

Les terres rares et les isotopes radiogéniques comme traceurs d'échange et de transfert dans les cycles géochimiques externes

Jury :

Pierre-Marie BADOT, Pr - Besançon (président du jury)

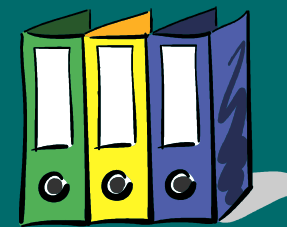
François CHABAUX, Pr – Strasbourg (rapporteur)

Gérard GRUAU, DR – Rennes (rapporteur)

Didier MARQUER, Pr - Besançon

Thomas NÄGLER, Pr - Bern (rapporteur)

Peter STILLE, DR - Strasbourg



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ **Cursus universitaire**
- ◆ **Thèse**

Introduction

- ◆ **Contexte scientifique**
- ◆ **Méthodologie**

Projets de recherche

- ◆ **Sol contaminé**
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ **Géosphère-biosphère**

- ◆ ***Synthèse***
- ◆ ***Perspectives***

Cursus universitaire

STEINMANN Marc

Maître de conférences

rattaché à la 36^{ème} section du CNU

44 ans, marié, 3 enfants

UMR 6249 Chrono-environnement

UFR Sciences et Techniques

Université de Franche-Comté, Besançon

1984-1989 : Étudiant en Géologie à l'ETH Zürich (Suisse)

Diplôme: Sédimentologie
Micropaléontologie

5 mois
de terrain

1989-1994 : Doctorant et assistant à l'ETH Zürich

Thèse : Géologie Alpine
Géochimie
Sédimentologie
Tectonique

10 mois
de terrain

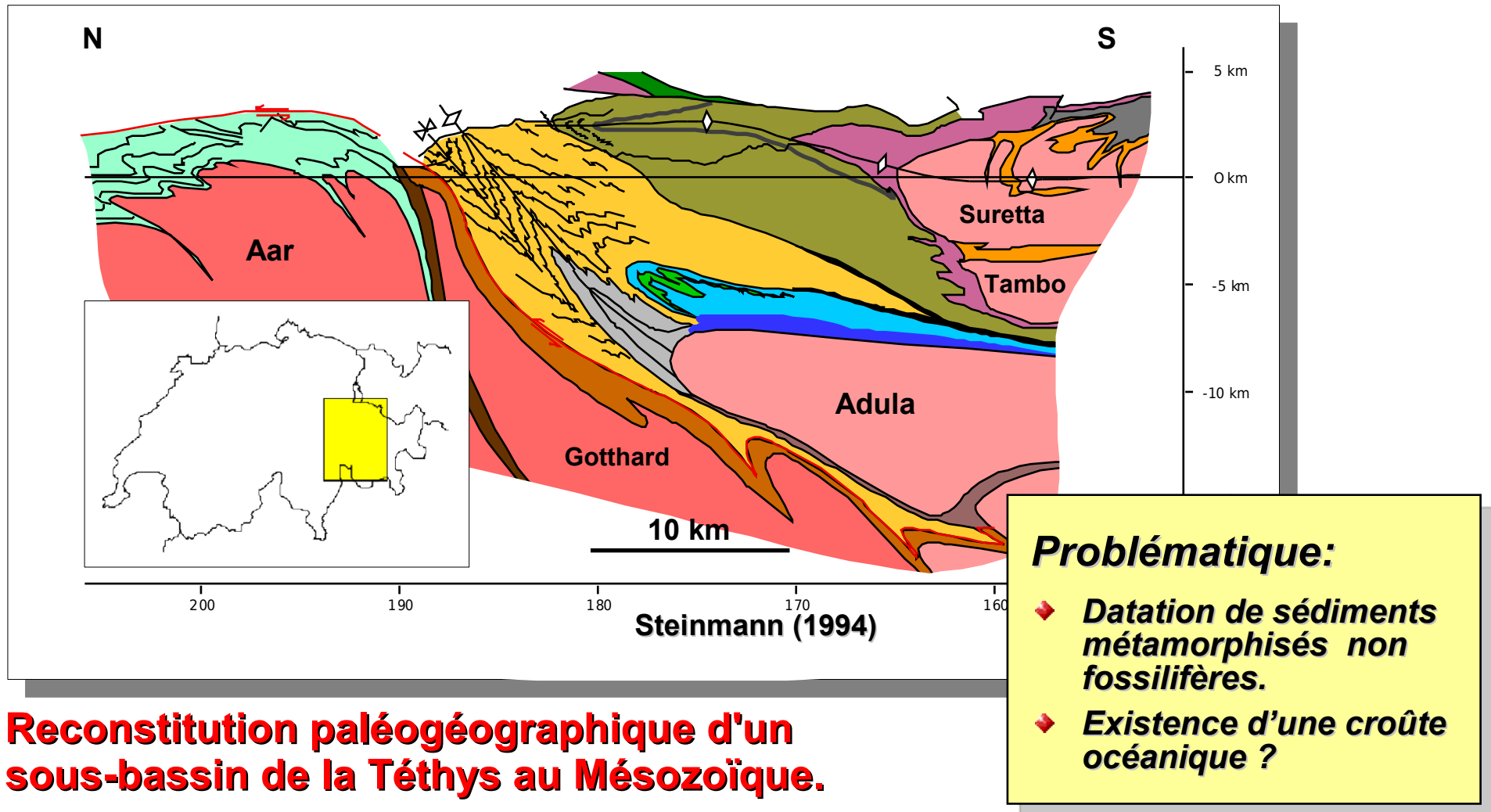
**1994 – 1998 : Post-doctorant au Centre de Géochimie
de la Surface à Strasbourg**

Spécialités : Terres Rares
Isotopes radiogéniques
Géochimie des cycles externes

**depuis septembre 1998 : Maître de Conférences
à Besançon**

Thèse ETH Zürich (1989-1994)

Les schistes lustrés nord-penniques des Alpes centrales des Grisons (Suisse) : tectonique, stratigraphie et évolution du bassin.





Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ **Cursus universitaire**
- ◆ **Thèse**

Introduction

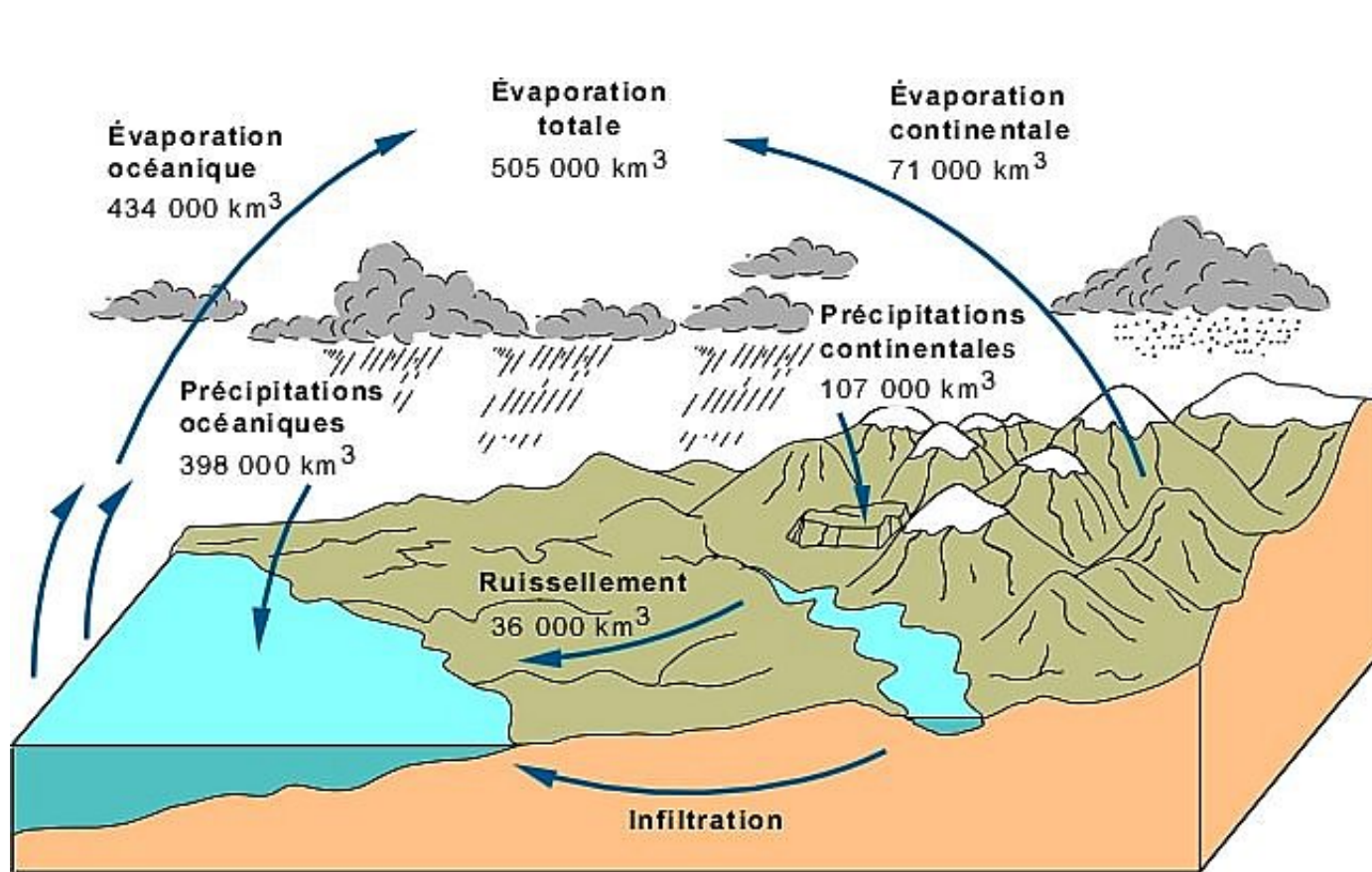
- ◆ **Contexte scientifique**
- ◆ **Méthodologie**

Thèmes de recherche

- ◆ **Sol contaminé**
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ **Géosphère-biosphère**

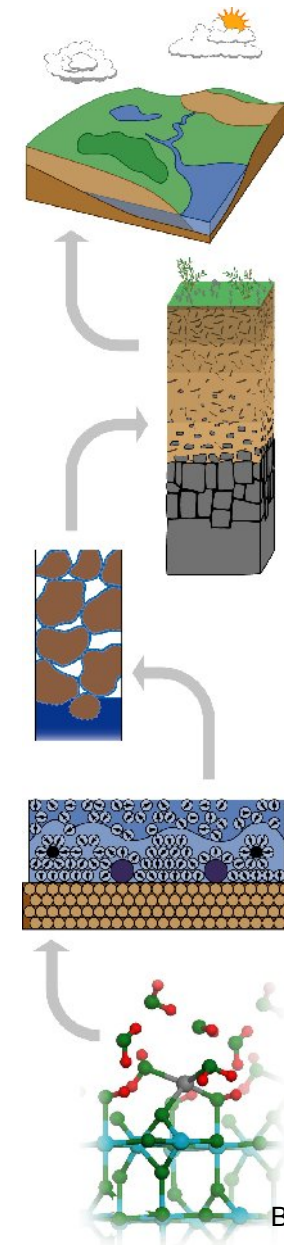
- ◆ ***Synthèse***
- ◆ ***Perspectives***

Les cycles géochimiques externes



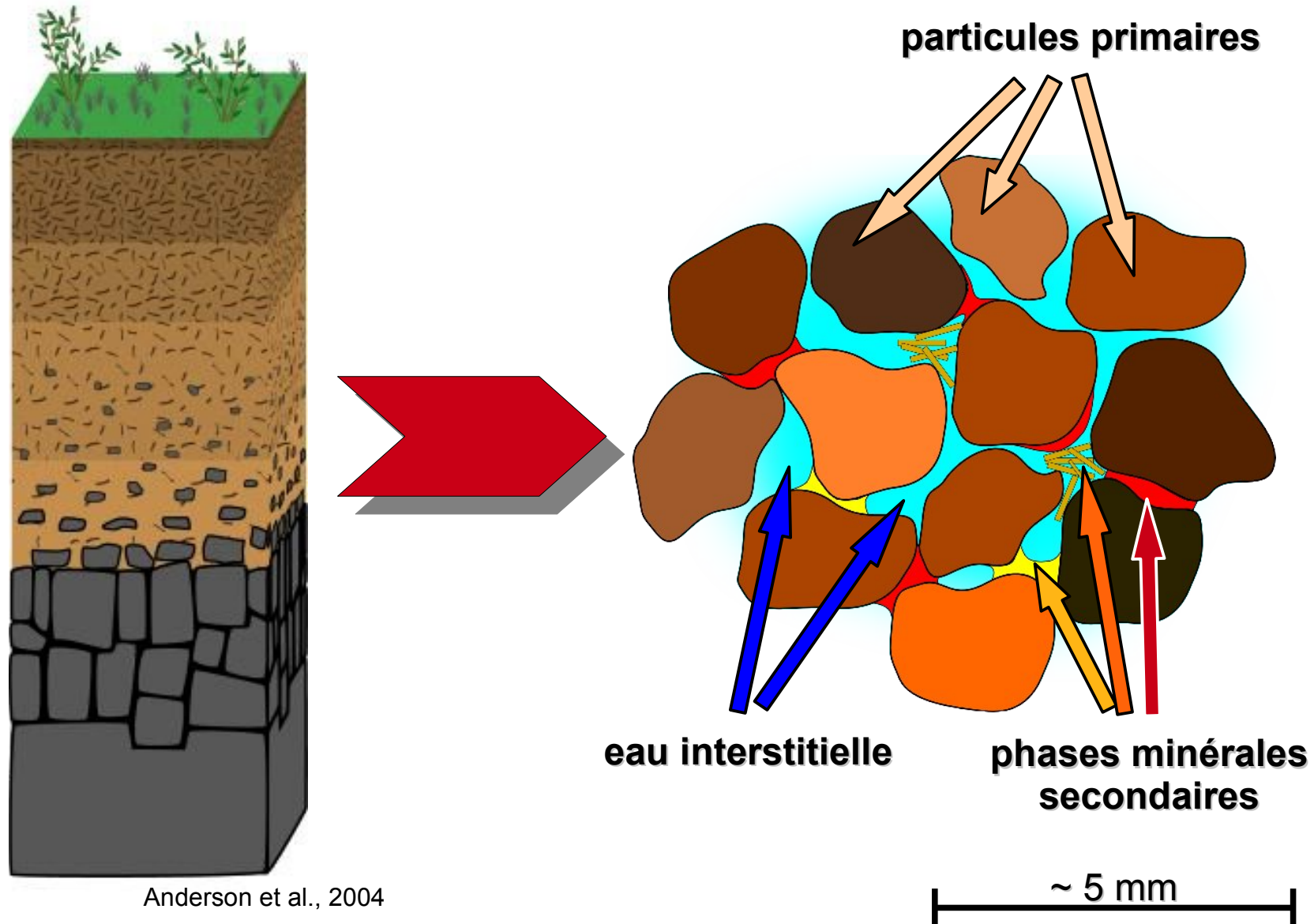
http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/intro.pt/planete_terre.html

Traçage des échanges et transferts chimiques par les terres rares (TR) et les isotopes radiogéniques.

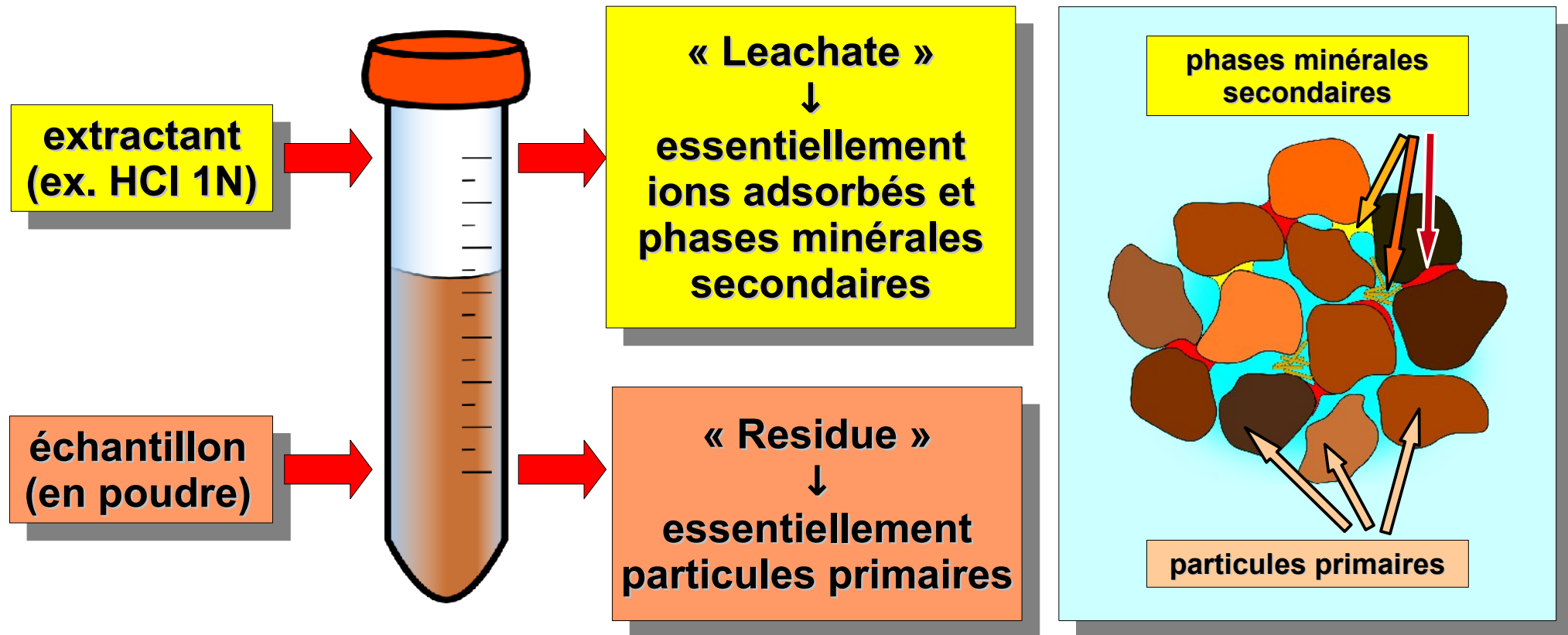


Brantley, 2008

Les phases minérales secondaires : témoins des processus d'échange et de transfert



Procédure de « Leaching »



extraction simple = 1 étape d'extraction

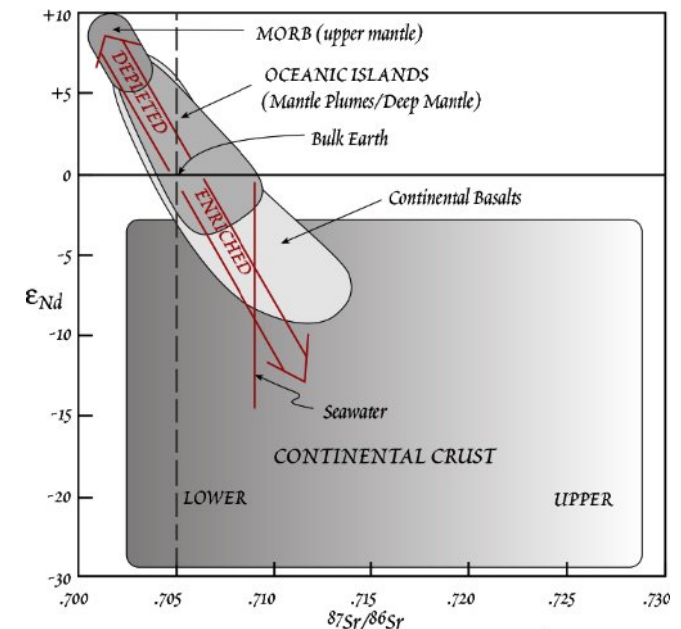
extraction séquentielle = reprise du résidu pour une ou plusieurs extractions additionnelles

Les isotopes radiogéniques du Sr, Nd et Pb

<i>Isotope</i>	<i>Ratio</i>	<i>% natural abundance</i>	<i>Parent isotope</i>	<i>Half life (years)</i>
^{87}Sr ^{86}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr} = 7.0$ $^{86}\text{Sr} = 9.86$	^{87}Sr from ^{87}Rb , by beta emission	$^{87}\text{Rb} = 48.8 * 10^9$
^{143}Nd ^{144}Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd} = 12.18$ $^{144}\text{Nd} = 23.8$	^{143}Nd from ^{147}Sm , by alpha emission	$^{147}\text{Sm} = 106 * 10^9$
^{206}Pb ^{206}Pb ^{207}Pb	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb} = 1.4$ $^{206}\text{Pb} = 24.1$ $^{207}\text{Pb} = 22.1$	^{206}Pb from ^{238}U ^{207}Pb from ^{235}U	$^{235}\text{U} = 0.704 * 10^9$ $^{238}\text{U} = 4.47 * 10^9$

Compositions isotopiques du Sr, Nd et Pb:

- ◆ Indépendantes des réactions chimiques ou processus biologiques.
- ◆ Reflètent l'origine des éléments chimiques et permettent d'identifier des mélanges de plusieurs sources.

