



# ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



## **Comportement biogéochimique d'éléments métalliques (Fe, Mn, Cr, Ni, Co) à l'interface continent/océan: l'exemple du littoral calédonien.**

Nom et numéro de l'école doctorale :

**Ecole Doctorale numéro 109 : SCIENCES DE LA TERRE**

Nom et label de l'unité de recherche :

**Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC) - UMR 7590**

Localisation :

**Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris**

Nom du directeur de thèse et du co-directeur s'il y a lieu :

**Farid Juillot (IMPMC – UMR 7590) et Marc Benedetti (LGE – UMR 7154)**

[juillot@impmc.jussieu.fr](mailto:juillot@impmc.jussieu.fr), [benedetti@ipgp.fr](mailto:benedetti@ipgp.fr)

### ***Enjeux de la thèse***

La thèse proposée a pour objectif de déterminer les facteurs physico-chimiques et biologiques qui contrôlent les transferts des éléments métalliques (Fe, Mn, Cr, Co, Ni) dans les zones de sédimentation littorale directement impactées par l'érosion des minéralisations latéritiques de Nouvelle Calédonie. La limitation des impacts environnementaux constitue un enjeu majeur pour l'exploitation durable de ces minerais qui représentent l'une des plus grande réserve mondiale de Nickel. A cet égard, l'évaluation des transferts de métaux vers les écosystèmes littoraux de l'île (mangrove, lagon), liés à l'érosion naturelle et à l'exploitation minière, est un des axes majeur du GIP CNRT 'Nickel et Environnement'.

Dans ce contexte, il s'agira d'établir et comprendre les bilans de transferts des métaux (transport, sédimentation, remise en solution) dans plusieurs zones estuariennes de rivières drainant des massifs minéralisés de l'Est et du Sud de l'île. Une attention particulière sera portée aux changements de spéciation des métaux dans les conditions réductrices des sédiments estuariens, riches en matières organiques et sur leur influence sur la dynamique de ces métaux. Des modifications majeures de la distribution des métaux entre phases particulaires et dissoutes sont en effet attendues en relation avec la dissolution réductrice microbienne des oxydes de fer, qui sont les porteurs majeurs des métaux dans les matières érodées. Les changements de spéciation des métaux seront mesurés grâce à des outils spectroscopiques adaptés issus du rayonnement synchrotron (absorption des rayons X) et la dynamique des métaux en solution sera quantifiée à l'aide d'outils issus de la géochimie des eaux (gels DET/DGT, mesures des flux d'éléments aux interfaces eau/sédiments, etc...).

## **Description du projet**

### Contexte scientifique

La mangrove, écosystème majeur des littoraux tropicaux, joue un rôle fondamental dans l'équilibre de ces zones. Aujourd'hui, cette dernière est menacée, disparaissant à un taux proche de 2% par an. Une des menaces pesant sur cet écosystème est l'accumulation préférentielle d'éléments traces métalliques (ETM) au sein de son substrat du fait de ses propriétés inhérentes, notamment sa richesse en matières organiques (MO). De ce point de vue, la mangrove calédonienne représente un cas exceptionnel. Tout d'abord, cet écosystème est associé avec la plus longue barrière récifale continue au monde (1 600 km délimitant un lagon de plus de 20 000 km<sup>2</sup>), sa superficie est particulièrement étendue (plus de 20 000 ha sur près de 80 % du littoral occidental et 14 % du littoral oriental) et sa richesse floristique est très significative (une vingtaine d'espèces). Ensuite, la mangrove calédonienne sert de zone tampon entre les massifs ultrabasiques (péridotites), couvrant 1/3 du territoire calédonien et caractérisés par leur grande richesse en un certain nombre d'ETM (Fe, Mn, Ni, Cr et Co), et le lagon. En effet, la Nouvelle-Calédonie, 3<sup>ème</sup> producteur mondial de nickel (30 % des réserves mondiales) connaît une activité minière particulièrement intense depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Depuis le début de cette activité, environ 300 millions de m<sup>3</sup> de stériles latéritiques riches en Fe, Mn, Ni, Cr et Co ont été remaniés. Une partie significative de ces stériles a été transportée par érosion vers les zones littorales à la faveur d'épisodes climatiques violents (orages et tempêtes tropicaux, cyclones) qui interviennent régulièrement dans cette région (en 25 ans, on compte 6 passages cycloniques dans le sud du territoire et 11 passages dans le nord). En période de crue cyclonique, ces processus naturels d'érosion et de sédimentation, qui sont fortement accentués par l'exploitation minière, représentent la plus importante source de dégradation du littoral, de la mangrove, des récifs frangeants et du lagon.

