

Proposition de sujet de thèse MESRI

Sujet de thèse : *Etude et développement d'un capteur dynamique d'analyse in situ de composés en traces dans les eaux naturelles du bassin de l'Orbiel (Aude)*

Laboratoire d'accueil

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) – UMR 1010 INRAE/Toulouse INP-Ensiacet

Contacts :

Directeur de la thèse : Prof. Philippe Behra ; philippe.behra@ensiacet.fr

Co-encadrante : Dr. Brigitte Dubreuil ; brigitte.dubreuil@ensiacet.fr

Plus d'information : Ecole doctorale « Sciences de la matière », Université de Toulouse

Lien : [https://ed-sdm.univ-](https://ed-sdm.univ-toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654)

[toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654](https://ed-sdm.univ-toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654)

Thématique et domaines de recherche

Capteurs dynamiques *in situ* - Chimie des milieux aquatiques, électrochimie, terrain

Profil et compétences recherchées

Formation ingénieur et/ou Master dans le domaine de la chimie avec de bonnes connaissances en électrochimie, en chimie des eaux en lien avec l'environnement. Le candidat doit montrer un intérêt marqué pour le travail en laboratoire, sur le terrain (vallée de l'Orbiel), ainsi qu'avec des équipes pluridisciplinaires. Curieux et disponible, elle/il doit avoir un goût pour participer à des campagnes de mesures sur le terrain, en toute saison.

Contexte : thèse dans le cadre du projet DiagnOSE (Diagnostic territorial spécifique dans le cas du bassin versant de l'Orbiel (Aude, Occitanie), territoire à haut risque socio-environnemental suite aux activités minières dans un climat de type méditerranéen), financé par le Conseil Régional Occitanie (2021-2014)

Résumé du sujet

Le projet DiagnOSE (Diagnostic territorial spécifique dans le cas du bassin versant de l'Orbiel (Aude, Occitanie), territoire à haut risque socio-environnemental suite aux activités minières dans un climat de type méditerranéen) a pour objectif d'établir un diagnostic global de l'ancien district minier de Salsigne (Aude, Occitanie) et de proposer des pistes de transition pour ce territoire. Ce diagnostic passe par l'évaluation de l'impact du passé minier sur le milieu naturel (sol, rivière, atmosphère) ainsi que sur les populations en vallée de l'Orbiel.

D'un point de vue physico-chimique, il s'agit de comprendre les flux et mécanismes associés au transport de contaminants (arsenic et autres éléments et composés chimiques) entre les compartiments du milieu naturel (Sigg *et al.*, 2014) mais aussi vers les populations. Ce projet réunit neuf laboratoires d'Occitanie, aussi bien dans le domaine des sciences dures qu'humaines et sociales, afin d'avoir une approche pluridisciplinarité.

Cette thèse portera sur l'analyse de spéciation par des capteurs dynamiques *in situ*, dans le cadre d'une collaboration et d'un transfert de technologie avec le professeur George Luther III (Lewes, Uni. Delaware, USA). Pour cela, des électrodes fonctionnalisées permettant le suivi en continu de différents éléments et leur spéciation (Mn, mais aussi Fe, composés du soufre)

seront développées au LCA afin d'étudier en particulier leurs rôles dans les mécanismes contrôlant la spéciation de l'arsenic (Brendel *et al.*, 1995 ; Cai *et al.*, 2002 ; Luther *et al.*, 2003, 2008). Elle bénéficiera plus particulièrement des équipements de l'Equipex Critex installés au LCA.

Il en est ainsi du rôle important joué par les oxydes de manganèse sur la spéciation, et en particulier les concentrations des formes assimilables et donc les plus toxiques, de l'arsenic, ainsi que de Cd et Pb (Owings *et al.*, 2019 ; Penezic *et al.*, 2020 ; Tercier-Waeber *et al.*, 2009). Or dans le bassin de l'Orbiel, le manganèse est très présent. De ce fait, il sera nécessaire de pouvoir mesurer, *in situ*, à l'aide de ces électrodes et des systèmes associés (Owings *et al.*, 2019), les concentrations en ions de manganèse présents dans les différents milieux : eaux de surface, colonne d'eau et eaux porales comme souterraines. Ces informations, couplées aux concentrations des fractions dissoutes totales dans différentes fractions, seront particulièrement utiles pour comprendre et estimer la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces ciblés, et en particulier de l'arsenic, notamment en fonction de son état d'oxydation et de la réactivité de ces différentes formes chimiques vis-à-vis du manganèse, ainsi que du fer (Behra et Sigg, 1990).

