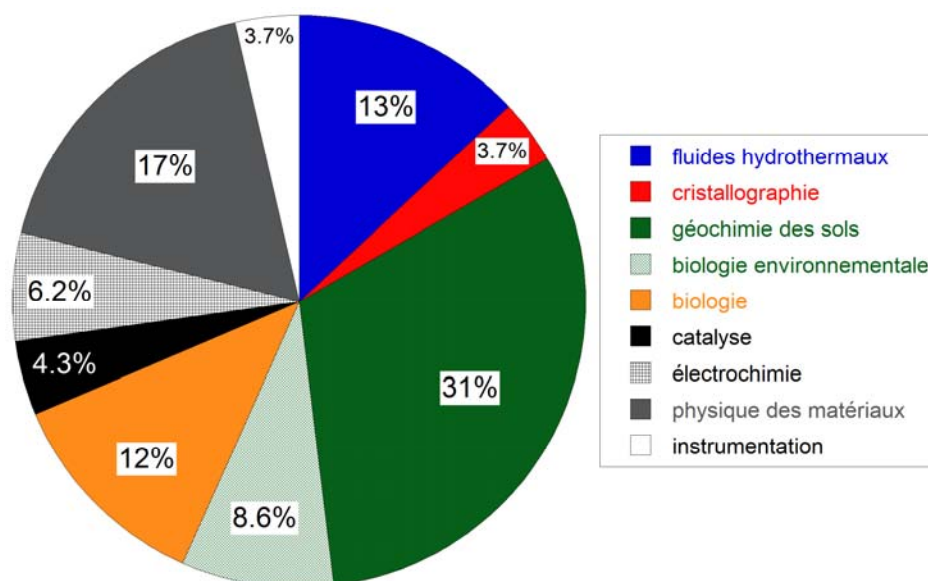


Figure 3 : Répartition des articles (hors proceedings) publiés depuis 2002 en fonction des thématiques (moyenne sur 162 articles)

Articles

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** 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
- 10.7** 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
- 10.8** 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
- 10.9** 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
- 10.10** Della Longa S., Arcovito A., "X-rays induced lysis of the Fe-CO bond in carbonmonoxymyoglobin", *Inorganic Chemistry* **49** (2010) 9958-9961
- 10.11** 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
- 10.12** 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
- 10.13** 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
- 10.14** Juhin A., Morin G., Elkaim E., Frost D. J., Juillot F., Calas G., "Structure refinement of a synthetic knorringite, Mg₃Cr₂Si₃O₁₂", *American Mineralogist* **95** (2010) 59-63
- 10.15** 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
- 10.16** 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
- 10.17** Manceau A., Matynia A., "The Nature of Cu Bonding to Natural Organic Matter", *Geochimica Cosmochimica Acta* **74** (2010) 2556-2580
- 10.18** 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
- 10.19** 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
- 10.20** 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
- 10.21** 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
- 10.22** 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
- 10.23** Vespa M., Lanson M., Manceau A., "Natural Attenuation of Zinc Pollution in Smelter-Affected Soil", *Environmental Science and Technology* **44** (2010) 7814-7820

- 10.24** Villain O., Galois 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
- 09.1** 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
- 09.2** 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
- 09.3** 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
- 09.4** 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
- 09.5** 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
- 09.6** Blonkowski S., Defay E., Biquard X., "Sign of the nonlinear dielectric susceptibility of amorphous and crystalline SrTiO₃ films", *Phys. Rev. B* **79** (2007) 104108
- 09.7** 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
- 09.8** 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
- 09.9** Fakh 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
- 09.10** Finck N., Schlegel M. L., Bosbach D., "Sites of Lu(III) Sorbed to and Coprecipitated with Hectorite", *Environmental Science & Technology* **43** (2009) 8807-8812
- 09.11** 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)
- 09.12** 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
- 09.13** 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
- 09.14** 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
- 09.15** 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) 1958-1971
- 09.16** 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
- 09.17** Oelkers E. H., Benezeth P., Pokrovski G.S., "Thermodynamic databases for water-rock interaction", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70** (2009) 1-46.
- 09.18** 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

