



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2018

TITRE du SUJET : Dissémination environnementale du chrome en contexte minier : étude isotopique, chimique, physique et biologique

Directeur (trice) : **SIVRY Yann, MCF, sivry@ipgp.fr**

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) :

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de Biogéochimie de l'Environnement – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement**

*Plus de renseignement voir : <http://ed560.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet :

Afin de déterminer, quantifier et prédire les évolutions des cycles naturels des métaux, ici le chrome, sous l'action de l'anthroposphère, il est fondamental d'étudier leur cycle biogéochimique à la fois à l'échelle globale et à l'échelle des mécanismes. A l'échelle globale, cela suppose la définition des sources et puits de métaux, mais également la définition du bruit de fond. A l'échelle des mécanismes, cela suppose l'étude des processus contrôlant la spéciation et donc également la mobilité et la biodisponibilité des métaux.

Les activités anthropiques telles que les industries minières et métallurgiques rejettent des quantités considérables de chrome dans l'environnement. Le chrome est stable à la surface terrestre dans deux états d'oxydation : hexavalent (Cr(VI)) et trivalent (Cr(III)). Le Cr(VI) est un agent oxydant fort, hautement toxique pour les plantes et cancérigène pour l'homme, il est également problématique pour l'environnement même à faible concentration. Le Cr(VI) est principalement présent, aux pH neutre ou physiologique, en tant que dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et chromate (CrO_4^{2-}) un oxyanion toxique et hydrosoluble, structurellement analogue des anions sulfate et phosphate. Le Cr(III) est considéré quant à lui comme un nutriment non dangereux pour les espèces biologiques.

Pour cette étude, le choix s'est porté sur les sols de la vallée de Sukinda dans le district de Jajpur (Orissa, Inde). Cette vallée représente ~98% des réserves de minerais de chrome indiennes. Les mines à ciel ouvert génèrent dans cette région environ 7,6 millions de tonnes par an de déchets solides sous la forme de minerais de faible qualité et de terrils. Dans les roches ultrabasiques, le chrome est trivalent et ses phases porteuses sont principalement des spinelles (chromite et magnetite) et, dans des proportions moindres, des silicates tels que serpentines et pyroxènes. Dans cette région, l'activité extractive et les rejets associés sont considérés comme une des plus importantes sources de contamination en Cr du monde. L'oxydation de Cr(III) des serpentines est facilitée par les processus hydrolytiques, ainsi que probablement par certaines activités microbiennes, et conduit au rejet dans l'environnement (eaux de surface, sols) d'espèces toxiques de Cr(VI). En conséquence, environ 11,73 tonnes de Cr(VI) sont disséminées dans l'environnement chaque année dans la vallée de Sukinda : les eaux de ruissellement et d'infiltration des mines sont directement ou indirectement rejetées dans la rivière Damsala Nala, principale voie de drainage de la vallée, qui rejoint ensuite la rivière Brahmani.

Dans ce contexte, le projet de thèse a pour but de déterminer comment les activités minières modifient le cycle naturel du chrome non seulement en changeant ses concentrations, mais également en modifiant sa spéciation et donc sa mobilité et sa disponibilité.

Les objectifs spécifiques de la thèse sont :

- (1) de caractériser la minéralogie, la spéciation solide et la mobilité du chrome dans des sols tropicaux de la vallée de Sukinda affectés à différents degrés par l'activité minière ;
- (2) de décrire la mobilité et la spéciation du chrome dans ces sols au cours de la mousson et de la saison sèche ;
- (3) d'identifier les processus biogéochimiques qui augmentent ou atténuent la mobilité du chrome, au travers de l'utilisation des signatures isotopiques de Cr.

Pour cela, deux lignes directrices seront suivies :

- l'étude des changements de spéciation et de composition isotopique du chrome sous l'action anthropique. La toxicité du chrome hexavalent et sa présence relativement élevée au niveau de sources ponctuelles de contamination a encouragé l'étude de la capacité des isotopes stables de Cr à fournir des informations sur les sources de Cr, ses mécanismes de transports et son devenir dans l'environnement. Le chrome a quatre isotopes stables : ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , and ^{54}Cr . La gamme des rapports $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ mesurée dans des matériaux naturels (exprimée sous la forme $\delta^{53}\text{Cr}$) est $\sim 6\%$, reflétant essentiellement la gamme mesurée pour Cr(VI) dans les eaux souterraines^{127, 128}. La réduction de Cr(VI) en Cr(III) est associée à un fractionnement isotopique, dont le facteur limitant semble être la rupture de la forte liaison covalente Cr-O dans les dichromates et les chromates. Au cours de la réduction en Cr(VI), le Cr(III) produit est généralement 3–4‰ plus léger que le Cr(VI) restant, faisant de $\delta^{53}\text{Cr}$ en solution un marqueur intéressant des conditions redox, de l'altération de Cr et des processus de mélange. Le travail de thèse bénéficiera directement des campagnes de prélèvement récentes effectuées dans la vallée de Sukinda dans le district de Jajpur (Orissa, Inde) dans le cadre du programme CEFIPRA – CHROMITE ;

- parallèlement, le modèle SIEK (pour Stable Isotopic Exchange Kinetic, ou Cinétique d'Echange Isotopique) récemment développé dans notre groupe pour le nickel (Zelano et al., ES&T 2016, Zelano et al., Appl. Geochem. 2016) sera appliqué au chrome, au travers d'une série d'expérimentations de laboratoire. Pour chaque phase porteuse identifiée pour le chrome (par exemple oxydes de manganèse, de fer, matière organique naturelle...) il s'agira dans un premier temps de déterminer expérimentalement le nombre et la taille des pools échangeables ($E_{Cr(i)}$), et d'évaluer les constantes cinétiques correspondantes ($k_{(i)}$). Sur cette base, le modèle sera appliqué à des échantillons de sols affectés ou non par l'activité anthropique minière (Sukinda, Inde), afin de déterminer la spéciation du pool labile du chrome dans ces échantillons naturels et donc de prédire la contribution relative de chaque phase porteuse à la disponibilité totale de Cr dans ces sols (fractionnement du pool labile du chrome).