### Objectifs

La thèse proposée aura pour objectif d'établir et comprendre les bilans de transferts des métaux (transport, sédimentation, remise en solution) dans les zones estuariennes alimentées par des rivières drainant des massifs minéralisés de l'Est et du Sud de l'île principale de Nouvelle-Calédonie (Grande-Terre). Le massif du Koniambo, dans l'Est de l'île, a été choisi comme site principal, en plus d'un site dans le sud de l'île, car les équipes proposantes ont déjà obtenu des informations précises sur la distribution spatiale et la minéralogie des métaux dans les profils latéritiques du massif au cours de la thèse de Dik Fandeur (2006-2009). Ces informations sont essentielles pour aborder dans le présent projet les effets de l'érosion de ces massifs, en termes de transferts des métaux vers et dans la zone littorale. Une attention particulière sera portée aux changements de spéciation des métaux dans les conditions réductrices des sédiments estuariens, riches en matières organiques. Des modifications majeures de la distribution des métaux entre phases particulières et dissoutes sont en effet attendues en relation avec la dissolution réductive microbienne des oxydes de fer, qui sont les porteurs majeurs des métaux dans les matériaux érodés.

### Mise en oeuvre

L'organisation structurale des solides amorphes et/ou cristallins apportés par érosion des massifs (sédiments, MES et fractions colloïdales de l'eau libre et des eaux interstitielles des sédiments) sera réalisée de l'échelle microscopique à nanométrique à l'aide d'outils relevant de la pétrographie (microscopie optique), de la pétrologie (microscopie électronique à balayage et microsonde électronique) et de la minéralogie (DRX, METHR). Le suivi de l'évolution de cette organisation structurale sera évalué en fonction de la profondeur et selon un « transect » bassin versant – mangrove – océan côtier afin de souligner l'influence de certains paramètres physico-chimiques (Eh, pH, salinité) sur la dynamique de transformation/néosynthèse de ces phases minérales en localisant les fronts actifs de cette transformation. Ces réactions de

transformation/néosynthèses minérales seront suivies au laboratoire grâce au développement de protocoles expérimentaux permettant, non seulement de contrôler les conditions anoxiques des échantillons (minéraux, souches et cultures bactériennes), mais également de maîtriser les voies de formation préférentielle des phases minérales comportant du Fe(II) et du Fe(III) au travers du contrôle par l'activité métabolique de certains microorganismes. Cette partie du projet sera centrée sur les minéraux réduits du fer, en particulier les (hydr)oxydes Fe(II)-Fe(III) de type rouilles vertes et magnétite qui sont des indicateurs à la fois des conditions anoxiques et de la présence des activités microbiennes ferri-réductrices et/ou ferro-oxydantes aux interfaces rédox de cet écosystème particulier. Les données seront obtenues au travers d'expériences *in vitro* impliquant des souches bactériennes isolées dans les sédiments de mangrove au niveau des fronts actifs de transformation identifiés et inoculées en laboratoire.