- 09.19** 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
- 09.20** 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
- 09.21** Schlegel M.L., Descostes M., “Uranium Uptake by Hectorite and Montmorillonite: A Solution Chemistry and Polarized EXAFS Study”, *Env. Sci. & Technol.* **43** (2009) 8593–8598
- 09.22** 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
- 09.23** Testemale D., Dufaud F., Martinez I., Bénézech P., Hazemann J.-L., Schott J., F. Guyot, “An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C”, *Chem. Geol.* **259** (2009) 8-16
- 09.24** 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
- 09.25** Zeyons O., Thill A., Chauvat F., Menguy N., Cassier-Chauvat C., Orear C., Daraspe J., Auffan M., Rose J. and Spalla O., “Direct and indirect CeO₂ nanoparticles toxicity for *E.coli* and *Synechocystis*”, *Nanotoxicology* **3** (2009) 284-295

Conférences

Conférence: proceedings

- 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** 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
- 09.1** Arcovito A., D'Angelo P., Della Longa S., “Structure and dynamics of heme proteins using X-ray Absorption Spectroscopy”, *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012195
- 09.2** 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
- 09.3** 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”, *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012205
- 09.4** 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
- 09.5** 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”, *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012202
- 09.6** 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
- 09.7** 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”, *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009) 012032
- 09.8** 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

Communications orales

- 10.1 Baldacchino G., "L'eau dans des conditions extrêmes de T, P et de rayonnement ionisant", *12^{ème} Journées de la Matière Condensée*, Troyes (23-27 Août 2010)
- 10.2 Collins R., Identification of the mineral phases controlling Co immobilisation in soils and sediments", 2010 Australian Synchrotron User meeting, Melbourne (23-24 Novembre 2010)
- 10.3 Juillot F., Fandeur D., Fritsch E., Morin G., Ambrosi J.-P., Olivi L., Cognigni A., Hazemann J.-L., Proux O., Webb S., Brown G.E. Jr. "Behavior of major and trace elements upon weathering of peridotites in New Caledonia : A possible site on ultramafic rocks for the Critical Zone Exploration Network (CZEN) ?", *European Geosciences Union, General Assembly*, Vienna, Austria, (13-18 Avril 2008) *Geophysical Research Abstracts*, **12** (2010) 15632
- 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*, Lisbonne, Portugal (13-15 Septembre 2010)
- 10.5 Liu W., Borg S., Testemale D., Etschmann B., Hazemann J.-L., Brugger J., "A synchrotron XAS study of speciation and thermodynamic properties for aqueous cobalt chloride complexes at 600 bar and 35-500°C", *20th Annual Goldschmidt Conference*, Knoxville, Tennessee, (13-18 Juin 2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (abstract) (2010) A619
- 10.6 Louvel M., Sanchez-Valle C., Malfait W. J., Testemale D., Hazemann J.-L., "Zr mobilization and complexation in subduction zone fluids", *20th Annual Goldschmidt Conference*, Knoxville, Tennessee, (13-18 Juin 2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (abstract) (2010) A632
- 10.7 Masion A., Levard C., Solovitch N., Diot M.-A., Auffan M., Botta C., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D., Doelsch E., Ziarelli F., Thill A., Bottero J.-Y., "Mobility of Natural and Engineered Nanoparticles in Aquatic Media", *20th Annual Goldschmidt Conference*, Knoxville, Tennessee, (13-18 Juin 2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2010) A632 (**invited lecture**)
- 10.8 Millhauser G., Minicozzi V., Morante S., Proux O., Spevacek A., Stellato F. "Zinc binding effect on Cu coordination mode in prion protein oca-repeat subdomains" *XX National Conference - Società Italiana di Biofisica Pura ed Applicata*, Arcidosso, Italy (11-14 Septembre 2010)
- 10.9 Picard A., Daniel I., Oger P., Testemale D., Hazemann J.-L., "Microbial Selenium and Iron Reduction Under High Pressure", *20th Annual Goldschmidt Conference*, Knoxville, Tennessee, (13-18 Juin 2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (abstract) (2010) A816
- 10.10 Picard A., Daniel I., Testemale D., Hazemann J.-L., Oger P., "Microbial iron reduction under deep subsurface pressure conditions", *7^{ème} Forum du Réseau des Hautes Pressions*, Biarritz (11-15 octobre 2010)
- 10.11 Ranieri V., Cambon O., Haines J., Levelut C., Le Parc R., Hazemann J.-L., "Etude de la dissolution de la solution solide $Si_{1-x}Ge_xO_2$ et de la spéciation de Ge en conditions hydrothermales par spectroscopie d'absorption X *in situ*", *12^{ème} Journées de la Matière Condensée*, Troyes (23-27 Août 2010)
- 10.12 Rueff J.-P., Rodolakis F., Marsi M., Raymond S., "Exploring the phase diagram of strongly correlated materials: application to Mott transitions and critical valence fluctuations", *7th International Conference on Inelastic X-ray Scattering*, Grenoble (11-14 Octobre 2010)
- 10.13 Testemale D., Proux O., Da Silva C., Hazemann J.-L., Yamaguchi T., "Gallium speciation in hydrothermal conditions", *13th International Conference on Experimental Mineralogy Petrology and Geochemistry*, Toulouse (12-14 Avril 2010)
- 10.14 Testemale D., Alliot I., Delnet W., Hazemann J.L., Lahera E., Proux O., "A XAS beamline for in situ experimentation on geochemical and mineralogical systems", *13th International Conference on Experimental Mineralogy Petrology and Geochemistry*, Toulouse (12-14 Avril 2010)
- 10.15 Testemale D., "Synchrotron radiation techniques applied to Earth sciences samples. Why and how?", *20th General Meeting of the International Mineralogical Association*, Budapest (21-27 Août 2010) (**Keynote lecture**)
- 10.16 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", *CHEMECA*, Adelaide, (26-29 Septembre 2010)
- 09.1 Afanasiev P., "Understanding of HDS catalysts: where we are?", *2009 Fall American Chemical Society meeting*, Washington DC (16-20 Aug. 2009) (**Keynote lecture**)

