

## Proposition de Sujet de thèse 2012

**Nom du laboratoire** (et n° de l'unité) dans lequel se déroulera la thèse :  
 LEGOS (UMR 5566) et LCA (ENSIACET, INPT)  
 FINANCEMENT DEMANDE: BOURSE PRES-REGION.

**Titre du sujet proposé** : **Etude des processus ou mécanismes contrôlant les échanges d'éléments et de composés chimiques aux interfaces solide-liquide dans les dépôts sédimentaires littoraux**

**Spécialités de l'école doctorale** : (cocher **une seule** spécialité sans la modifier)

- Astrophysique, Sciences de l'Espace, Planétologie
- Climat, Océan, Atmosphère, Surfaces Continentales
- Ecologie Fonctionnelle
- Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement
- Sciences de la Terre et des Planètes solides

**Nom et statut** (PR, DR, MCf, CR, ...) du (des) responsable(s) de thèse (**préciser si HDR**) :

Catherine JEANDEL (DR CNRS, Dr Etat) et Ph. Behra (PR INPT, HDR)

**Coordonnées** (téléphone et e-mail) du (des) responsable(s) de thèse :

[Catherine.Jeandel@legos.obs-mip.fr](mailto:Catherine.Jeandel@legos.obs-mip.fr) tel 0683282977

Philippe Behra [Philippe.Behra@ensiacet.fr](mailto:Philippe.Behra@ensiacet.fr) Tél. 0534 323 508

**Résumé du sujet de la thèse** (le descriptif ne doit pas dépasser une page recto/verso)

La thèse s'inscrit dans le projet de recherche ProChiLit (déposé au RTRA et prévu à l'ANR) pour « étude des processus ou mécanismes contrôlant les échanges d'éléments et de composés chimiques aux interfaces solide-liquide dans les dépôts sédimentaires littoraux ». L'ambition de ce projet est de traiter d'une part de la transformation en milieu fluvial et littoral des matières et dépôts sédimentaires, produits de l'érosion et transportés par les fleuves, induisant la libération d'éléments chimiques naturels, de la matière organique naturelle ou des contaminants, et d'autre part de leur impact sur les milieux fluviaux et marins. La compréhension de l'évolution de cette matière solide est primordiale pour parvenir à une meilleure gestion de la qualité des eaux de rivières et littorales ainsi que pour quantifier les flux libérés par les continents vers les océans, flux qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle du climat. Cette information est un pré-requis pour les études écotoxicologiques.

La stratégie proposée est pluridisciplinaire : les questions de processus imposent d'allier des mesures chimiques et isotopiques fines (rôle des géochimistes et chimistes, UPS) et des mesures spectroscopiques sur des échantillons naturels (rôle des spécialistes de la réactivité aux interfaces, spéciation, composés organiques, INPT) et d'étudier le rôle de la microbiologie comme catalyseur des réactions chimiques (rôle des microbiologistes, INSA). Les échantillons proviennent de campagnes de prélèvement dédiées et sont exploités in vitro, lors d'expériences en milieu contrôlé en laboratoire avec des systèmes modèles ou non.

Le transfert d'éléments chimiques entre les phases solides (principaux vecteurs des éléments chimiques) et liquide peut se faire de différentes façons :

- L'eau draine les bassins versants jusqu'à la mer transportant éléments minéraux et organiques (dont des polluants) sous formes dissoutes, colloïdales et particulaires. Cet apport peut se faire via les fleuves ou des écoulements souterrains qui parviennent à la mer sous la forme de résurgences.

- Les sédiments côtiers peuvent « libérer » des éléments ou composés chimiques ou au contraire en « adsorber ». Ils constituent donc à la fois des sources et des puits d'éléments ou de certains composés pour le milieu marin ouvert.

Les processus qui gouvernent ces mécanismes de transport sont encore mal connus. Par conséquent, la quantification des flux apportés à l'océan par l'érosion des continents est entachée d'une énorme barre d'erreur, alors que c'est un facteur essentiel dans les modèles climatiques. De plus, nous ne sommes pas capables de prévoir l'évolution de ces flux dans le contexte du changement global ; enfin, le transfert des contaminants vers l'eau, douce comme salée, et la chaîne trophique dépend aussi de ces processus. Il y a donc urgence à lever le « verrou » rencontré à la frontière entre « matière solide » et phase liquide.

**Comprendre quel(s) processus ou mécanismes physico-chimiques contrôlent les échanges d'éléments et de composés chimiques entre la matière solide et la phase dissoute constitue l'objectif principal de cette thèse. La partie microbiologique –qui requiert un autre profil- sera prise en charge par un post-doc (INSA).**

## ED 173 - SDU2E

Dans le cadre de la thèse, des méthodes chimiques et spectroscopiques novatrices seront mises en œuvre et associées pour comprendre les processus physiques-chimiques de transformation de la matière (rôle des colloïdes, rôle des interactions composés organiques-métaux et métalloïdes (complexation organique) et/ou Fe-Si par exemple, impact de la matière organique sur la floculation, rôle de la remise en suspension par les courants...). Le rôle des bactéries dans la transformation des sédiments et leur réactivité aux interfaces seront étudiés à l'INSA dans le cadre du post-doc, en parallèle à la thèse.