Cette thèse permettra de conjuguer d'une part développement technologique et application sur terrain, et d'autre part aspects scientifiques de compréhension des mécanismes au niveau de la détection jusqu'à l'échelle du milieu naturel intégrant ainsi une dimension environnementale, dans le cadre d'un projet d'envergure, DiagnOSE.

Références

- Behra, P., Sigg, L., 1990. Nature 344, 419-421.
- Brendel P.J., Luther G.W., 1995. Environ. Sci. Technol. 29, 751-761.
- Cai W.J., Zhao P., Theberge S.M., Witter A., Wang Y., Luther III G., 2002. Chapter 10. Environmental Electrochemistry: Analyses of Trace element Biogeochemistry. M. Taillefert and T.F. Rozan, ed., ACS Symposium Series 811, Washington DC.
- Luther III G.W., Glazer B.T., Ma S., Trouwborst R.E., Moore T.S., Metzger E., Kraiya C., Waite T.M., Druschel G., Sundby B., Taillefert M., Nuzzio D.B., Shank T.M., Lewis B.L., Brendel P.J., 2008. Marine Chem. 108, 221-235.
- Luther III G.W., Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B.R., Druschel G., Kraiya C., 2003. Aquatic Geochem. 9, 87-110.
- Owings S.M., Luther III G.W., Taillefert M., 2019. Geochim. Cosmochim. Acta 250, 251-267
- Penezic A., Tercier-Waeber M.-L., Abdou M., Bakker E., Schäfer J., Dutruch L., Bossy C., 2020. Mar. Chem. 223, doi: 10.1016/j.marchem.2020.103804.
- Sigg, L, Behra, P., Stumm, W., 2014. Chimie des milieux aquatiques. 5^{ème} édition, Dunod, Paris.
- Tercier-Waeber, M.-L., Hezard, T., Masson, M., Schäfer, J., 2009. Environ. Sci. Technol. 43, 7237-7244.

Financement

Contrat doctoral MESRI

Début de la thèse

1^{er} octobre 2021

Proposal of PhD thesis MESRI

PhD topic: *Study and development of a dynamic sensor for the in-situ analysis in natural waters of the Orbiel catchment (Aude, France)*

Laboratory

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) – UMR 1010 INRAE/Toulouse INP-Ensiacet

Contact persons:

PhD supervisors: Prof. Philippe Behra; philippe.behra@ensiacet.fr

Co-supervisor: Dr. Brigitte Dubreuil; brigitte.dubreuil@ensiacet.fr

More information: Ecole doctorale “*Sciences de la matière*”, Université de Toulouse

Web address: [https://ed-sdm.univ-](https://ed-sdm.univ-toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654)

[toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654](https://ed-sdm.univ-toulouse.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edsdm&matricule_prop=36654)

Topic and research domains

Dynamic *in-situ* sensors – Aquatic chemistry, electrochemistry, field study

Profile and required skills

Engineer and/or Master training in the field of chemistry with good knowledge in electrochemistry, water chemistry with respect to the environment. The candidate must show a strong interest in laboratory work, in the field (Orbiel valley), as well as with multidisciplinary teams. Curious and available, she/he must have an appetite to participate in monitoring campaigns in the field, in any season.