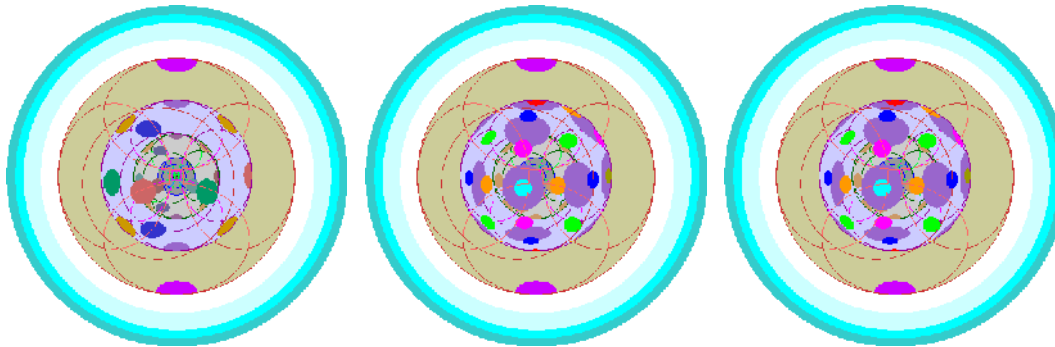


Les Terres Rares (TR) = Lanthanides + Yttrium

Rare Earth Elements

														Y 39
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Lanthanides														

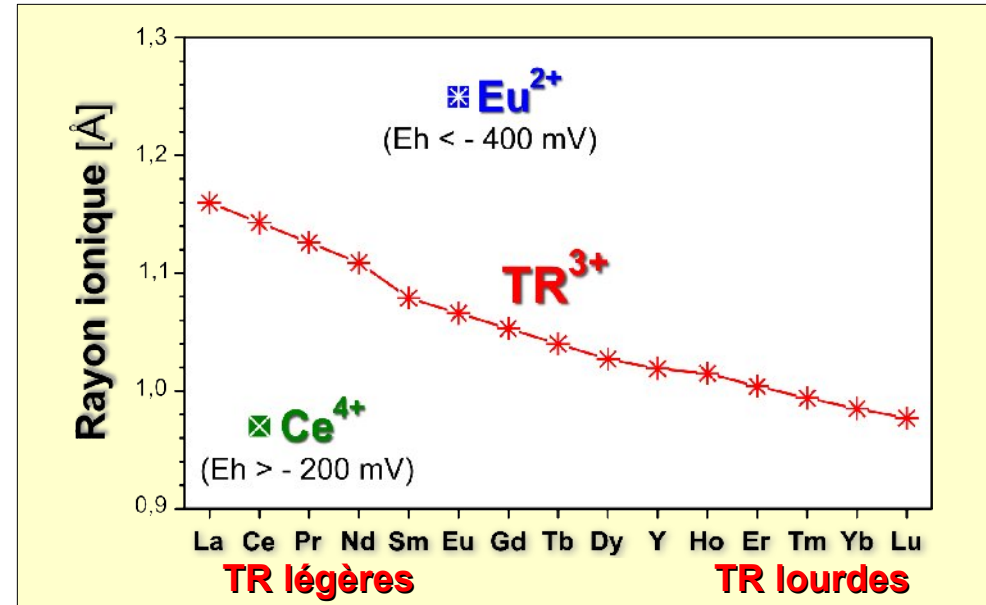
Structure de la couche électronique :



La

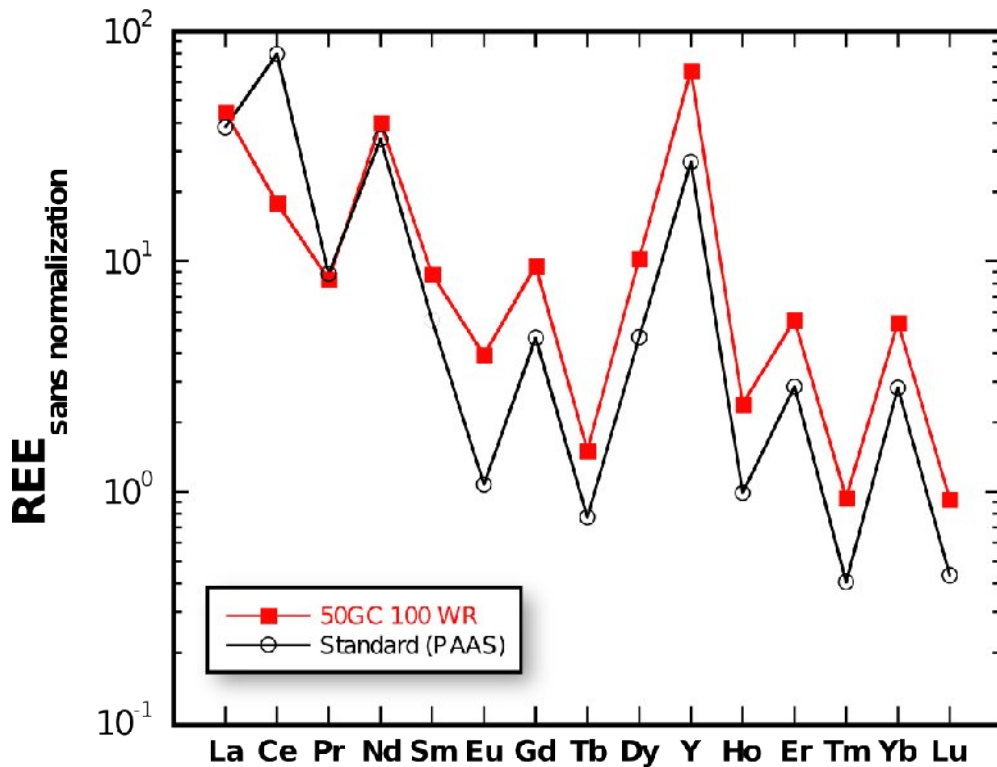
Gd

Lu

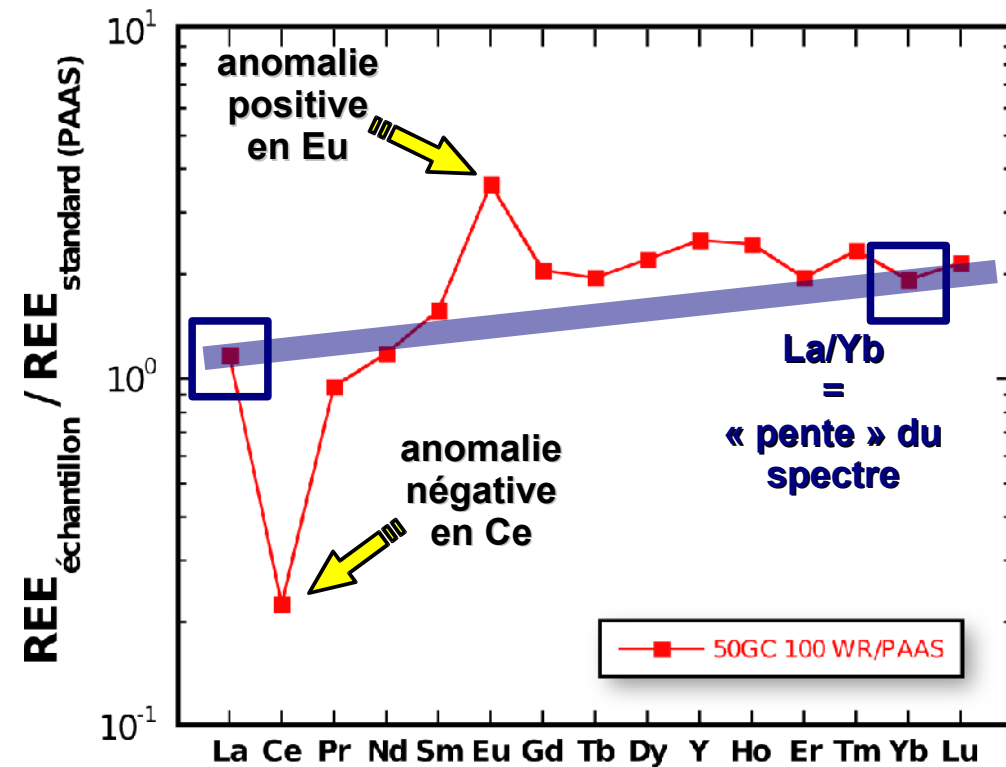


- ◆ **Couche des électrons de valence identique du La au Lu.**
- ◆ **Diminution du rayon ionique du La au Lu (« lanthanide contraction »).**
- ◆ **Ions de charge ³⁺ pour toutes les TR. Exceptions : Ce⁴⁺ en milieu oxydant. Eu²⁺ en milieu réducteur (manteau).**

Les spectres des Terres Rares (TR)



Spectre de TR non-normalisé



Spectre de TR normalisé

♦ **Changement de la forme du spectre en absence de mélange = « fractionnement ».**



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ **Cursus universitaire**
- ◆ **Thèse**

Introduction

- ◆ **Contexte scientifique**
- ◆ **Méthodologie**

Projets de recherche

- ◆ **Sol contaminé**
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ **Géosphère-biosphère**

- ◆ ***Perspectives***

Les TR et les isotopes Sr-Nd-Pb dans un sol contaminé

Recherche post-doctorale 1994-1995



Problématique :

- ◆ **Traçage de la contamination anthropique par les isotopes radiogéniques.**
- ◆ **Comportement des Terres Rares (TR) dans un sol contaminé.**

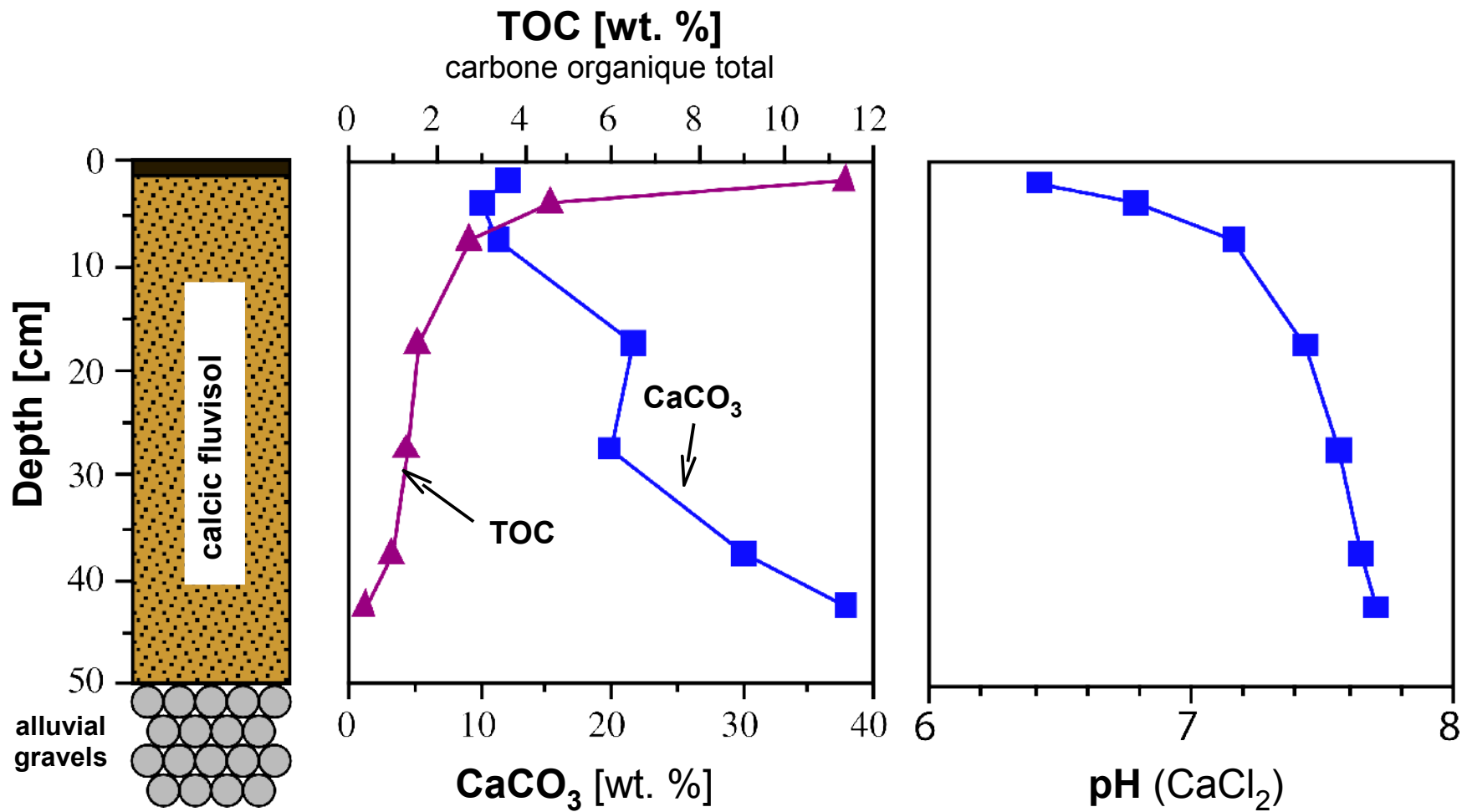
Collaboration :

- ◆ **P. Stille (CGS Strasbourg)**

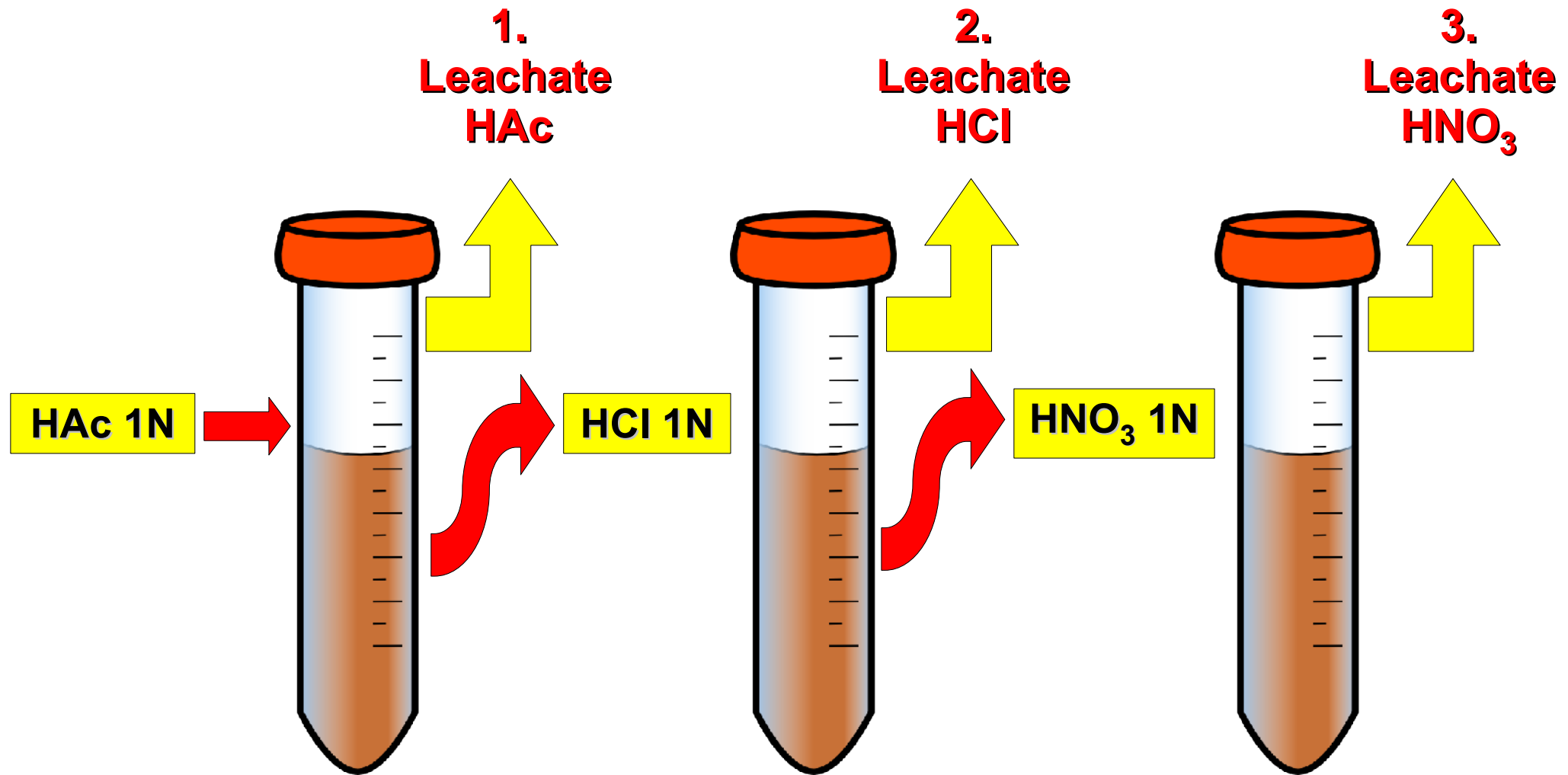
Publication :

- ◆ **Steinmann, M. & Stille, P. 1997. Applied Geochem. 12, 607-624.**

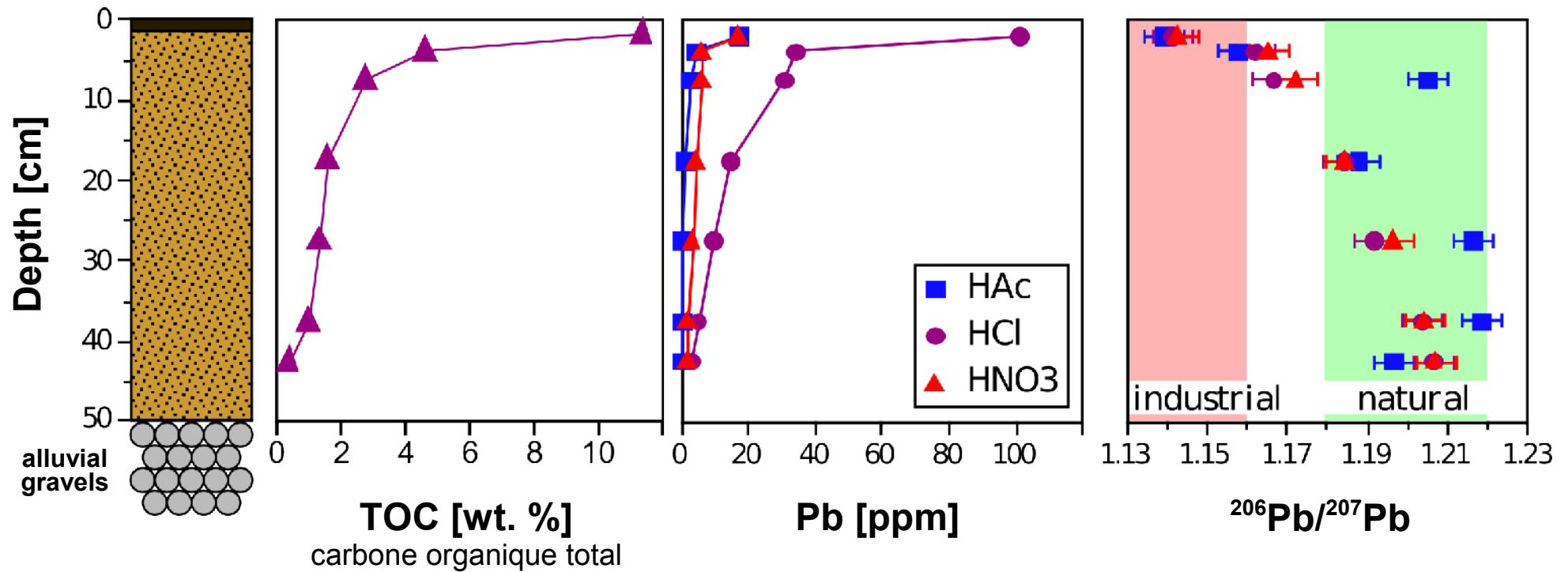
Caractérisation du profil de sol



Extraction séquentielle des échantillons



Traçage par les isotopes du Pb

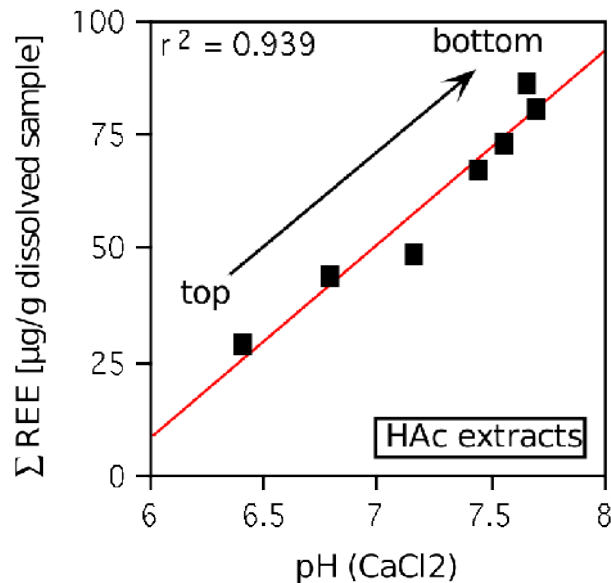


♦ *Le Pb anthropique reste dans la matière organique des horizons superficiels du sol.*

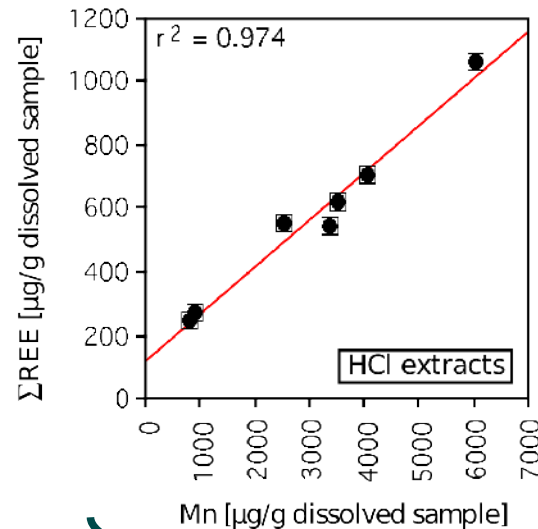
Spéciation chimique des TR

Spéciation chimique = forme chimique sous laquelle un élément est présent dans une solution ou dans un échantillon solide.