Des prélèvements d'échantillons (colloïdes, suspensions, sédiments, eau de mer...) seront effectués dans les rivières affluentes et sur le littoral et permettront d'alimenter des réacteurs chimiques qui seront construits en polyétheréthércétone, PEEK (matériau inerte vis-à-vis des composés organiques comme minéraux) afin de mener des approches expérimentales (cinétiques en milieu contrôlé; traçage des étapes de transferts, etc.) en milieu axénique et – à l'opposé – riche en bactéries. Afin de documenter les cinétiques de réaction pour plusieurs configurations lithologiques et chimiques de la matière, ces échantillons seront prélevés dans 3 zones littorales de lithologies différentes entre Agde et Perpignan: une en milieu basaltique avec résurgence d'eau souterraine (Cap d'Agde), une en milieu karstique et à proximité d'une résurgence d'eau souterraine (Leucate), une en milieu ouvert et produit d'érosion des Pyrénées (schistes), à l'embouchure d'une rivière au débit fortement variable (l'Agly). Des échantillons seront aussi collectés dans l'Hérault et l'Agly afin de comparer les systèmes avec « l'eau douce » et ainsi les processus qui contrôlent la réactivité. Cette réactivité de la matière étant différente en période de crue intense « Crues Cévenoles » et d'étiage, ces deux périodes hydrologiques caractéristiques seront aussi étudiées. Les réacteurs à flux continu, de type chromatographie éluto-frotale, sont à construire, les plans existant à l'atelier de mécanique des plastiques de l'Observatoire Midi-Pyrénées. Ils nécessiteront des contrôles *in situ* de différents paramètres (pH, conductivité...) avec un débit constant. Des travaux préliminaires ont montré que, dans nos conditions expérimentales, des échanges à l'interface liquide-particule se passaient pendant les 1500 h et en particulier les premiers jours. Les expériences que nous allons monter dans le cadre de ce projet de thèse contraindront donc cette échelle de temps rapide. En d'autres termes, les mesures de géochimie, de spéciation de surface et de microbiologie (dans le cadre du post-doc) seront menées conjointement dans le cadre de ces expériences, sur des fractions prélevées séquentiellement pendant 1,5 mois. Les mesures géochimiques seront faites sur des fractions prélevées à différents temps de l'expérience mais sur un délai plus court que ceux des essais préliminaires. Elles comprendront des mesures de **concentrations** des éléments majeurs (Ca, Mg, carbone organique particulaire (POC), azote organique particulaire (PON), nutriments (silice, nitrate, phosphate), micro-nutriments et traces (terres rares, Sr, Ba...) et de **compositions isotopiques** permettant d'identifier des échanges entre les phases (Fe, Si, Nd, Sr...). Ces mesures seront sous la responsabilité du LEGOS (C. Jeandel, coll. F. Lacan et P. van Beek). Elles s'appuieront sur les outils de la plateforme analytique de l'OMP (ICP/MS Agilent, HR-ICP/MS Élément, MC-ICPMS, HPIC ou HPLC-UV pour les formes anioniques plus particulièrement).

L'aspect très novateur du projet et donc du sujet de thèse sera de coupler des études fines de spéciation de la surface des particules aux mesures plus classiques de géochimie. Nous proposons ici d'associer différents outils permettant d'identifier et de quantifier les processus de surface sur des prélèvements faits avant, durant (dans la mesure du possible) et à la fin des expériences contrôlées. MEB-EDS (Microscope Electronique à Balayage-Analyse Dispersive en Energie), afin d'avoir une photographie très détaillée des échantillons et d'établir une première cartographie de leur composition chimique. DRX (Diffraction des Rayons X) : cet outil permet d'accéder à la composition minéralogique des sédiments (ou suspensions) analysés. Dans le travail préliminaire, il a été observé qu'une évolution de la composition minéralogique du même échantillon avant et après 4 mois de contact avec l'eau de mer en milieu contrôlé, avec perte d'olivine et de magnétite. La connaissance de la spéciation chimique de surface à la surface des échantillons pourra être accessible par une analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) voire EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, accessible à partir d'un synchrotron comme l'ESRF ou SOLEIL). Ces techniques permettent en effet de déterminer l'environnement atomique et chimique d'un élément (par exemple : l'état d'oxydation d'un élément, le nombre de proches voisins, les distances interatomiques, le type de liaisons...). Si l'XPS requiert de travailler sur des surfaces solides, l'EXAFS permet de travailler sur tout milieu (liquide, solide, biologique ou non). L'XPS est disponible à Toulouse (plateforme CIRIMAT, ENSIACET). L'accès à la ligne lumière FAME de Grenoble (ligne dédiée aux Sciences de l'Univers) ou à SOLEIL fait l'objet d'une demande en cours. Ces mesures se feront sous la responsabilité de Ph. Behra (ENSIACET, INPT) en collaboration avec D. Guillaume (GET).

**Compétences : formation initiale en chimie des milieux naturels, goût pour l'expérimentation, motivation et patience. Bonne connaissance de l'anglais.**

**Support financier : RTRA (déposé).**

**Une fois accepté, l'accès à la ligne FAME (ou SOLEIL) est entièrement pris en charge par les budgets de ces TGI**