Frame: PhD thesis in the frame of the DiagnOSE project (Diagnostic territorial spécifique dans le cas du bassin versant de l'Orbiel (Aude, Occitanie), territoire à haut risque socio-environnemental suite aux activités minières dans un climat de type méditerranéen), founded by the Conseil Régional Occitanie (2021-2014)

Summary

The DiagnOSE project aims to establish a global diagnosis of the former mining district of Salsigne (Aude, France) and to suggest ways of transition for this territory. This diagnosis involves the evaluation of the impact of the mining past on the natural environment (soil, river, and atmosphere) as well as on the people living in the Orbiel catchment. From a physicochemical point of view, it is very important to understand the flows and mechanisms associated with the transport of contaminants (arsenic and other chemical elements and compounds) between the different compartments of the natural environment (Sigg *et al.*, 2014) but also to populations. This project brings together nine laboratories from the Occitanie region, in the field of human and social sciences, and hard sciences in order to have a multidisciplinary approach.

This PhD thesis will focus on the analysis of speciation by *in-situ* dynamic sensors, as part of a collaboration and technology transfer with Professor George Luther III (Lewes, Uni. Delaware, USA). For this, functionalized electrodes allowing the continuous monitoring of different elements and their speciation (Mn, but also Fe, sulfur compounds) will be developed at LCA in order to study their possible roles in the mechanisms controlling the arsenic speciation

(Brendel *et al.*, 1995; Cai *et al.*, 2002; Luther *et al.*, 2003, 2008). This work will be performed with analytical tools of the Equipex Critex, set-up at LCA.

This is the case with the important role played by manganese oxides, which is very present in this area, on speciation, and in particular the concentrations of the bioavailable and most toxic species of arsenic, as well as of Cd and Pb (Owings *et al.*, 2019; Penezic *et al.*, 2020; Tercier-Waeber *et al.*, 2009). Therefore, it will be essential to be able to measure, *in-situ*, by using these type of electrodes and associated systems (Owings *et al.*, 2019), the concentrations of manganese ions present in the various media: surface water, water column and pore water as well as groundwater. This information, coupled to the concentrations of the total dissolved fractions in the different fractions, will be particularly useful to understand and estimate the mobility and bioavailability of the targeted trace elements. This system will be applied in particular to the arsenic case, as a function of its state of oxidation and of the reactivity of these different chemical species towards manganese, as well as iron (Behra and Sigg, 1990). This PhD work will make it possible to combine on the one hand technological development and application to the field, and on the other hand scientific aspects of the understanding of the mechanisms at the level of detection up to the scale of the natural system by integrating an environmental dimension, within the framework of a large-scale project, Diagnose.

References

- Behra, P., Sigg, L., 1990. Nature 344, 419-421.
- Brendel P.J., Luther G.W., 1995. Environ. Sci. Technol. 29, 751-761.
- Cai W.J., Zhao P., Theberge S.M., Witter A., Wang Y., Luther III G., 2002. Chapter 10. Environmental Electrochemistry: Analyses of Trace element Biogeochemistry. M. Taillefert and T.F. Rozan, ed., ACS Symposium Series 811, Washington DC.
- Luther III G.W., Glazer B.T., Ma S., Trouwborst R.E., Moore T.S., Metzger E., Kraiya C., Waite T.M., Druschel G., Sundby B., Taillefert M., Nuzzio D.B., Shank T.M., Lewis B.L., Brendel P.J., 2008. Marine Chem. 108, 221-235.
- Luther III G.W., Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B.R., Druschel G., Kraiya C., 2003. Aquatic Geochem. 9, 87-110.
- Owings S.M., Luther III G.W., Taillefert M., 2019. Geochim. Cosmochim. Acta 250, 251-267
- Penezic A., Tercier-Waeber M.-L., Abdou M., Bakker E., Schäfer J., Dutruch L., Bossy C., 2020. Mar. Chem. 223, doi: 10.1016/j.marchem.2020.103804.
- Sigg, L, Behra, P., Stumm, W., 2014. Chimie des milieux aquatiques. 5^{ème} édition, Dunod, Paris.
- Tercier-Waeber, M.-L., Hezard, T., Masson, M., Schäfer, J., 2009. Environ. Sci. Technol. 43, 7237-7244.

Grant

Contrat doctoral MESRI

Beginning of the PhD thesis

October 1st, 2021