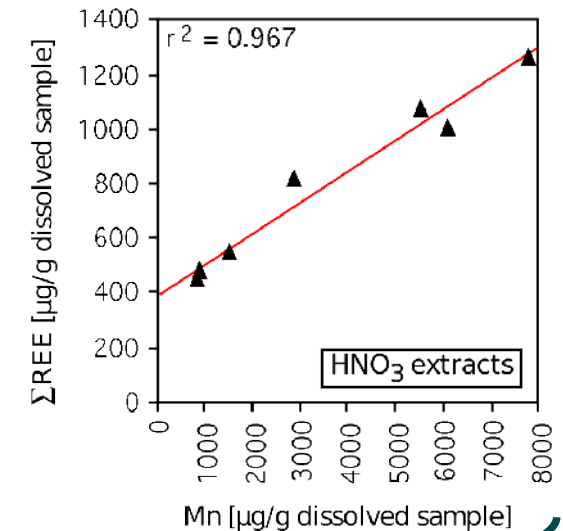
1. Leachate HAc



2. Leachate HCl



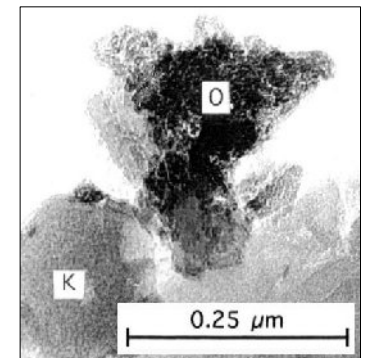
3. Leachate HNO₃



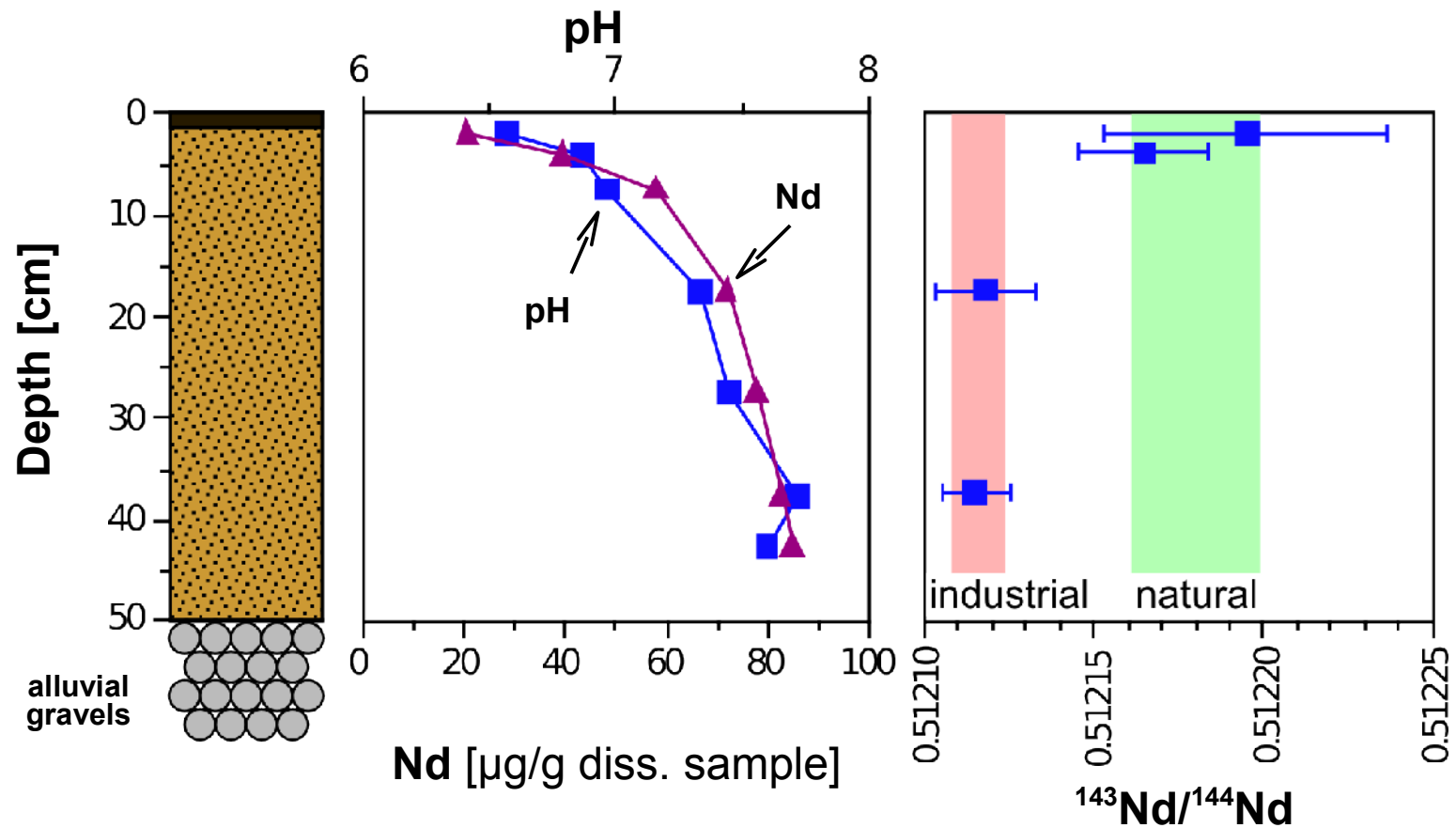
?

Leachates HCl et HNO₃ :

- ◆ TR fixés dans oxyhydroxides Fe-Mn
- ◆ $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \gg \text{TR naturelles}$



Les TR de la fraction HAc



- ◆ *TR de la fraction HAc d'origine anthropique.*
- ◆ *Migration en profondeur et précipitation avec remontée du pH.*

Conclusions projet « sol contaminé »

Isotopes du Pb :

- ◆ *Distinction entre Pb naturel et anthropique.*
- ◆ *Pb anthropique reste fixé dans la matière organique des horizons superficiels du sol.*

Isotopes du Nd :

- ◆ *TR anthropiques dans la fraction HAc.*
- ◆ *TR naturelles dans les fractions HCl et HNO₃.*

Mobilité des TR :

- ◆ *TR anthropiques sont mobiles (complexes carbonatés ?).*
- ◆ *Immobilisation avec remontée du pH (adsorbées ?).*



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ Cours universitaire
- ◆ Thèse

Introduction

- ◆ Contexte scientifique
- ◆ Méthodologie

Projets de recherche

- ◆ Sol contaminé
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ Hydrothermalisme
- ◆ Ruisseaux
- ◆ Géosphère-biosphère

- ◆ ***Perspectives***

Contacts basalte-sel

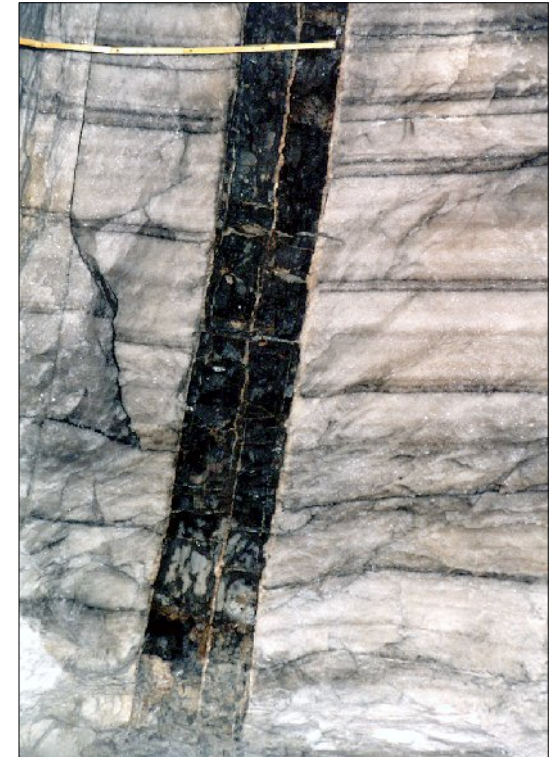
Recherche post-doctorale 1995-1998

Problématique :

- ◆ **Mobilité des TR lors de l'altération de verres basaltiques en milieu salifère.**
- ◆ **Migration des TR dans les sels.**

Particularité :

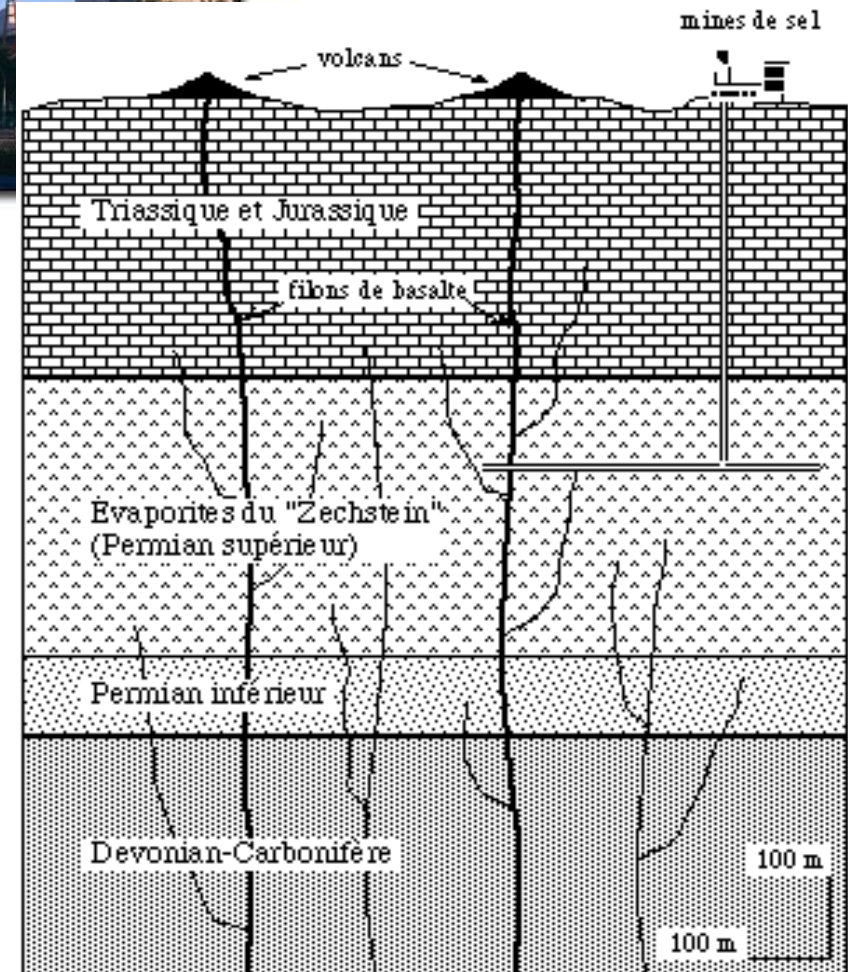
- ◆ **Analogie naturelle pour le stockage de déchets nucléaires dans les gisements de sel (en Allemagne).**



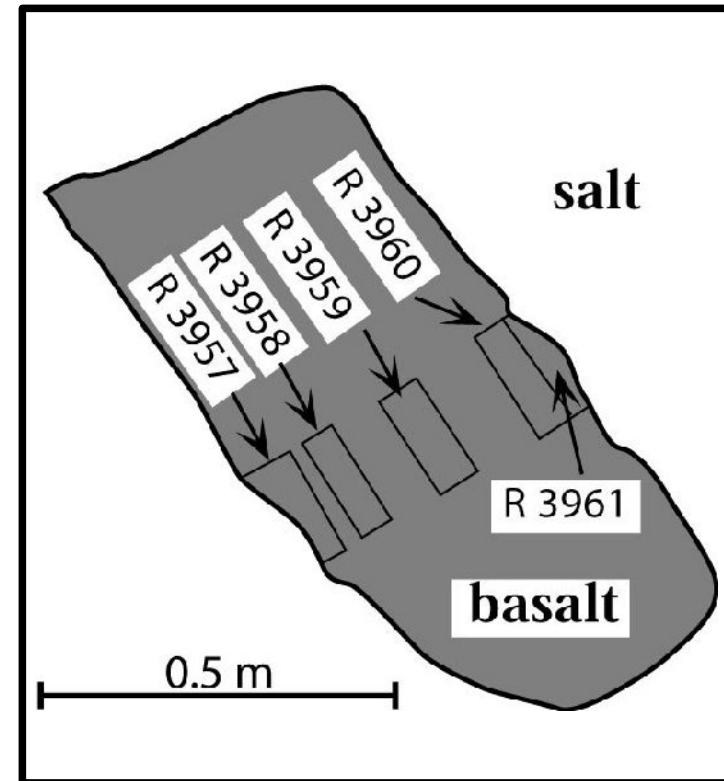
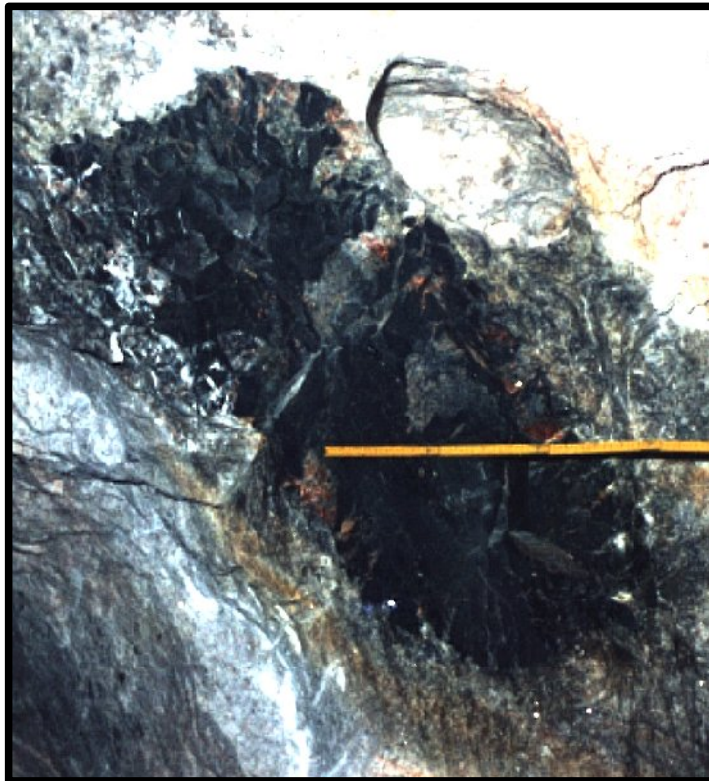
- Collaborations :**
- ◆ P. Stille (CGS Strasbourg)
 - ◆ B. Knipping, K. Mengel (Université de Clausthal, Allemagne)
 - ◆ W. Bernotat (Centre de recherche Karlsruhe, Allemagne)

- Publications :**
- ◆ Steinmann, M. & Stille, P., 1998. C.R. Acad. Sci. Paris, série II a, 327: 173-180.
 - ◆ Steinmann, M., Stille, P., Bernotat, W. & Knipping, B., 1999. Chem. Geol., 153, 259-279.
 - ◆ Steinmann, M., Stille, P., Mengel, K. & Kiefel, B., 2001. Applied Geochem. 16, 351-361.
 - ◆ Steinmann, M. & Stille, P., 2004. Geol. Soc. London Spec. Publ. 236, 135-141.

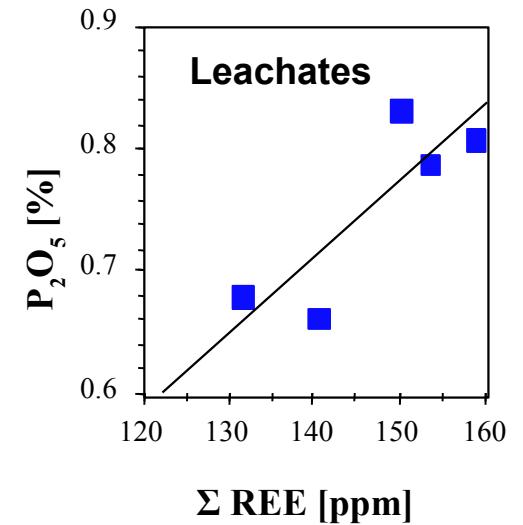
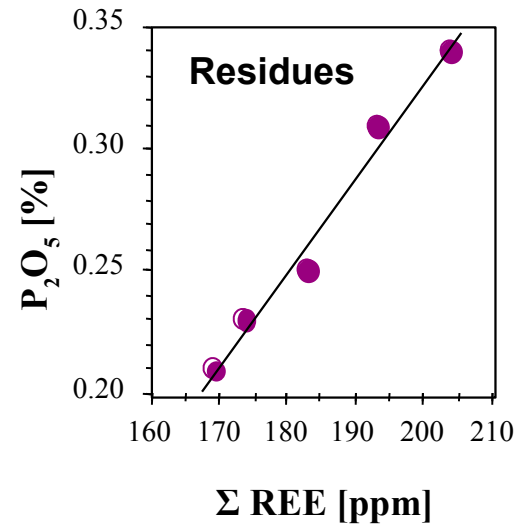
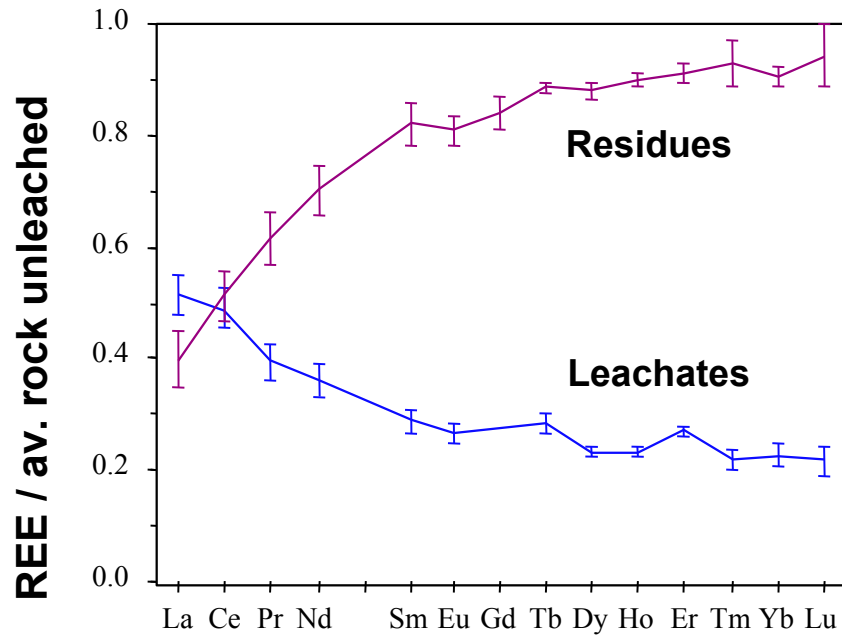
Localisation et contexte géologique