Parallèlement à ces observations et analyses, les concentrations totales des ETM (Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Co) et éléments majeurs (Na, Ca, K, Mg) seront déterminées dans les différents compartiments des écosystèmes étudiés (eaux des rivières et des chenaux parcourant la mangrove, sédiments et eaux interstitielles) par ICP-MS, ICP-OES, AAS. Une attention particulière sera ensuite portée à l'étude de la spéciation de ces ETM dans les fractions « dissoutes » et « solides » de ces différents compartiments. L'utilisation du rayonnement synchrotron (XANES, EXAFS et STXM) et de la microscopie électronique en transmission (MET-EELS) permettra de préciser ce paramètre dans les fractions « solides » (matière organique particulaire, sédiments, MES et fractions colloïdales des eaux libres et interstitielles). Le suivi des relations des ETM avec la matière organique particulaire ainsi qu'avec les composés minéraux cristallins et/ou amorphes permettra de souligner le rôle des processus de transformation/néof ormation des fractions « solides » sur la dynamique des ETM dans cet écosystème. De plus, le suivi de l'association ETM-MO permettra également de mieux quantifier l'influence des ETM sur le degré de minéralisation, et donc d'évolution, de la matière organique. Dans les fractions « dissoutes » la spéciation des ETM sera suivie *in situ* par colorimétrie (méthode DPC) et les méthodes DET, DGT et DMT (Diffusive Equilibrium in Thin Diffusive, Gradient in Thin films et Donnan Membrane Technique). Cette partie permettra d'identifier et de mieux comprendre les modes de transfert des ETM entre les différents compartiments des écosystèmes étudiés. L'ensemble de ces observations et analyses seront combinées à l'étude de la dynamique des différentes masses d'eau souterraines sous la mangrove réalisée à l'aide de mesures de salinités afin de mieux quantifier les échanges aqueux entre cet écosystème et le lagon d'un côté, et les massifs ultrabasiques, d'un autre côté. Enfin, la sédimentation actuelle dans les zones estuariennes sélectionnées sera déterminée en fonction des conditions environnementales (marée, saison, espèce végétale), à l'aide de capteurs infra-rouge.

L'ensemble de ces informations permettra de délivrer un modèle quantifié de la dynamique des ETM sélectionnés (Fe, Mn, Ni, Cr, Co) sur des sites représentatifs des environnements littoraux calédoniens, en relation avec l'évolution de la matière organique et minérale de ces environnements sédimentaires.

### **Equipes d'accueil**

Les équipes proposant possèdent des compétences pluridisciplinaires reconnues en biogéochimie environnementale et en géochimie des eaux qui permettront de rechercher les facteurs physico-chimiques et les activités microbiennes impliqués dans les transformations de la spéciation des métaux et d'évaluer l'influence de ces transformations sur la dynamique des métaux. Ces équipes possèdent également une expérience de plusieurs années sur la dynamique des métaux au cours de l'altération des massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie acquise au travers du projet ANR-ECCO "Biogéochimie des éléments métalliques dans le continuum sol-eau-microorganismes-plantes des écosystèmes latéritiques de Nouvelle-Calédonie :

Activités anthropiques vs. cycles naturels” (2005-2008) coordonné par JP Ambrosi (CR CNRS au CEREGE-UMR 6635) et de la thèse de Dik Fandeur (2006-2009).

Le projet bénéficiera de l'expatriation de Farid Juillot au centre IRD de Nouméa dans le cadre d'un accueil en délégation à l'IRD durant l'année universitaire 2010-2011. Il bénéficiera également de l'expatriation à Nouméa, pour les trois prochaines années, de deux chercheurs IRD rattachés à l'IMPMC (Cyril Marchand, spécialiste des mangroves et Emmanuel Fritsch, spécialiste de l'altération en milieu tropical).

***Connaissances et compétences requises***

Le candidat devra posséder une formation solide en géochimie, chimie et géochimie et si possible en chimie environnementale. Des connaissances générales en Sciences de la Terre, biologie et mic sujet\_thèse\_NC\_2010 robiologie sont également bienvenues.