- 09.2 Arcovito A. and 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 Juillet 2009)
- 09.3 Arcovito A., Della Longa S., Brunori M., Castiglione N., Cutruzzola F., D'Angelo P., Giardina G., Rinaldo S., "Kinetic and structural study of a bacterial heme sensor", *7th European Biophysics Congress*, Genoa (11-15 Juillet 2009) *European Biophysics Journal* **38** (2009) S157 (abstract)
- 09.4 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)
- 09.5 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)
- 09.6 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 Int. Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Jul. 2009)
- 09.7 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)
- 09.8 Desauvay 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)
- 09.9 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 Juin 2008), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009) A341
- 09.10 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 Juin 2009), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009) A352
- 09.11 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**)
- 09.12 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 Juin 2009), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009) A482
- 09.13 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
- 09.14 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 Juillet 2009)
- 09.15 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)
- 09.16 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)
- 09.17 Llorens 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 XES: application to Ni compounds", *Very Heavy Metals 2009*, Canet en Roussillon (27 May – 1^{er} June 2009)
- 09.18 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**)
- 09.19 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**)

- 09.20** 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**)
- 09.21** Millhauser G., Minicozzi V., Morante S., Proux O., Spevacek A., Stellato F. "Metal ions in neurodegenerative disorders X-ray absorption spectroscopy and numerical simulations", *BIOPHYS09: Biology and beyond*, Arcidosso, Italy (7-9 September 2009)
- 09.22** Nazarenko E., Jacquamet L., Traoré D., Ferrer JL, Hazemann JL, Proux O., Duarte V., Latour J.M., "Regulatory site structure of Fe-metalled PerR protein: Quantitative XANES analysis", *14th Int. Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Juillet 2009)
- 09.23** Picard A., Daniel I., Testemale D., Hazemann J.-L., Oger P., "Microbial iron reduction under deep subsurface pressure conditions", *AGU Fall Meeting*, San Francisco (14-18 Décembre 2009)
- 09.24** Pokrovski G.S. "Impact of sulfur on gold and copper transport and fractionation in vapor-brine systems: insights from in-situ experiments and physical-chemical modeling", *Abstracts of the Geological Society of America meeting*, Portland (18-21 October 2009) (**invited lecture**).
- 09.25** Pokrovski G.S., Dubrovinsky L.A. "Sulfur speciation in aqueous solution and its consequences for metal transport by hydrothermal fluids", *19th Annual Goldschmidt Conference*, Davos, Suisse, (21-26 Juin 2009), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009) A1037
- 09.26** 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 Juin 2009), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2009) A1049
- 09.27** Rodolakis F., Hansmann P., Rueff J.-P., Wzietek P., Itie J.-P., Congeduti A., Baudelet F., Sikora M., Glatzel P., Alliot I., Hazemann J.-L., Jarrig I., Cai Y. Q., Metcalf P. A. and Marsi M., "Mott transition in V₂O₃: a high resolution X-ray absorption spectroscopy study", *14th Int. Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Juillet 2009)
- 09.28** 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)
- 09.29** Stellato F., Alleva S., Millhauser G., Minicozzi V., Morante S., Proux O., Spevacek A., "Zn binding effect on Cu coordination mode in prion protein ocat-repeat subdomain", *14th Int. Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Juillet 2009)
- 09.30** 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 Juin 2009), *Geochimica et Cosmochimica Acta* (abstract) (2009) A1322 (**Conférence invitée**)
- 09.31** Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann, Hazemann J.-L., "The use of x-ray absorption spectroscopy in hydrothermal geochemistry: transport and speciation of dissolved metals", *14th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure*, Camerino, Italy (26-31 Juillet 2009)