La mobilité des TR lors de la corrosion du basalte

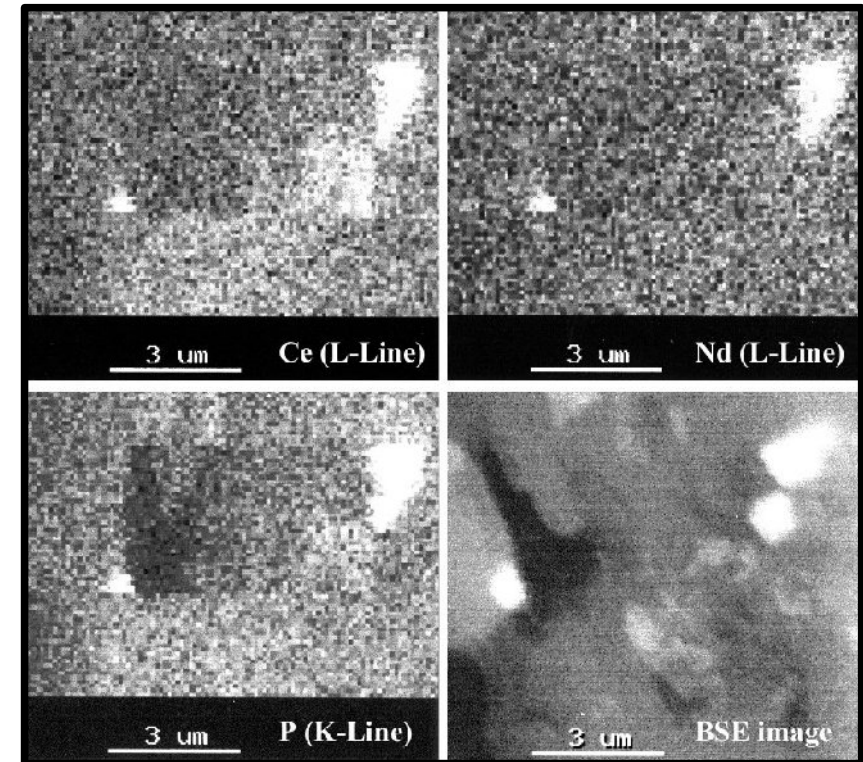
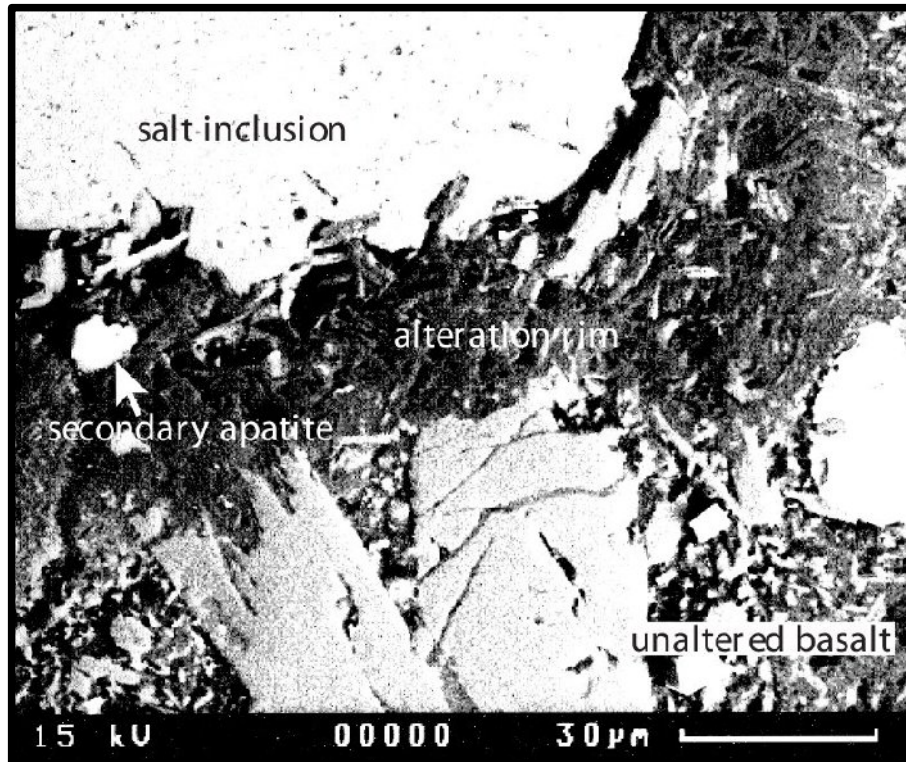


Spéciation des TR dans les leachates et résidues



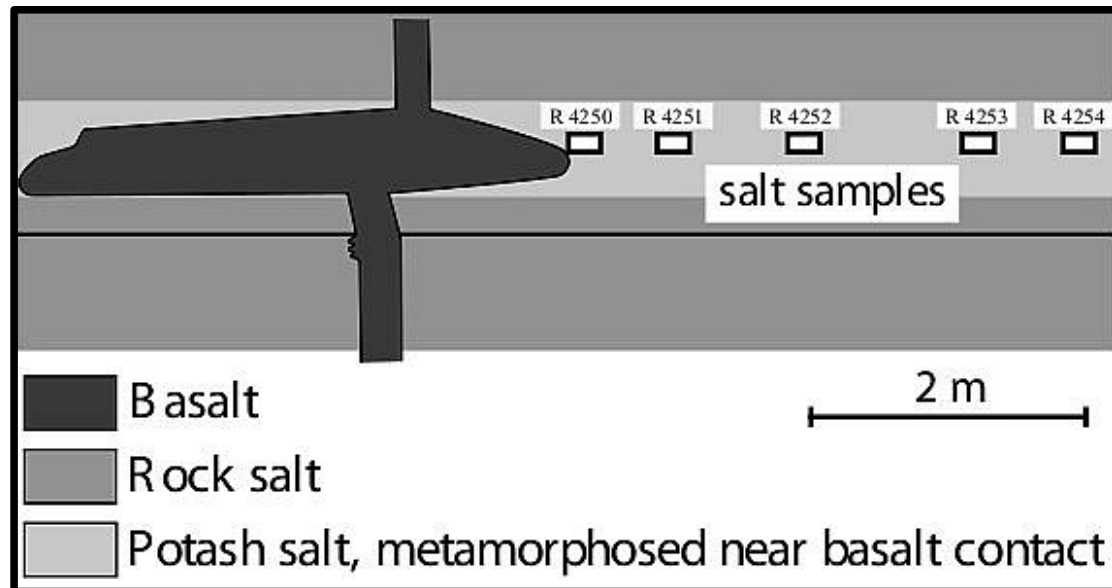
Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$

Les TR dans les apatites secondaires

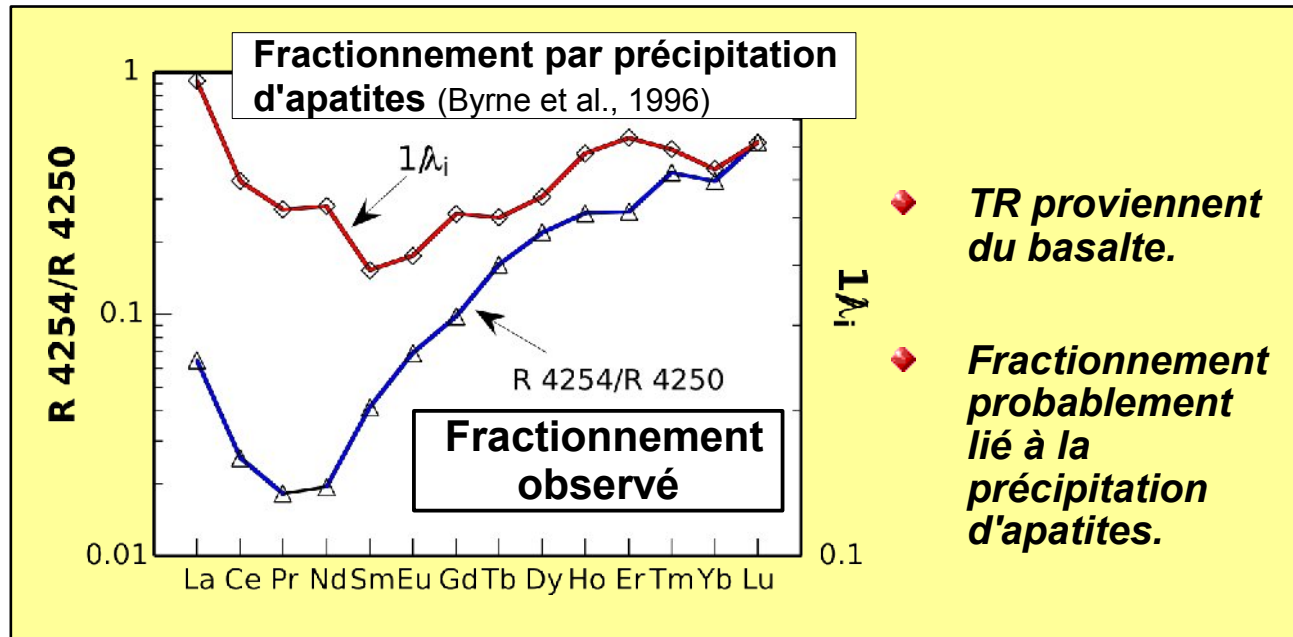
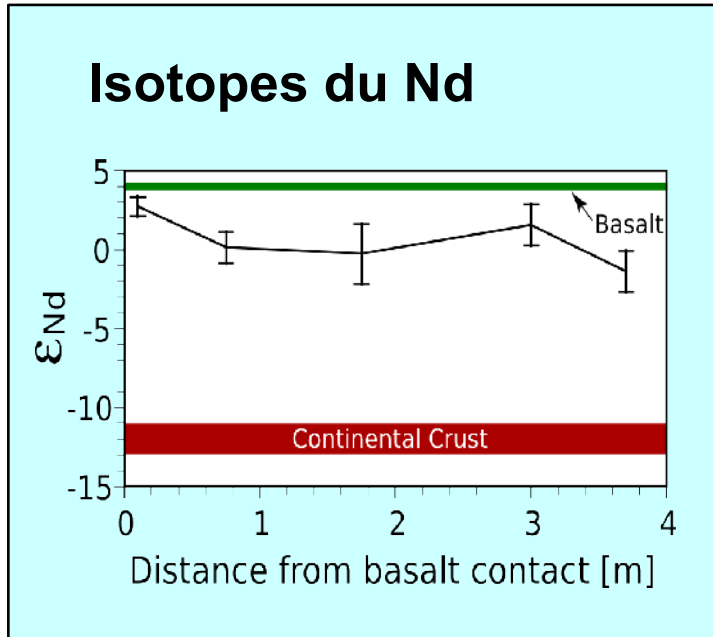
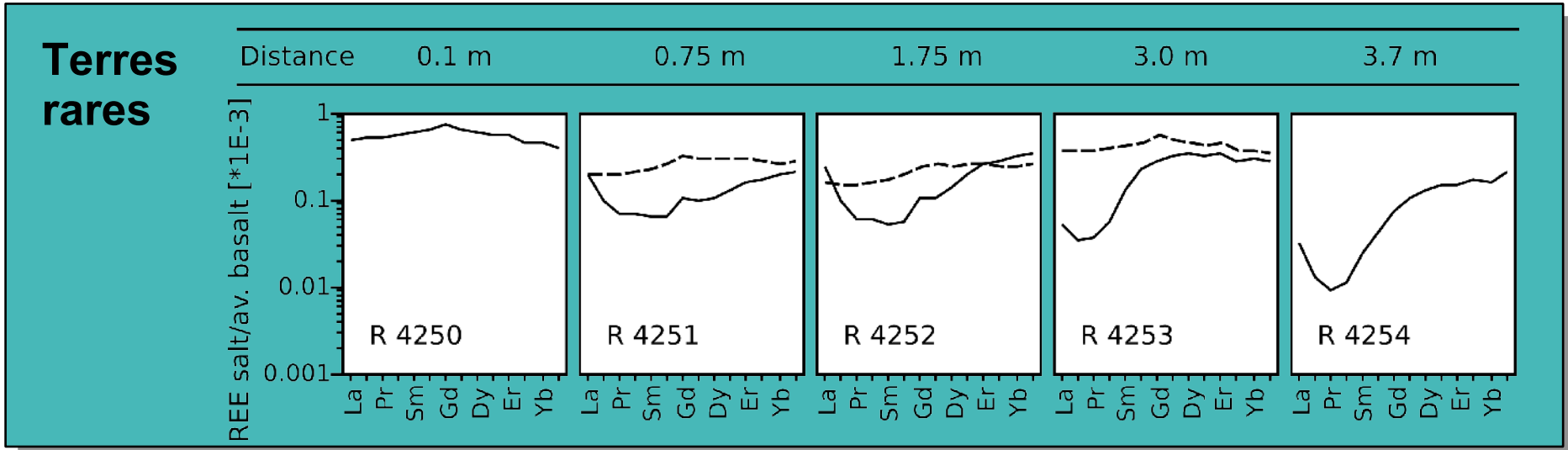


- ◆ **Résidus : TR primaires des apatites primaires.**
- ◆ **Leachates : TR remobilisées dans apatites secondaires.**
- ◆ **TR mobilisées et fractionnées lors de la corrosion du basalte.**

La migration des terres rares dans les sels



La migration des terres rares dans les sels



Conclusions projet « contacts basalte-sel »

Mobilité des TR dans le basalte :

- ◆ **Mobilité et fractionnement des TR contrôlés par dissolution d'apatite primaire et précipitation d'apatite secondaire.**

Mobilité des TR dans le sel :

- ◆ **Migration et important fractionnement des TR dans le sel.**
- ◆ **Fractionnement probablement par précipitation d'apatite.**

Renseignements pour le stockage de déchets radioactifs dans les gisements de sel :

- ◆ **Mobilité des TR >> mobilité des actinides.**
- ◆ **Additif d'apatite dans le remplissage de bentonite autour des colis de déchets.**



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ Cours universitaire
- ◆ Thèse

Introduction

- ◆ Contexte scientifique
- ◆ Méthodologie

Projets de recherche

- ◆ Sol contaminé
- ◆ Contacts basalte-sel
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ Ruisseaux
- ◆ Géosphère-biosphère

- ◆ *Perspectives*

Les TR et les isotopes Sr-Nd en contexte hydrothermale de basse température

Recherche MdC Besançon, depuis 2003

Problématique :

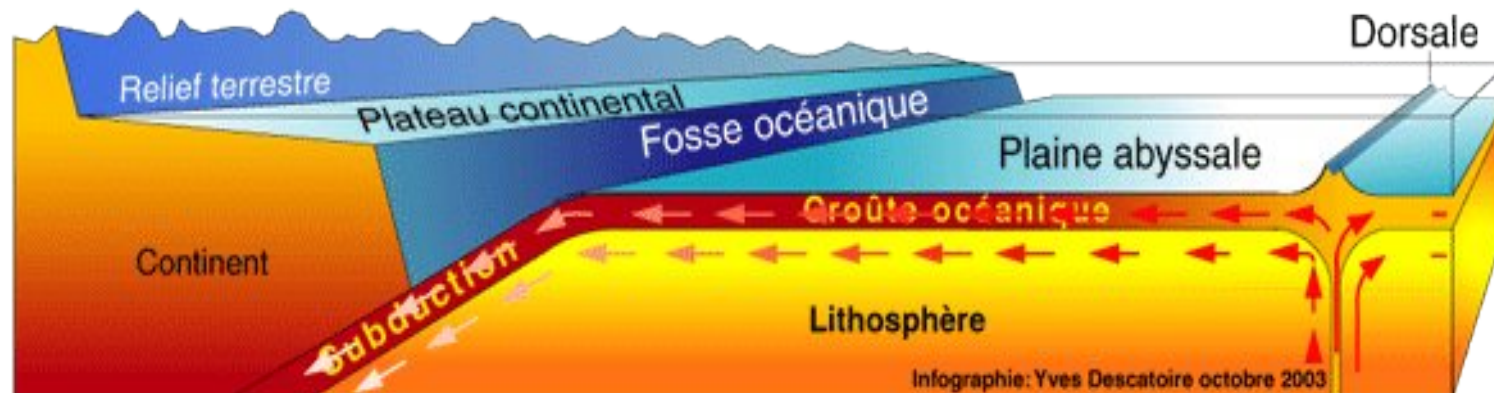
- ◆ **Traçage de l'activité hydrothermale de basse température avec les TR et les isotopes Sr-Nd.**

Collaborations :

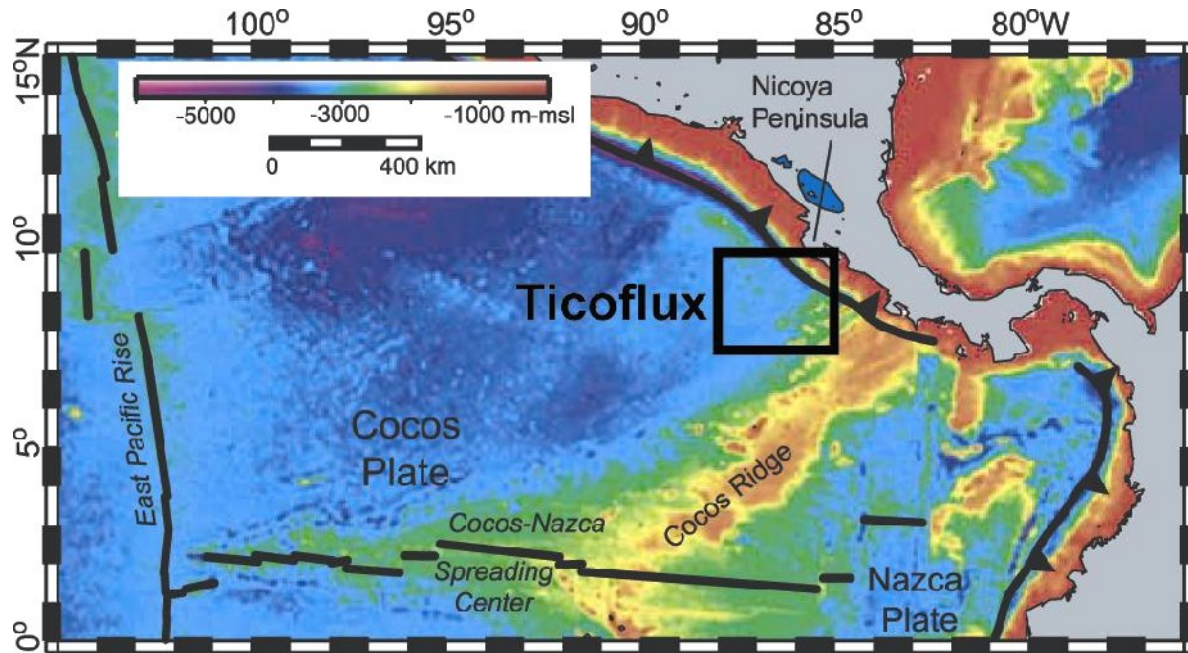
- ◆ M. Buatier (Besançon)
- ◆ S. Bodeï (**DEA 2003, thèse 2007**)

Publications :

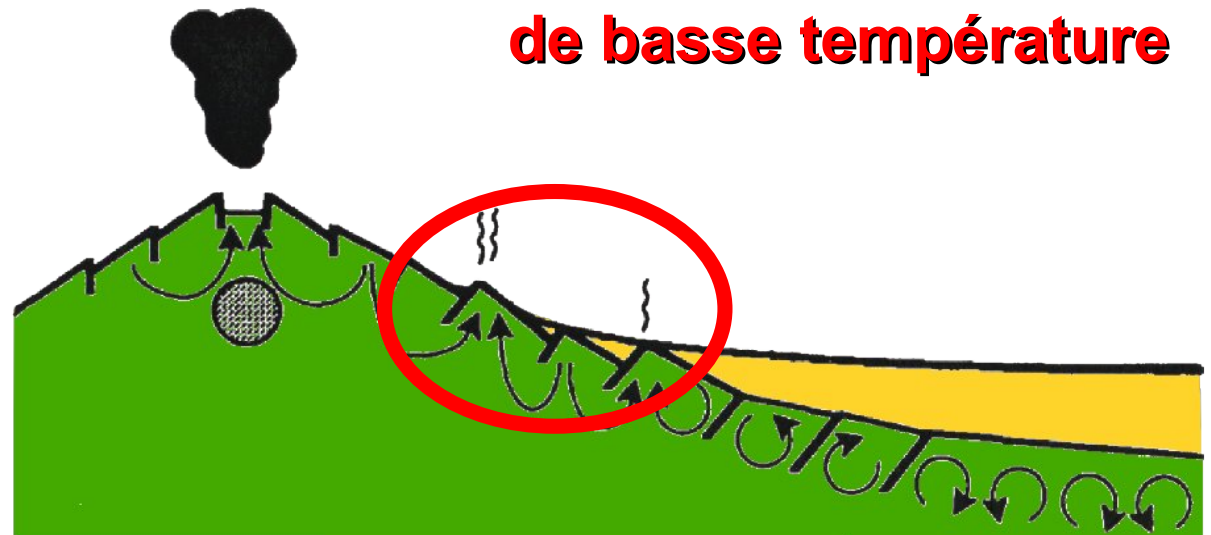
- ◆ Bodeï, S., Buatier, M., Steinmann, M., Adatte, T. & Wheat, C., 2008. *Marine Geology* 250, 128-141.
- ◆ Bodeï, S., Steinmann, M., Buatier, M. *Chem. Geol.* en préparation.



