



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2012

TITRE du SUJET : Qualipso - Quantification de l'impact des processus physico-chimiques aux interfaces sur la signature isotopique de Cu et Zn dans les systèmes naturels.

Directeur (trice) : **BENEDETTI Marc, Pr, benedetti@ipgp.fr**

Co-encadrant(e) : **Louvat Pascale , Dr, louvat@ipgp.fr**

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de Géochimie des Eaux– UMR7154**

IPGP- Equipe de Géochimie et Cosmochimie– UMR7154

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

CONTEXTE ET ENJEUX DE LA THESE

De part leur présence ubiquiste à la fois dans les réservoirs géologiques et biologiques terrestres, mais surtout à cause de leurs transferts entre ces systèmes, le cuivre et le zinc sont des éléments qui sont devenus aujourd'hui d'une importance majeure en biogéosciences. En effet ce sont des micronutriments essentiels pour les microorganismes, les végétaux et les animaux, qui peuvent catalyser plusieurs processus enzymatiques clés ou entrer dans la structure de métalloprotéines essentielles à la vie. Ils peuvent aussi devenir toxiques lorsqu'ils sont présents à haute concentration (i.e. Fisher, 1986; Silver, 1996; Bruins et al., 2000; Ercal et al., 2001), et leur impact environnemental doit alors être contraint.

Dans leur cycle naturel, Zn et Cu sont mobilisé lors de l'altération des roches de la croûte terrestre, puis sont transportés à l'interface eau-roche dans les sols ou les eaux. Les activités humaines depuis le siècle dernier ont profondément modifié les teneurs naturelles de ces métaux lourds dans l'environnement et de forts enrichissements d'origine anthropique ont été abondamment reportés pour l'air (Cloquet, 2006), les eaux (Bermin et al., 2006), les sols et sédiments (Viers et al., 2007), et les plantes (Jouvin et al., 2012). Si l'on rajoute à cela les inquiétudes croissantes quand à la diminution des ressources en eau potable dans un futur proche, la compréhension du cycle des métaux tels que Zn et Cu dans les milieux naturels devient un enjeu sociétal majeur.

Durant la dernière décennie, les mesures des compositions isotopiques de plusieurs éléments de transition (Cr, Fe, Cu et Zn) sont devenus de plus en plus précises en raison du développement de la spectrométrie de masse à source

plasma et à multi-collection (MC-ICP-MS) (Maréchal et al., 1999). Ces progrès analytiques ont permis d'utiliser les rapports isotopiques pour déterminer les sources de ces éléments dans des milieux naturels ou anthropisés (Chen et al., 2008 ; Balestrieri et al., 2007), mais aussi leurs processus de transfert (Jouvin et al., 2009). Cependant, l'utilisation des rapports isotopiques de Zn et Cu est limitée par la compréhension des fractionnements isotopiques lors des processus physico-chimiques aux interfaces solide-solution (sorption, précipitation de minéraux secondaires...) et de la nature des phases porteuses de ces éléments dans les milieux étudiés.

QUESTIONS SCIENTIFIQUES

- Les réactions de sorption de Zn et Cu à l'interface minéral/solution et les fractionnements isotopiques associés doivent être précisés par des expériences en laboratoire .
- Les paramètres physico-chimiques des milieux étudiés conditionnent la spéciation de Zn et Cu, et leur modification entraîne potentiellement un changement de comportement géochimique de Cu et Zn. Nous proposons de le tester et de le quantifier dans des zones de mélanges d'eaux fluviales sur le bassin de l'Amazone et dans l'estuaire de la Gironde.
- La nature des phases minéralogiques porteuses de Zn et Cu peut être déterminante pour la compréhension de la signature isotopique associée à Zn et Cu. Dans les sédiments en suspension des grands fleuves, celle-ci n'est pas homogène, mais dépend, entre autre de la granulométrie. Les sédiments en suspension dans le fleuve et déposés dans les plaines d'inondation du bassin de l'Amazone seront un laboratoire naturel pour caractériser l'influence ces variations sur le cycle de Zn et Cu.

DEROULEMENT DE LA THESE

- Expériences en laboratoire de sorption de Zn et Cu sur des phases minérales pures seront effectuées en laboratoire. Les minéraux considérés seront deux phyllosilicates aux propriétés de sorption différentes (kaolinite et montmorillonite) ; deux phylломanganates (birnessite et lithiophorite), ainsi que des oxydes et hydroxydes d'aluminium (alumine et gibbsite). L'évolution de la signature isotopique en fonction du taux de sorption sera mesurée (variation de pH et de force ionique). A ce jour seules existent des expériences pour la matière organique et les oxydes de fer .
- Campagne d'échantillonnage sur le bassin de l'Amazone au niveau de la zone de mélange entre le Rio Negro (riche en matière organique) et le Rio Solimoes (riche en sédiments). Les fractions dissoutes et particulaires seront collectées, et séparées en fonction de la granulométrie.
- Etude d'une zone de mélange eau douce/eau de mer dans l'estuaire de la Gironde. Plusieurs points seront prélevés afin d'être représentatifs de ce gradient. Là encore, fractions dissoutes et particulaires (3 granulométries) seront collectées.

- En parallèle des mesures isotopiques de Cu et Zn par MC-ICP-MS dans ces échantillons naturels et issus d'expériences, puisque la signature isotopique d'un élément dépend en grande partie de sa spéciation au niveau des phases porteuses, des mesures en spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) sur les fractions solides prélevées seront effectuées, en particulier pour l'identification fine des phases porteuses de Zn et Cu dans nos systèmes.