Highlights

- 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)
- 09.1** 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

Thèses et Habilitations à Diriger les Recherches

- 10.1** 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)

- 10.2** 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)
- 10.3** 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 e Naturali, Università di Roma Tor Vergata* (2010)
- 09.1** Bazarkina Elena, "Transferts du cadmium et du zinc par phase fluide et vapeur dans les processus hydrothermaux et volcaniques: étude expérimentale, modélisation physico-chimique et applications géologiques", *Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, Spécialité Géochimie* (2009)
- 09.2** Chevreux Sylvianne, "Spéciation directe de métalloprotéines séparées sur gels d'électrophorèse: analyse XAS de la superoxyde dismutase et ICP-MS de protéines arséniées", *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux, Spécialité Chimie analytique et environnement* (2009)
- 09.3** Cochain Benjamin, "Cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus: études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels", *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie* (2009)
- 09.4** Fernández-Martínez Alejandro, "Physics of natural nanoparticles – water interfaces: chemical reactivity and environmental implications", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, spécialité Terre Univers Environnement* (2009)
- 09.5** Hollner Stéphanie, "Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel", *Thèse de doctorat de l'Université Henri-Poincaré Nancy I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux* (2009)
- 09.6** Huguet Stéphanie, "Etude du devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du cadmium chez *Arabidopsis halleri*", *Thèse de doctorat de Lille* (2009)
- 09.7** Kirpichtchikova Tatiana, "Phytoremediation par Jardins Filtrants d'un sol pollué par des métaux lourds", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, spécialité Terre Univers Environnement* (2009)
- 09.8** Liscio Fabiola, "Nanostructures magnétiques auto-assemblées sur des surfaces à faible énergie par épitaxie par jets moléculaires", *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, spécialité Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie* (2009)
- 09.9** Matynia Anthony, "Spéciation moléculaire des métaux lourds dans des filtres à roseaux utilisés pour le traitement des boues urbaines", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, spécialité Terre Univers Environnement* (2009)
- 09.10** Pouschat Priscilla, "Transfert du manganèse et du nickel depuis des sols latériques vers des plantes accumulatrices le long d'une toposéquence de massif minier de Nouvelle Calédonie: localisation, spéciation & mécanismes", *Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne spécialité Géosciences et Environnement* (2009)
- 09.11** Ranieri Vincent, "Amélioration des performances du quartz- α par substitution de germanium au silicium dans le réseau cristallin", *Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II* (2009)
- 09.12** Rodolakis Fanny, "Spectroscopies à l'aide du rayonnement synchrotron appliquées aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium", *Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud, spécialité Physique* (2009)
- 09.13** Rozsypal Christophe, "Etude expérimentale et modélisation, en fonction du pH et de la concentration en NaCl, du système ternaire U(VI)-NaCl-H₂O à T = 155°C et pression de vapeur saturante", *Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud, spécialité Géosciences* (2009)
- 09.14** Tella Marie, "Impact de la matière organique sur le transport de l'antimoine dans les eaux naturelles : étude expérimentale et modélisation physico-chimique", *Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy 1, Spécialité Géochimie* (2009)
- 09.15** Villain Olivier, "Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres", *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, spécialité Physique et Chimie des Matériaux* (2009)