L'aire d'étude Ticoflux

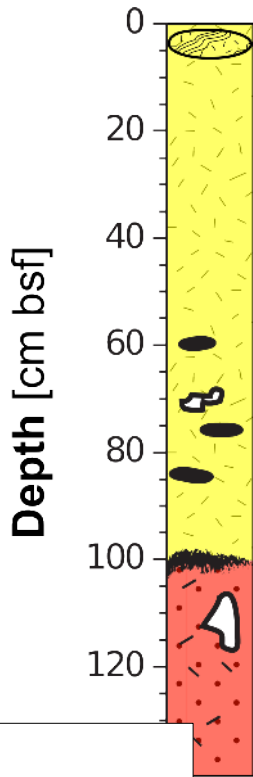


Flancs de dorsales :
Hydrothermalisme
de basse température

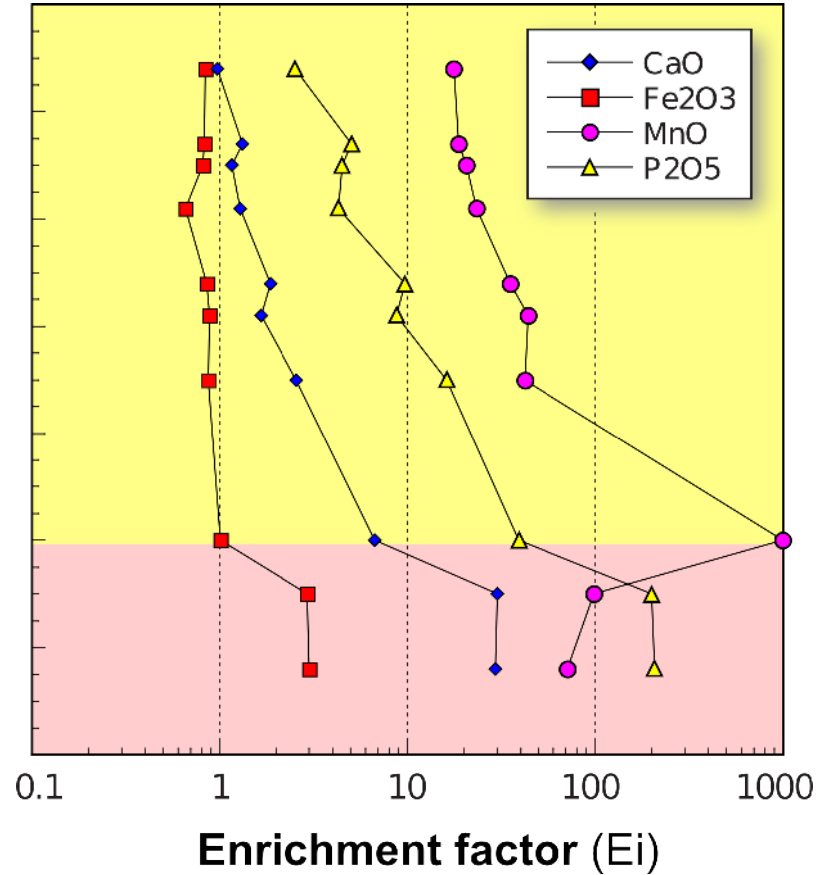
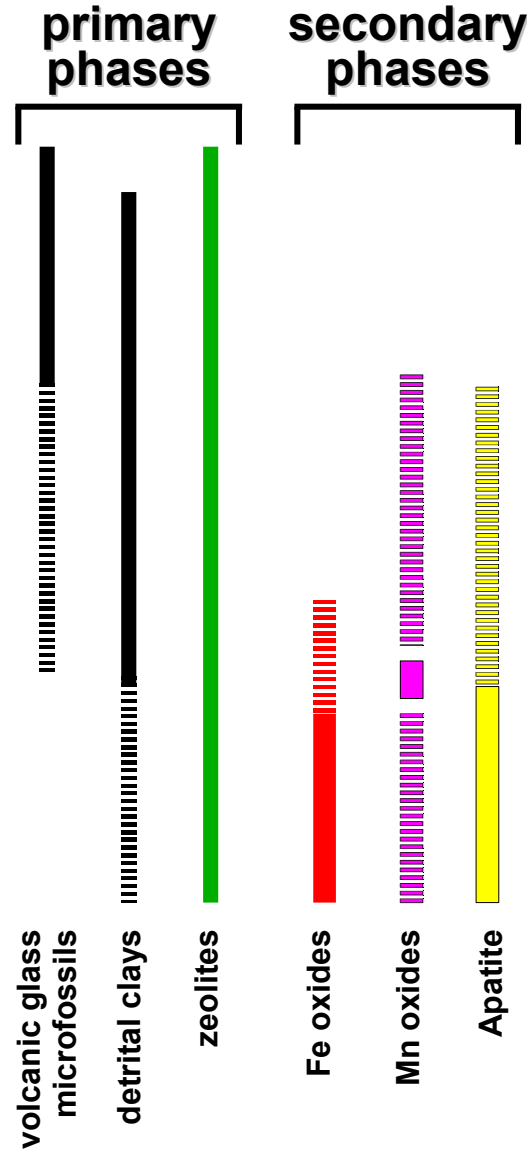


Minéralogie et chimie des éléments majeurs

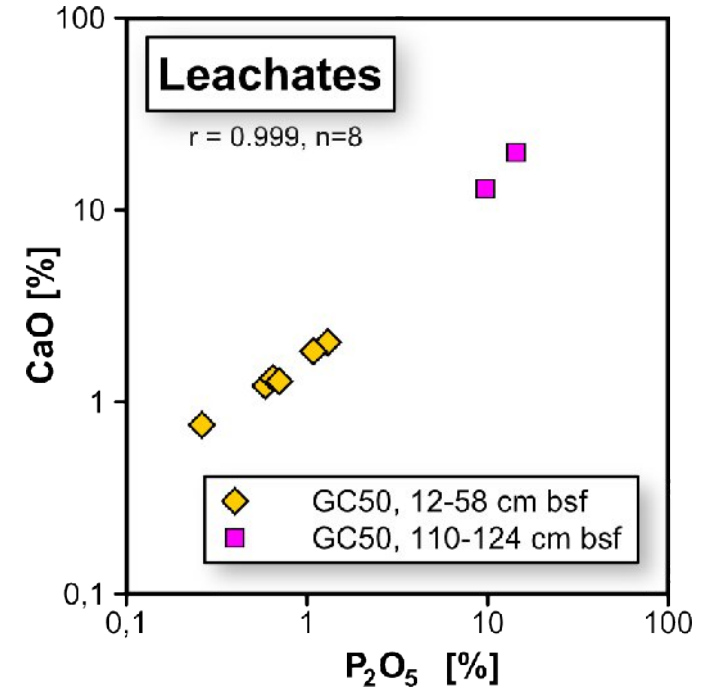
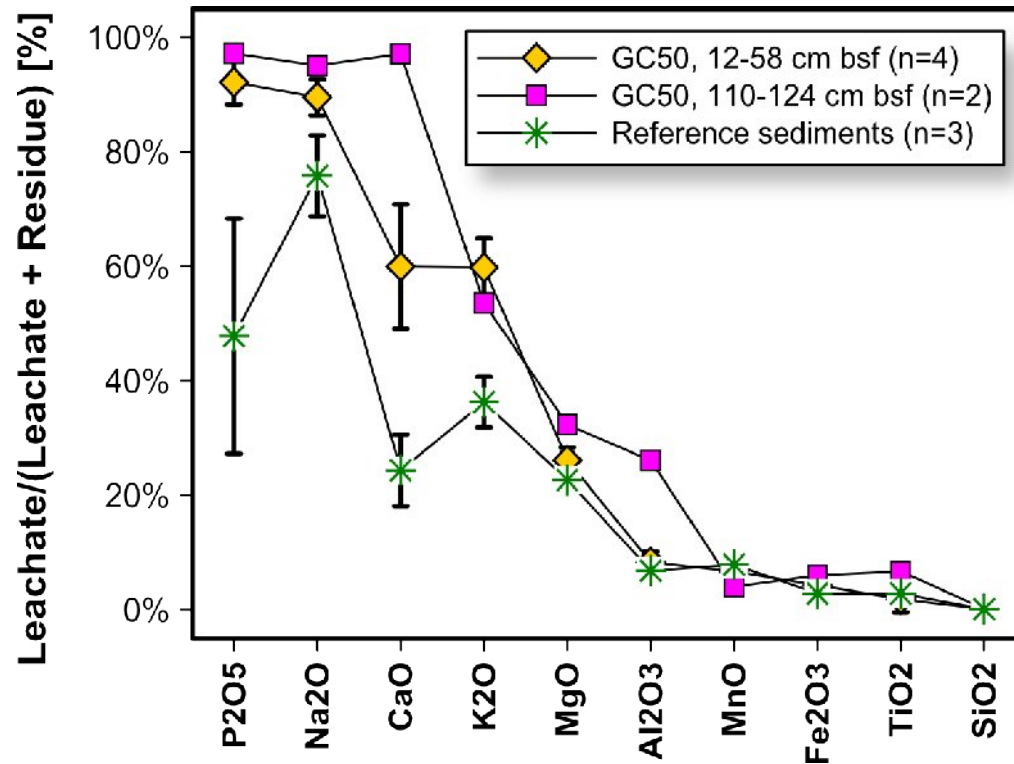
Carotte 50GC



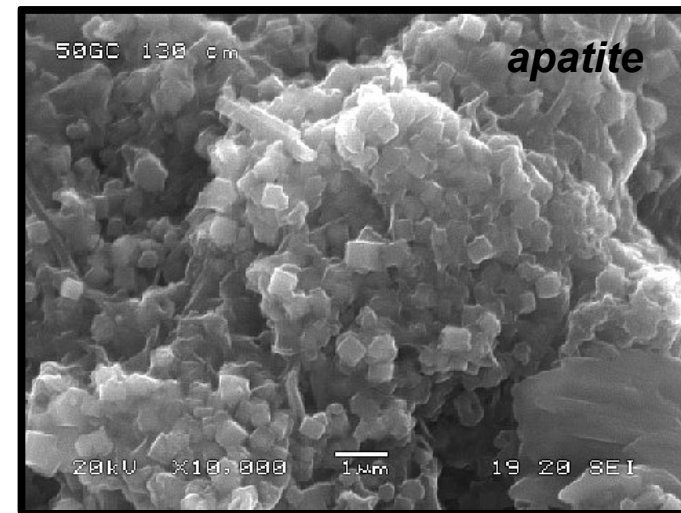
- Fe/Mn nodule
- zeolites and clay minerals
- phosphate-rich sediment
- non indurated Mn oxide layer
- Mn oxide rich sediment
- basalt fragments



Caractérisation des leachates à l'HCl 1N

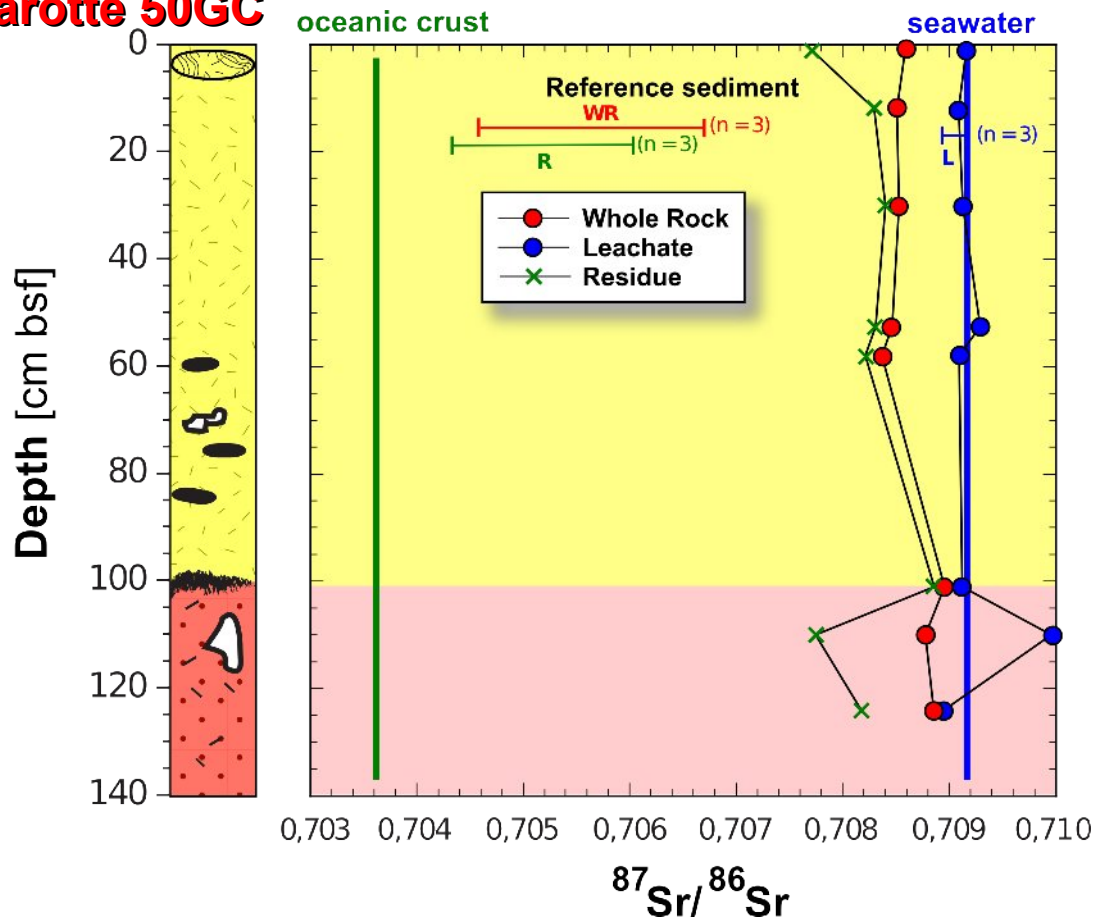


◆ **Leaching a surtout dissous de l'apatite.**



$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Carotte 50GC

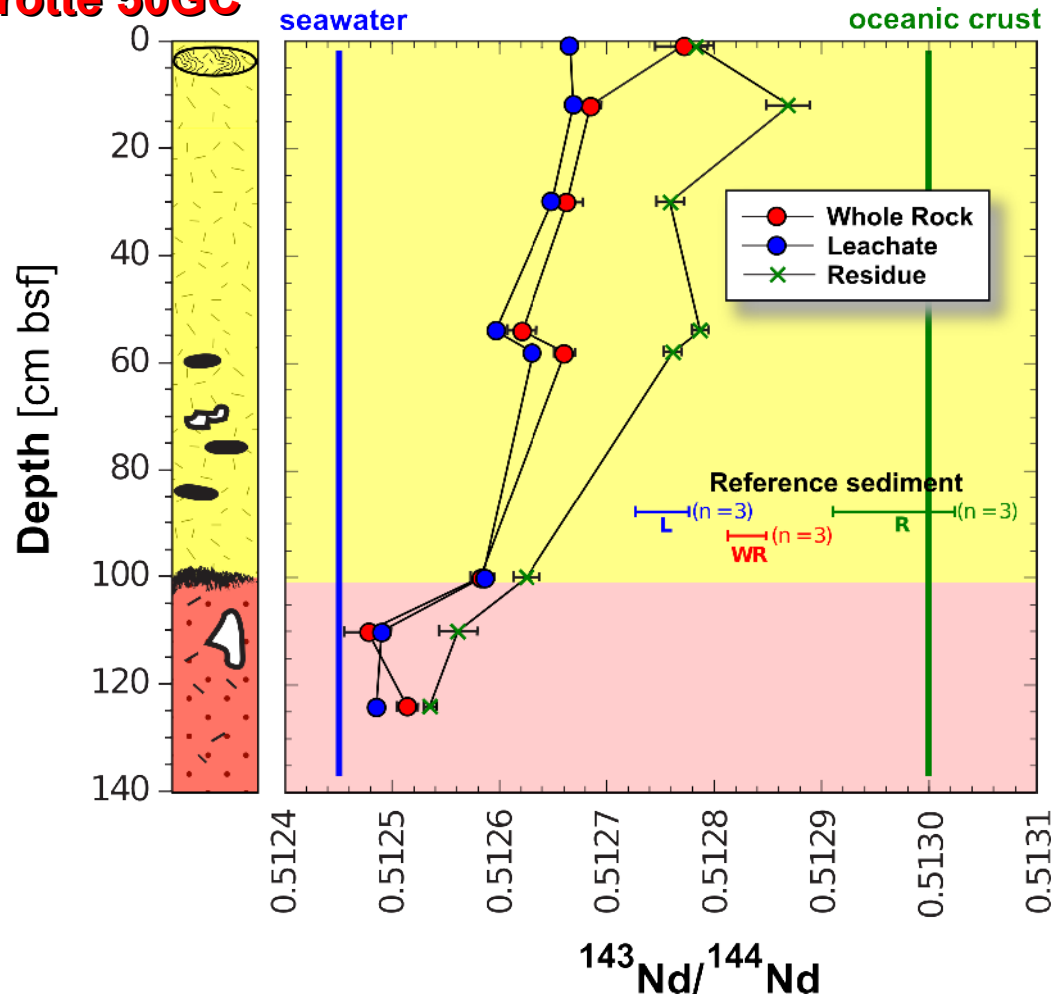


**Sédiment de référence =
sédiment échantillonné à
proximité
sur un site exempt d'activité
hydrothermale**

- ◆ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de GC 50 différent des sédiments de référence.
- ◆ Pas d'évolution avec la profondeur.

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et spéciation des TR

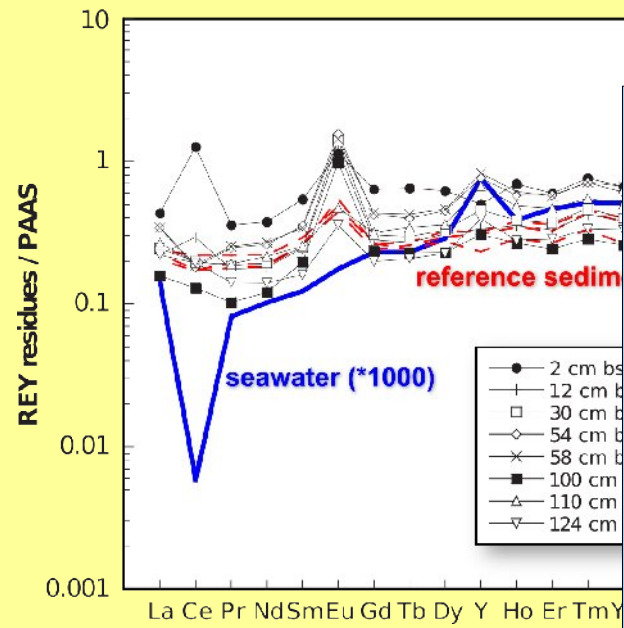
Carotte 50GC



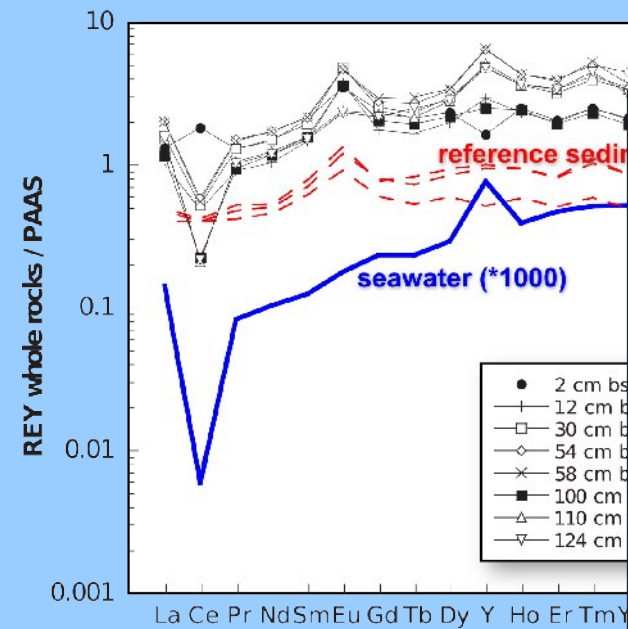
♦ $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ évolue avec la profondeur. Valeurs proche de l'eau de mer à la base de la carotte.

Spectres de TR

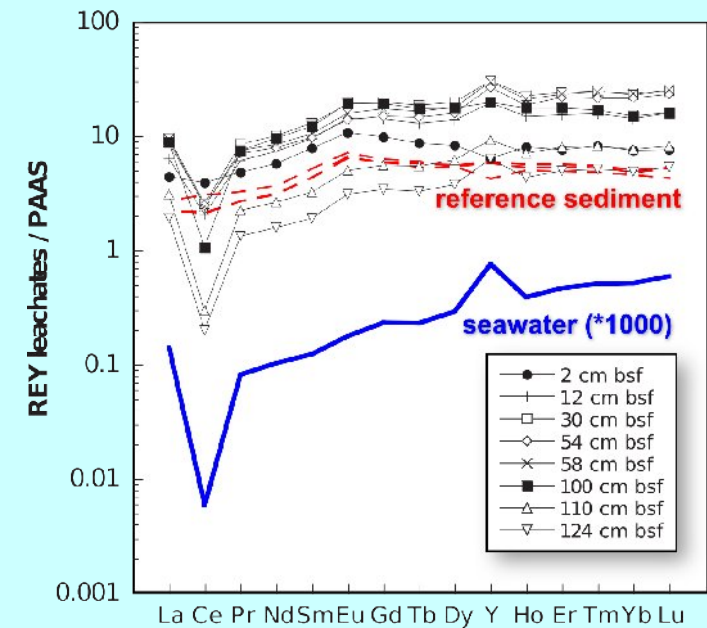
Residues



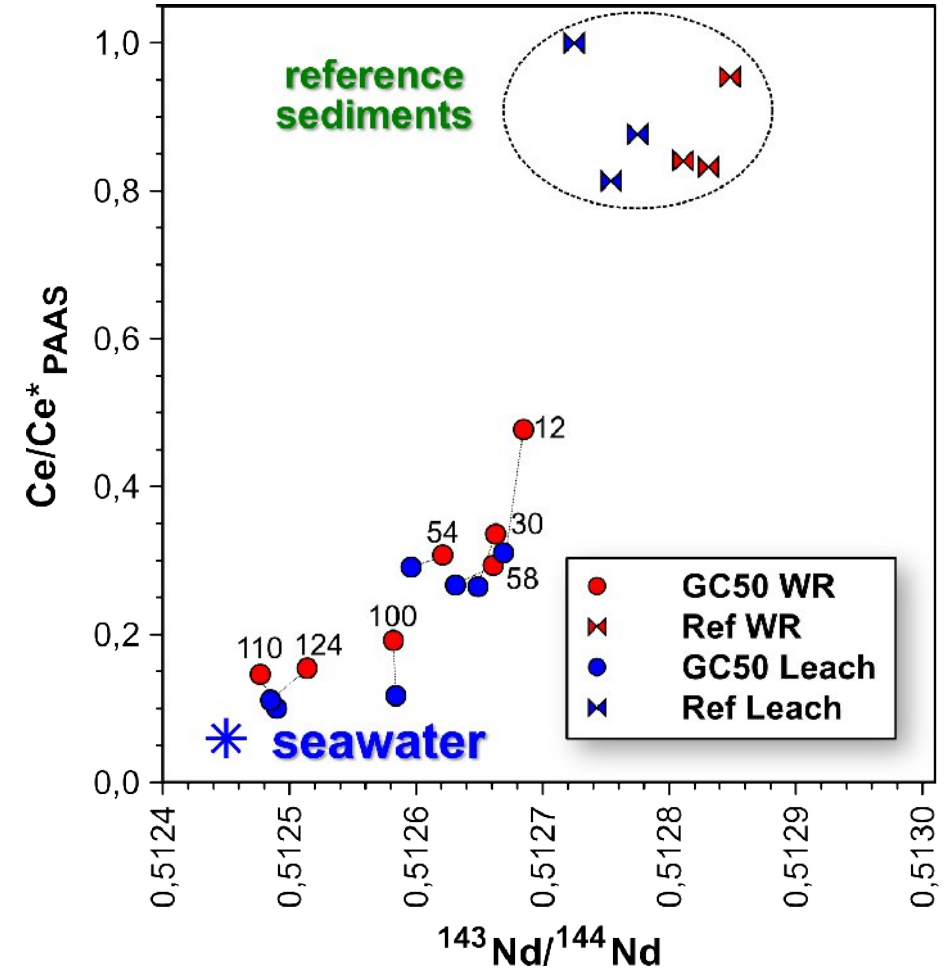
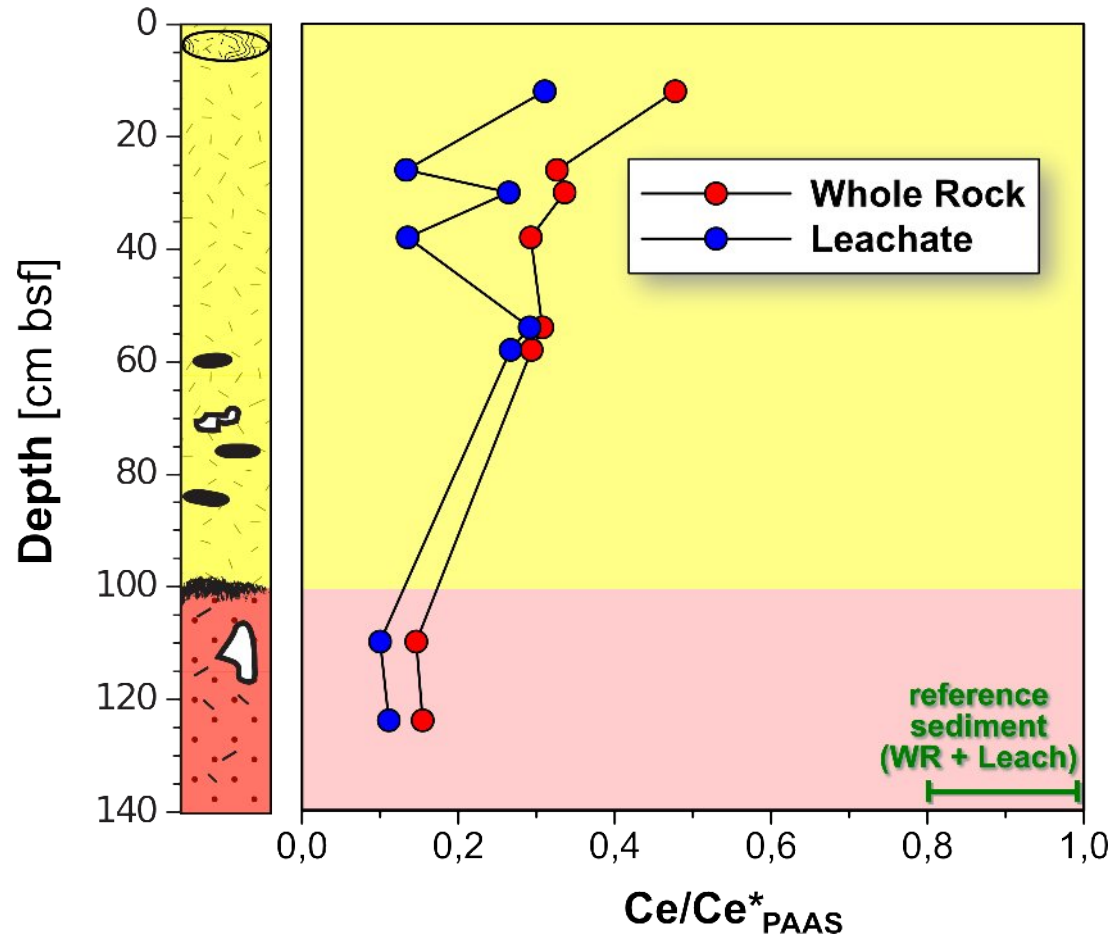
Roche totale



Leachates

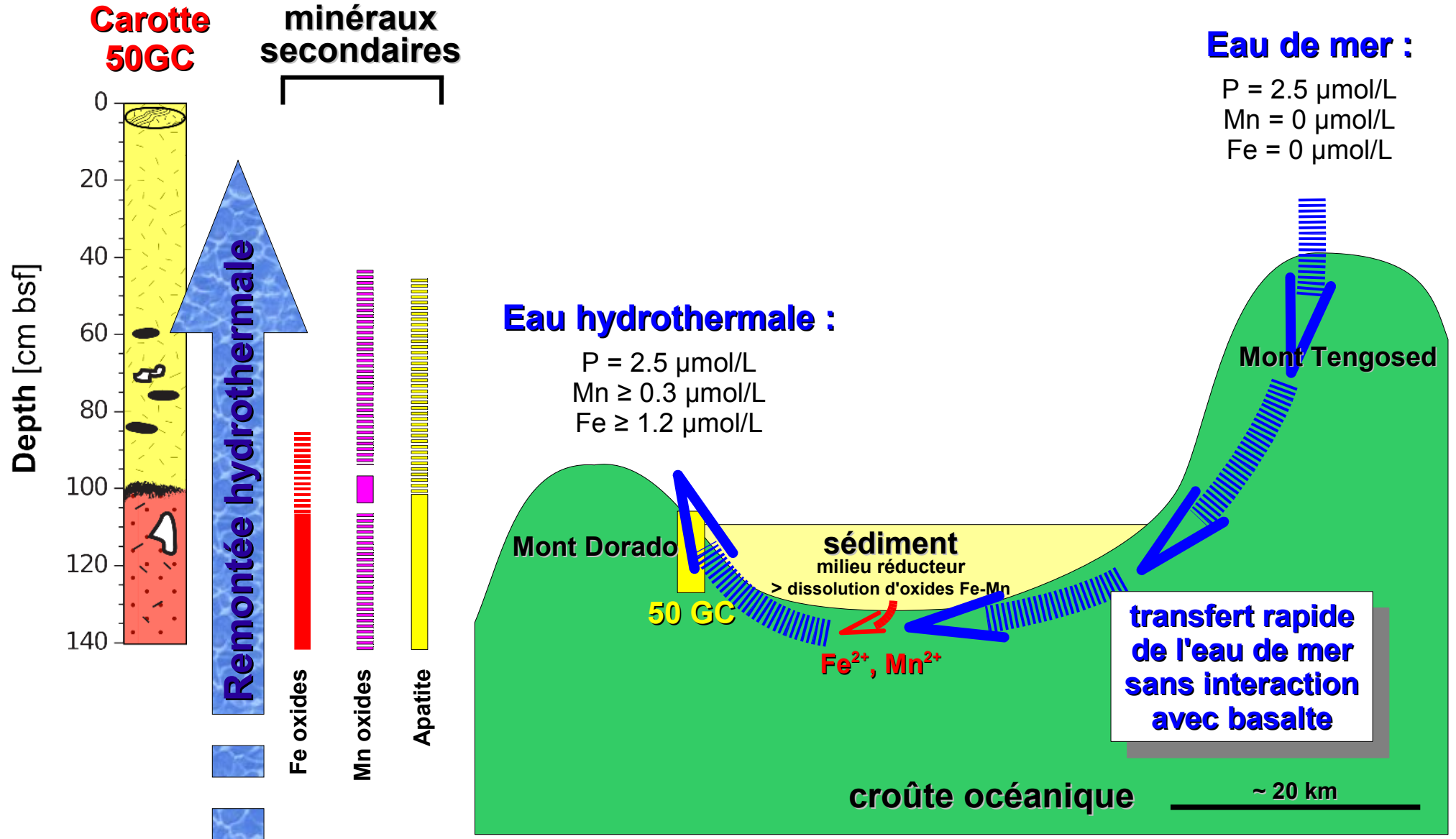


Anomalie du Ce



◆ *L'anomalie négative en Ce retrace, comme le ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, l'interaction avec l'eau de mer.*

Conclusions projet « hydrothermalisme »





Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ Cours universitaire
- ◆ Thèse

Introduction

- ◆ Contexte scientifique
- ◆ Méthodologie

Projets de recherche

- ◆ Sol contaminé
- ◆ Contacts basalte-sel
- ◆ Hydrothermalisme
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ Géosphère-biosphère

- ◆ ***Perspectives***

Transport et fractionnement des TR dans les ruisseaux du Massif Central

Recherche MdC Besançon, depuis 2003

Problématique :

- ◆ **Identification des processus, qui fractionnent les spectres de TR dans les ruisseaux.**
- ◆ **Étude détaillée proche de la source et en fonction de la distance de transport.**

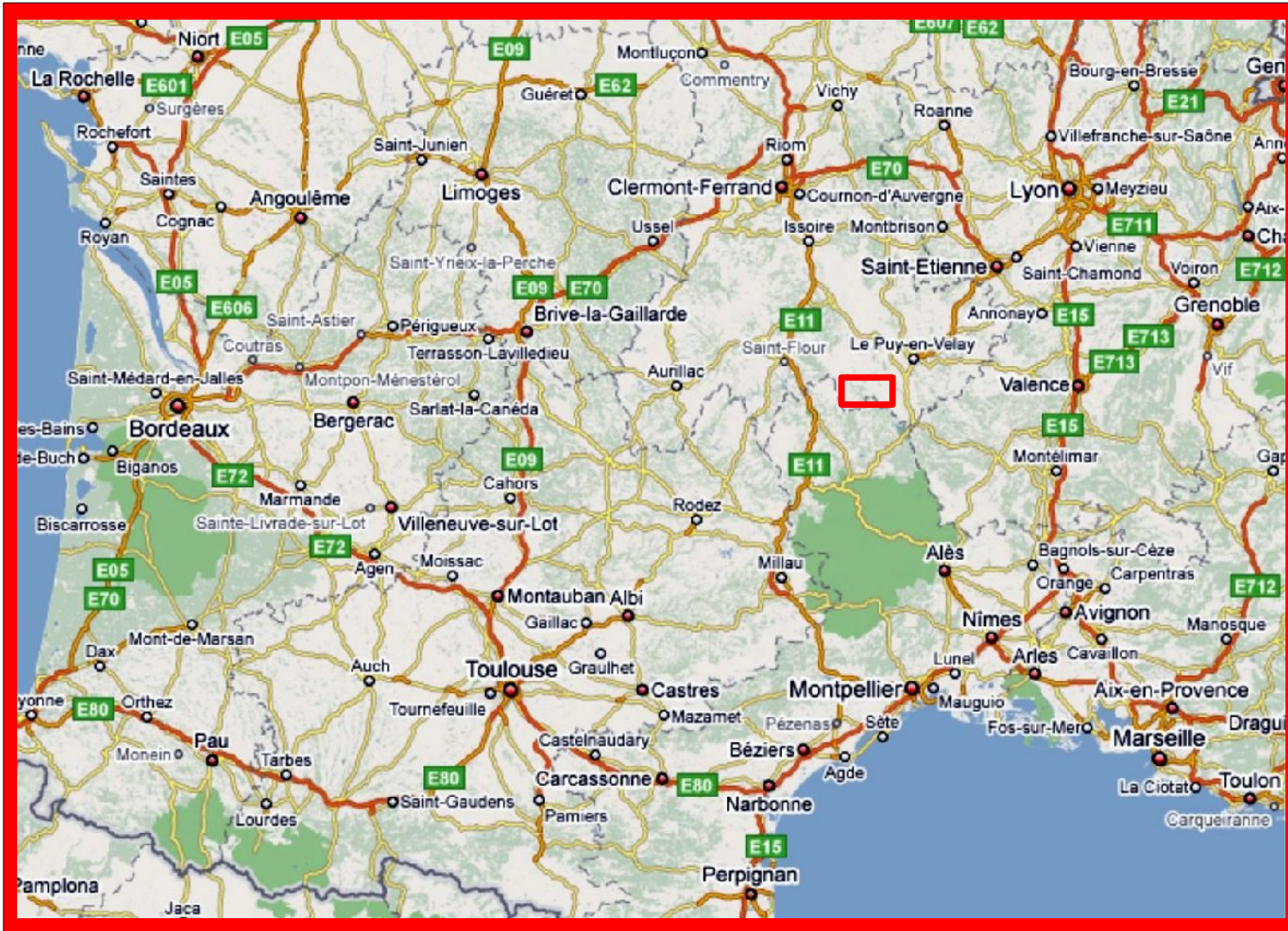
Collaborations :

- ◆ *P. Stille (CGS Strasbourg)*
- ◆ *A.V. Walter (Besançon)*
- ◆ *S. Bontemps (**Master2, 2006**)*

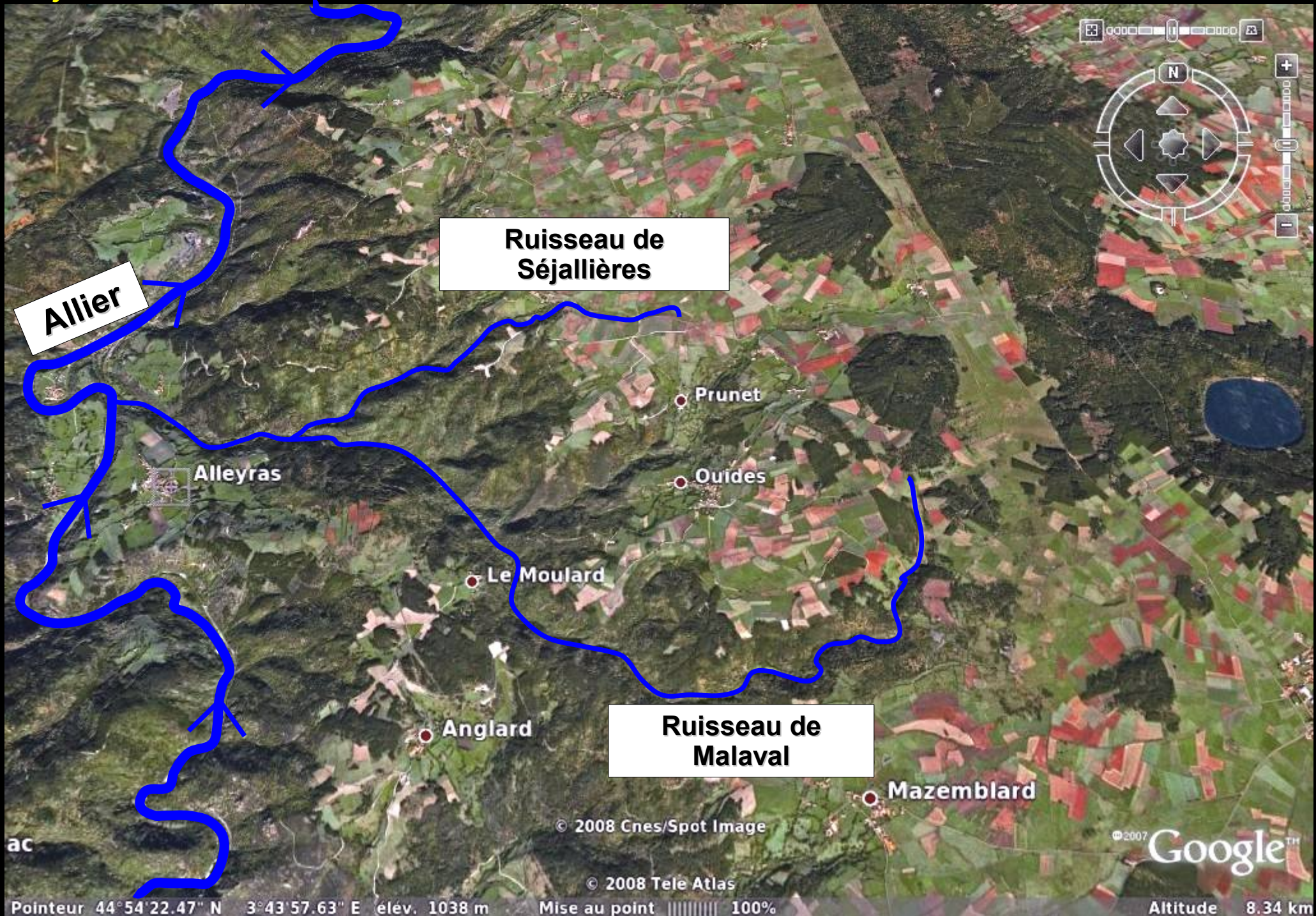
Publication :

- ◆ *Steinmann, M. et Stille, P. 2008. Chem. Geol., 254, 1-18.*

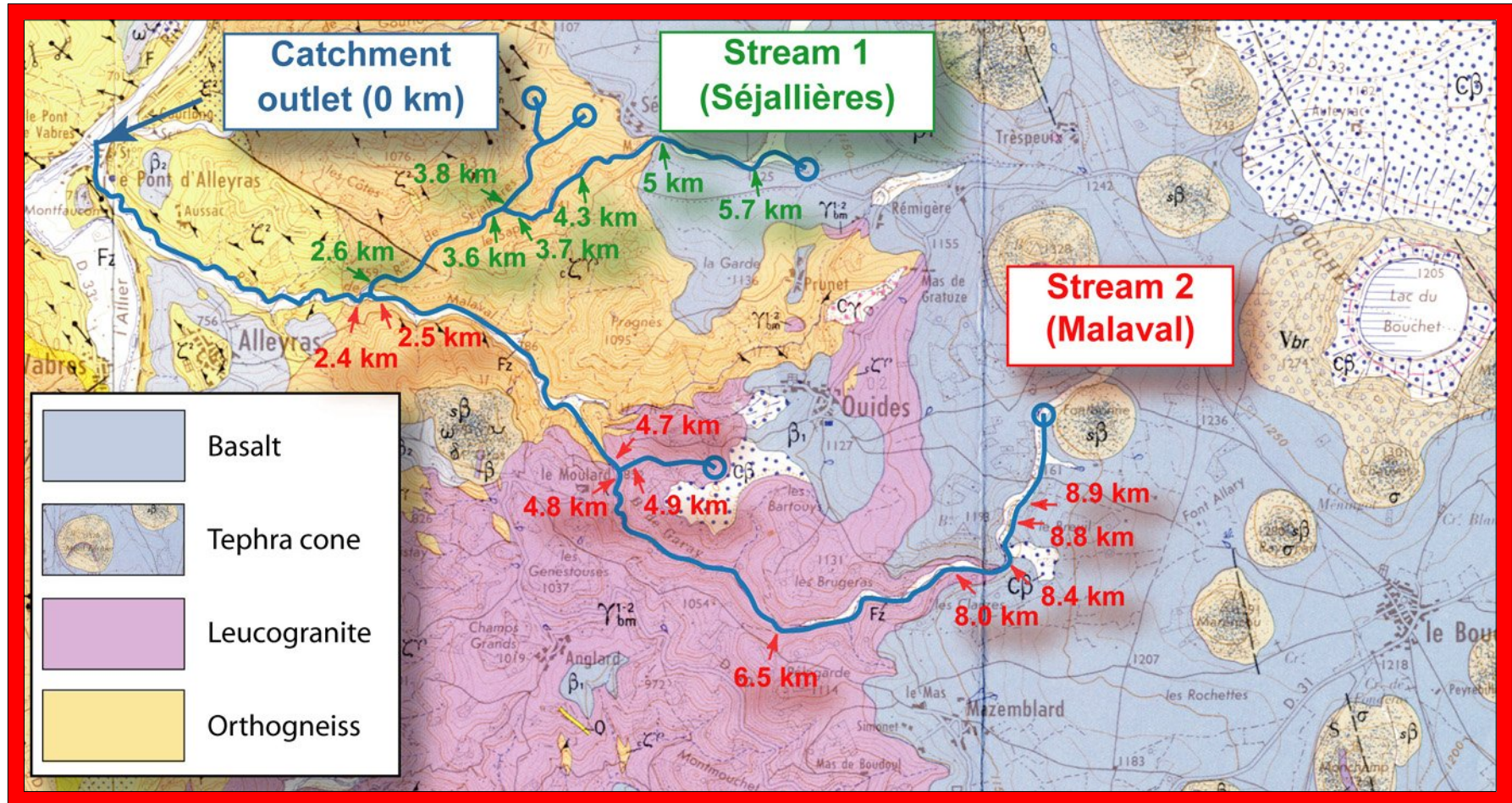
Site d'étude : Haute vallée de l'Allier (43)



Projets de recherche : ruisseaux



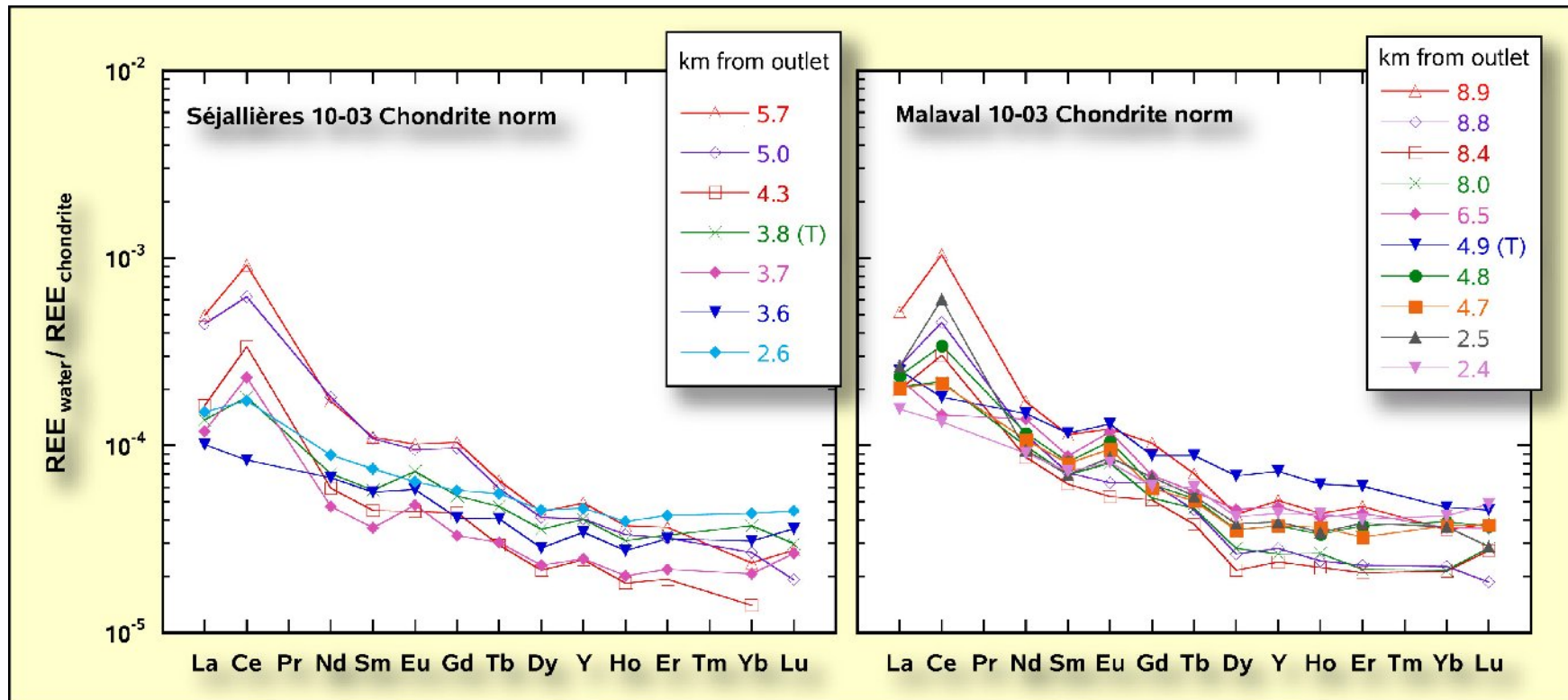
Contexte géologique et échantillonnage



Spectres de TR de l'eau des ruisseaux

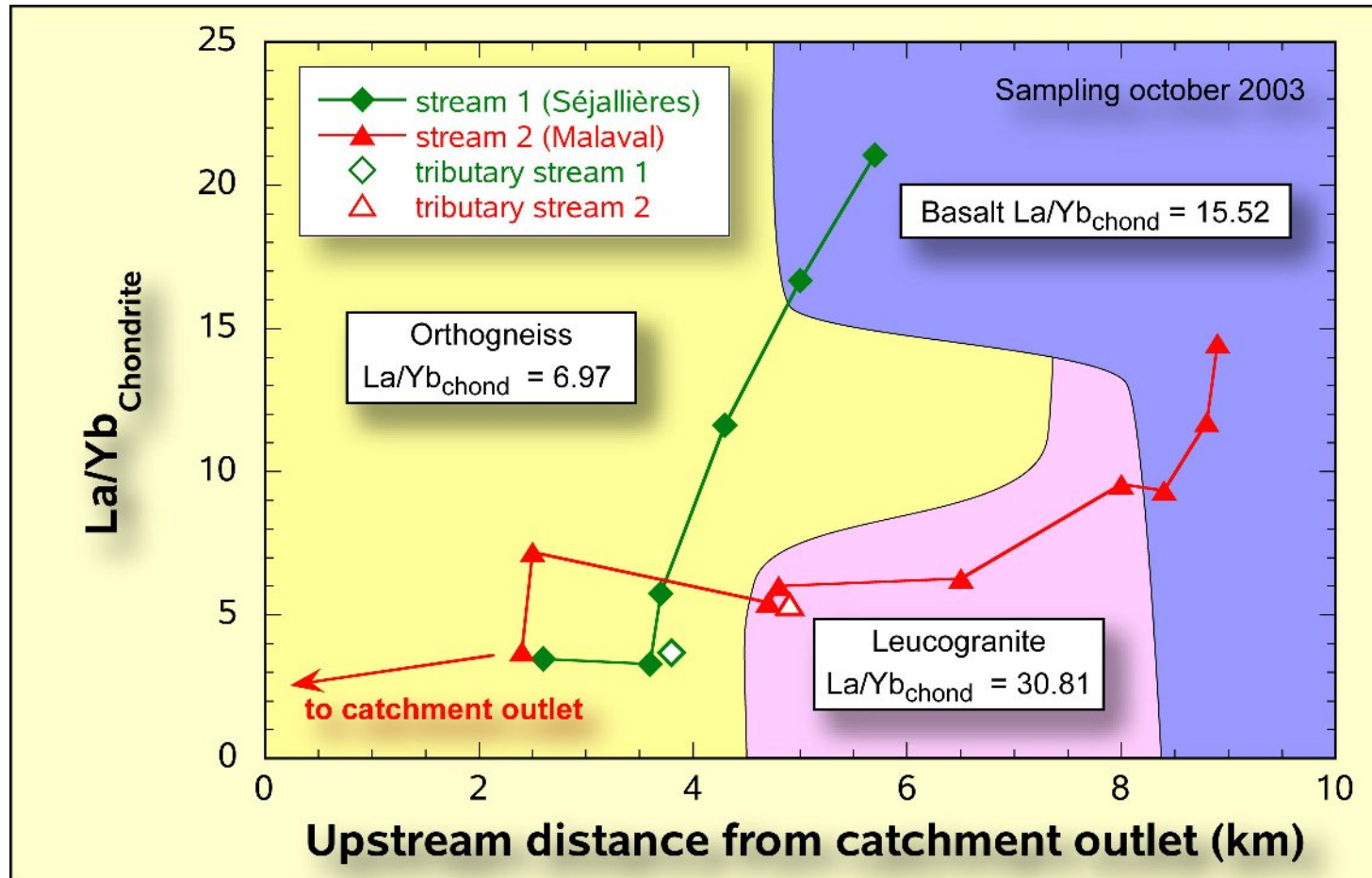
Séjallières (10-03)

Malaval (10-03)



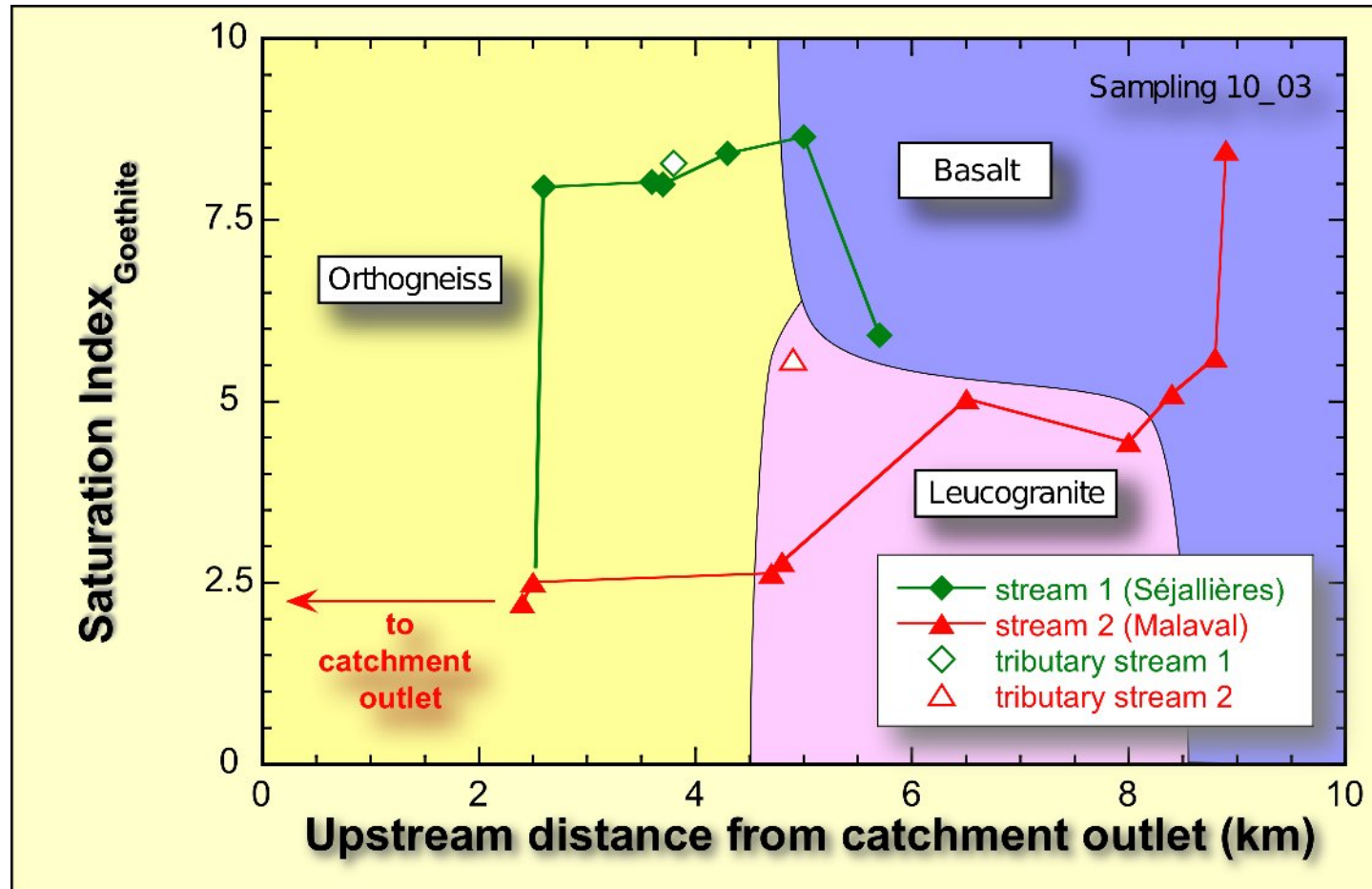
◆ *L'anomalie en Ce et le rapport La/Yb (pente des spectres) diminuent vers l'aval.*

Le rapport La/Yb dans l'eau des ruisseaux



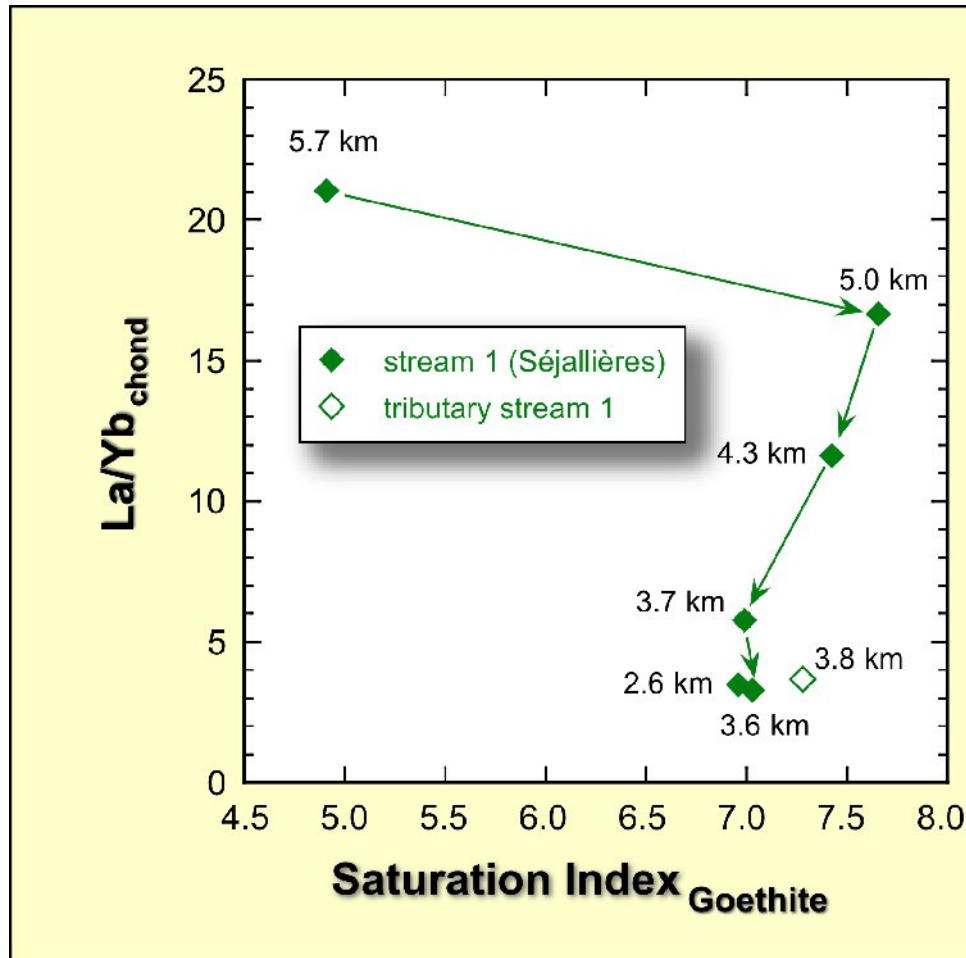
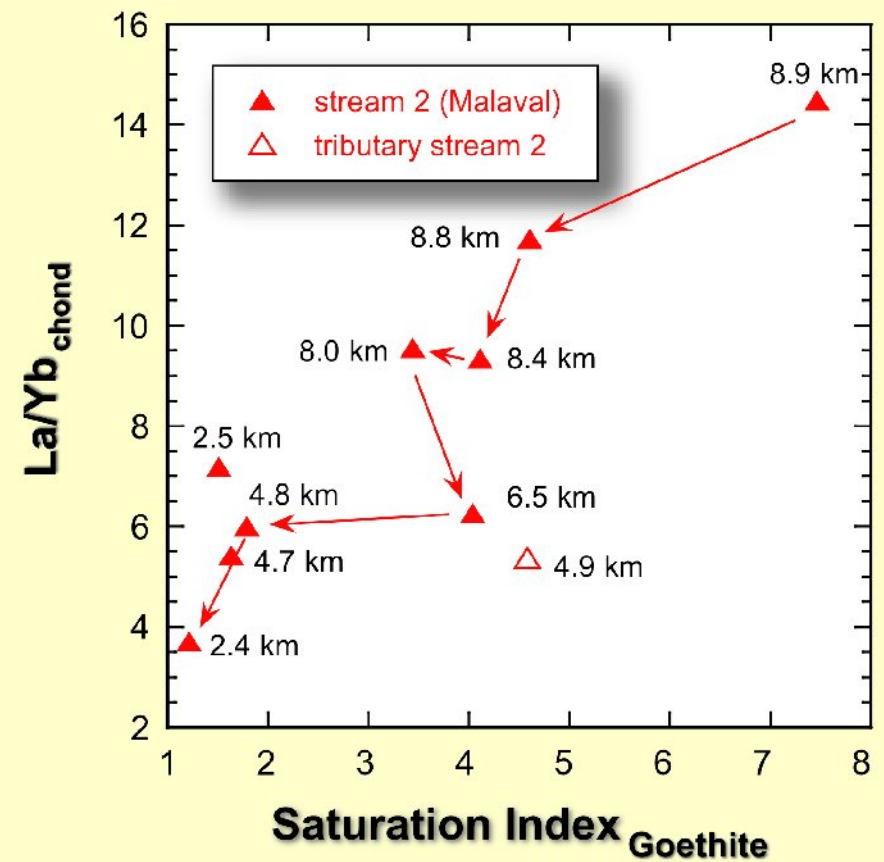
◆ *Le rapport La/Yb évolue indépendamment des changements lithologiques.*

Indice de saturation (SI) de la goethite



◆ Le SI de la goethite $[\text{FeO}(\text{OH})]$ montre une évolution similaire à celle du rapport La/Yb.

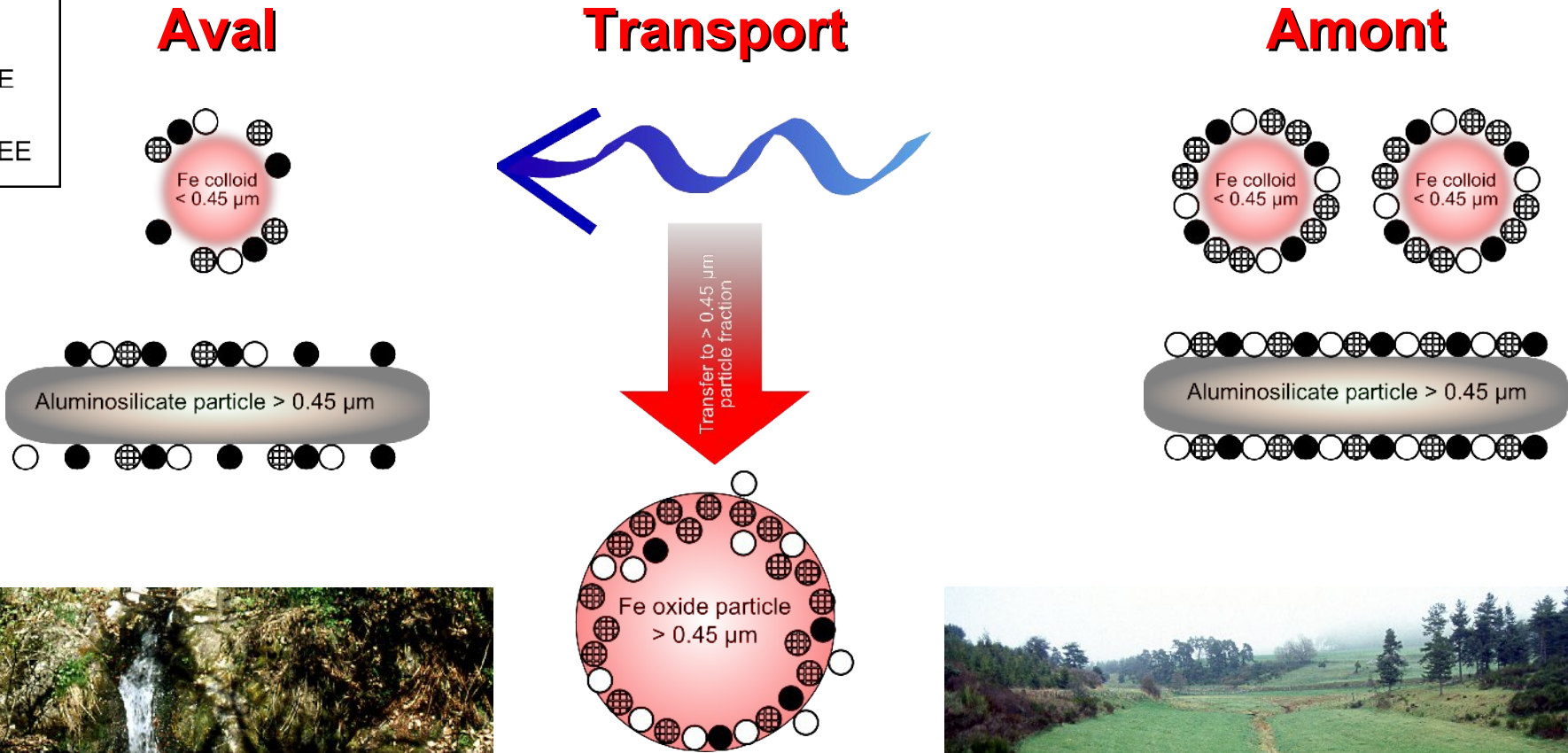
La/Yb vs SI goethite

ruisseau de Séjallières
(10-03)ruisseau de Malaval
(10-03)

Modèle de processus de fractionnement des TR

Legend

- Light REE
- ◐ Cérium
- Heavy REE



♦ **Floculation de particules d'oxydes Fe : extraction des TR légères et du Ce.**



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ **Cursus universitaire**
- ◆ **Thèse**

Introduction

- ◆ **Contexte scientifique**
- ◆ **Méthodologie**

Projets de recherche

- ◆ **Sol contaminé**
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ **Géosphère-biosphère**

- ◆ ***Perspectives***

Les transferts des TR à l'interface géosphère-biosphère

Recherche MdC Besançon, depuis 2005

Problématique :

- ◆ **Rôle de la végétation dans les cycles biogéochimiques de TR à l'échelle du bassin versant.**
- ◆ **Processus de transfert des TR à l'interface géosphère - biosphère.**
- ◆ **Effet des TR sur la physiologie des végétaux.**

Particularité :

*Projet pluridisciplinaire :
géochimie, pédologie,
biologie*

Collaborations :

- ◆ P.M. Badot (Besançon)
- ◆ E. Lucot (Besançon)
- ◆ M.C. Pierret (CGS Strasbourg)
- ◆ P. Stille (CGS Strasbourg)
- ◆ L. Brioschi (**Master2, 2007;**
thèse depuis sept. 2007)

Publications :

- ◆ Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M.C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G; Aubert, D., 2006. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(13): 3217-3230.
- ◆ Stille, P.; Pierret, M.C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L. Viville, L., Morvan. *G. Chem. Geol.* accepté.

Utilisation des TR dans l'industrie et en médecine

◆ Capacités magnétiques spécifiques :

- x Aimants (moteurs électriques, générateurs)
- x Supraconducteurs, batteries NiMH
- x Agent de contraste pour les IRM



◆ Capacités optiques spécifiques (fluorescence) :

- x Ampoules de basse consommation, LED
- x Écrans CRT et LCD
- x Lasers, fibres optiques
- x Colorants



◆ Divers :

- x Abrasifs dans l'industrie optique (CeO_2), briquets
- x Pots catalytiques
- x Traitement d'insuffisances rénales ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$, Fosrenol)



Utilisation des TR dans l'agriculture

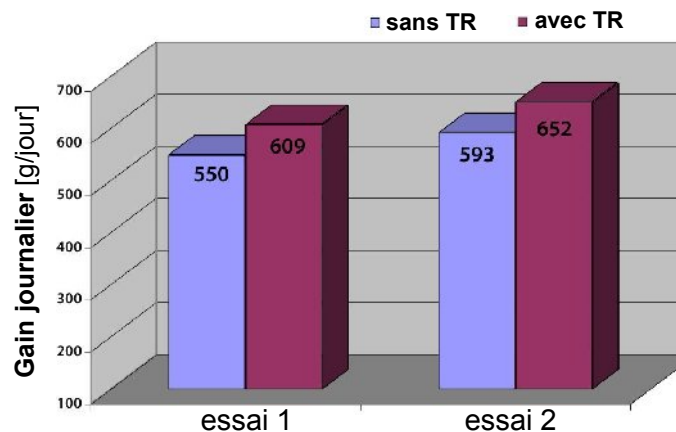
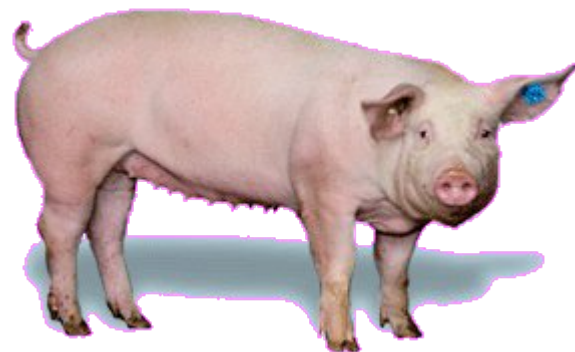
◆ Engrais enrichies en TR

- ✗ Bases physiologiques douteuses
- ✗ Utilisation à grande échelle en Chine (10⁶ hectares en 1993, 4*10⁶ hectares en 2004)
- ✗ Engrais pour plantes d'appartement

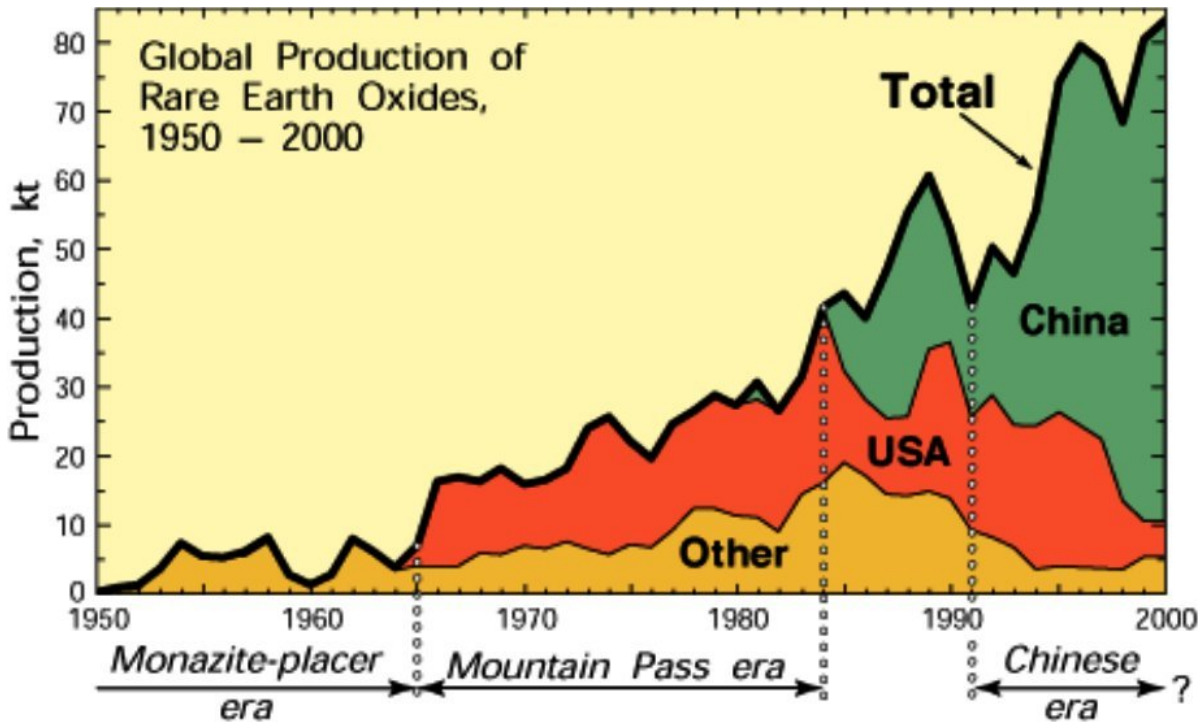


◆ Additif nutritif pour l'élevage

- ✗ Substitut d'antibiotiques
- ✗ Application à grande échelle en Chine
- ✗ En vente en Suisse, certification CE en cours



Production minière de TR



Application	2004	2005	2005 % of total	2010	2005-2010 CAGR* %
Neo Magnets	13,650	17,150	18.0%	31,100	12.64%
NiMH batteries	6,200	7,200	7.6%	27,300	30.55%
Catalysts	20,440	21,230	22.3%	25,960	3.78%
Phosphors	3,652	4,007	4.2%	7,512	13.00%
Glass	13,440	13,590	14.3%	13,990	0.57%
Polishing compounds	14,100	15,150	15.9%	23,500	9.2%
Other	15,365	16,935	17.8%	24,950	8.00%
Total	86,847	95,262	100%	154,312	10.10%

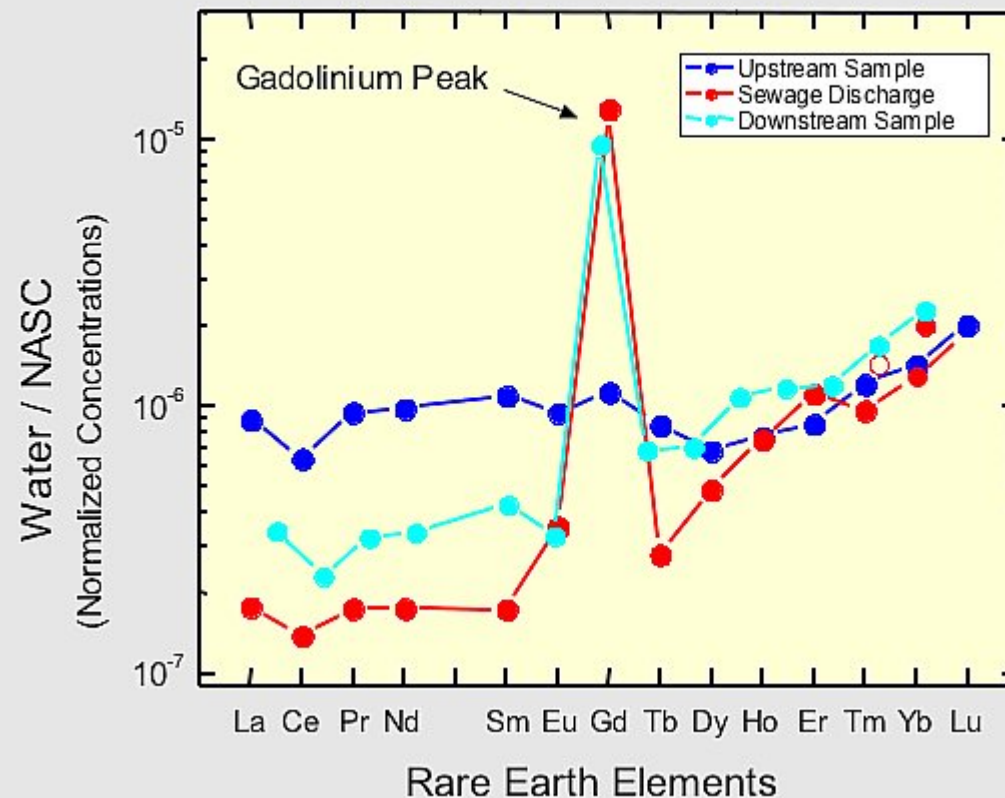
Source: BCC Research

*Compound Application Growth Rate

Conséquences environnementales

Contaminations environnementales par le Gadolinium d'origine médicale :

- ◆ *Allemagne (Bau et Dulski, 1996; Knappe et al. 2005)*
- ◆ *France (Rabiet et al., 2005)*
- ◆ *États Unis (Verplanck et al., 2005)*
- ◆ *Japon (Nozaki et al. 2000)*



Verplanck et al. (2005)

Sites d'étude

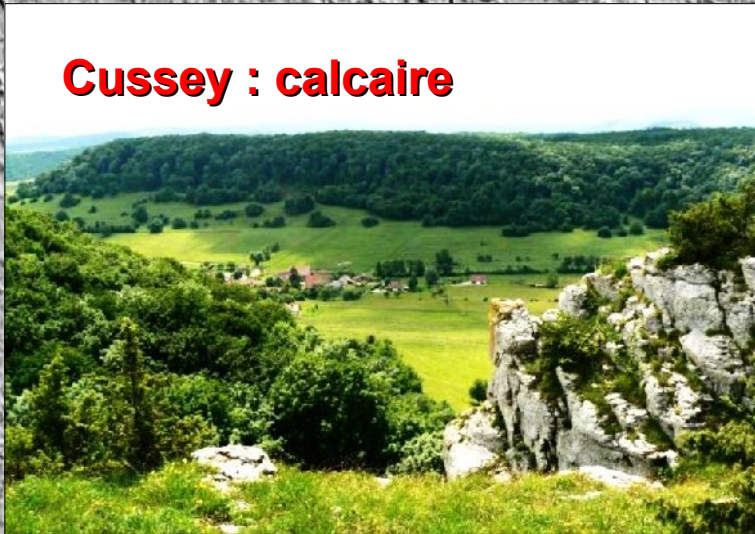


Sites d'étude

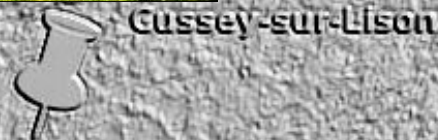
Strengbach : granite



Cussey : calcaire

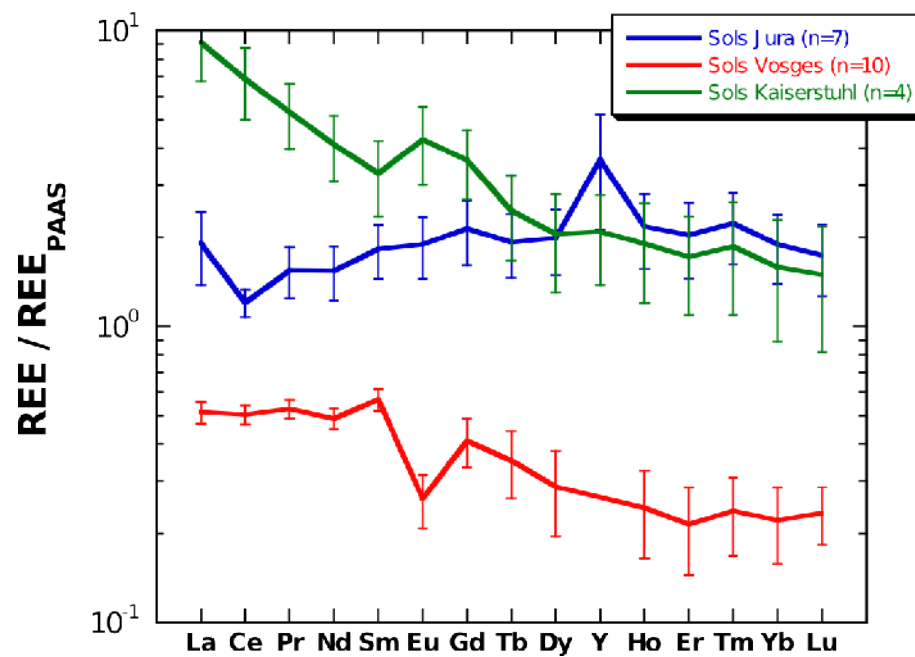


Kaiserstuhl : carbonatite (roche volcanique)

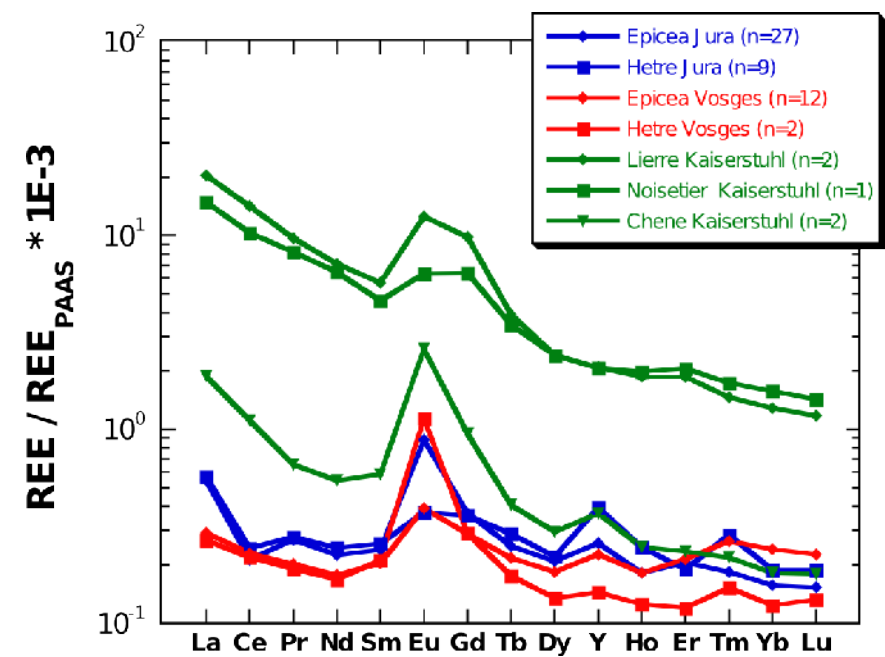


Les spectres de TR dans les sols et dans la végétation

Sols

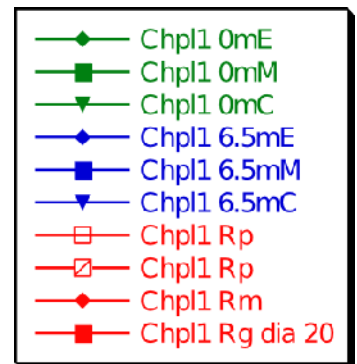
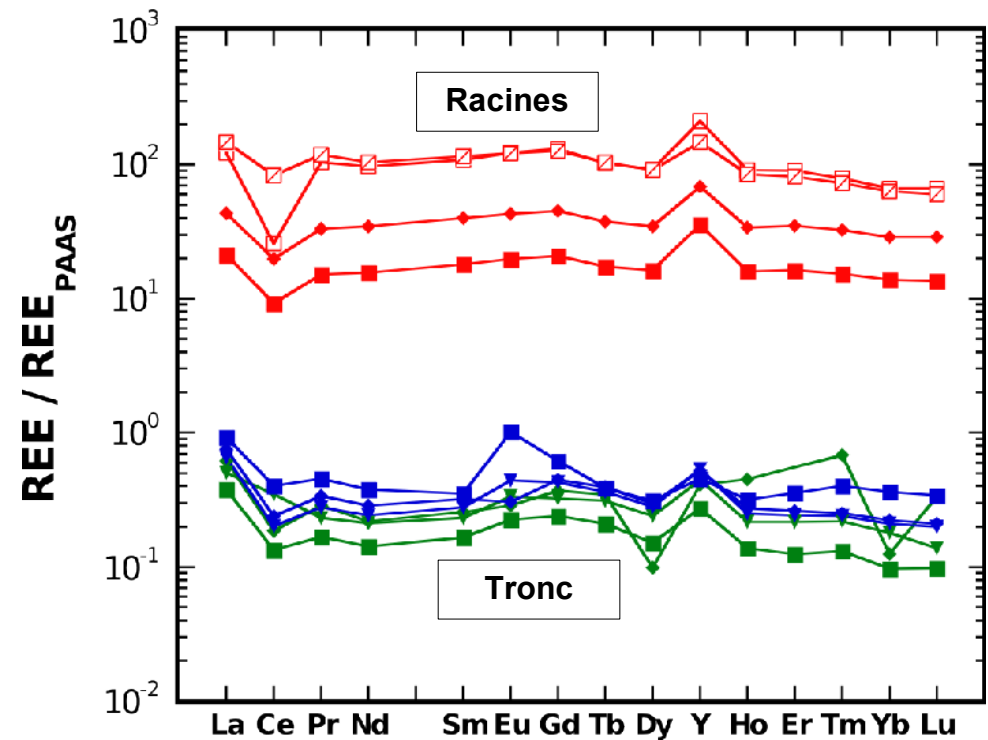
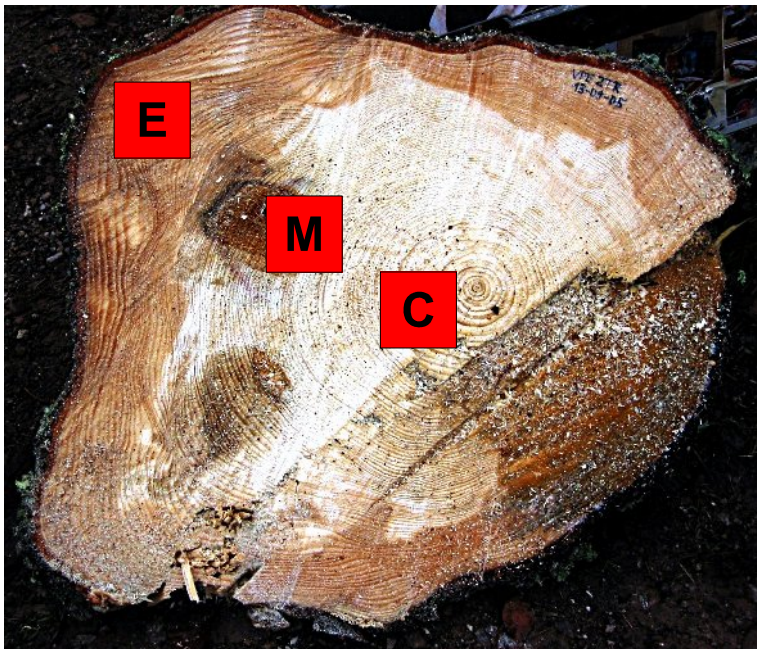


Végétation



◆ Les spectres dans la végétation et les sols se ressemblent, dans certains cas apparition d'une anomalie positive en Eu.

Évolution des spectres de TR au sein d'un arbre (exemple : hêtre)



Impact des TR sur la physiologie des végétaux



Objectifs des expériences en salle de culture :

- ◆ *Reproduction du fractionnement des TR par les végétaux sous conditions contrôlées.*
- ◆ *Mécanismes physiologiques de ce fractionnement.*
- ◆ *Effet écotoxicologique des TR sur les végétaux.*



Plan de l'exposé

Cadre général

- ◆ **Cursus universitaire**
- ◆ **Thèse**

Introduction

- ◆ **Contexte scientifique**
- ◆ **Méthodologie**

Projets de recherche

- ◆ **Sol contaminé**
- ◆ **Contacts basalte-sel**
- ◆ **Hydrothermalisme**
- ◆ **Ruisseaux**
- ◆ **Géosphère**

- ◆ ***Synthèse***
- ◆ ***Perspectives***

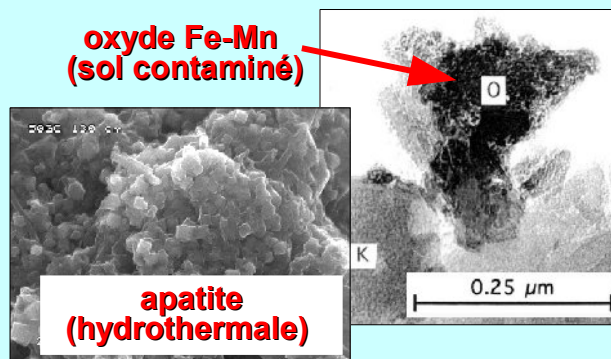
Synthèse 1

- Les TR sont un outil de traçage efficace dans les cycles géochimiques externes. Analyse en routine par ICP-MS.

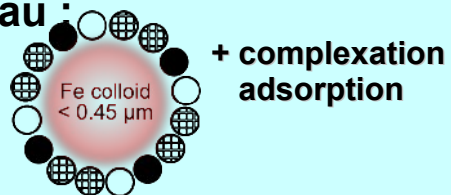


- Contrôle de la mobilité et du fractionnement des TR :

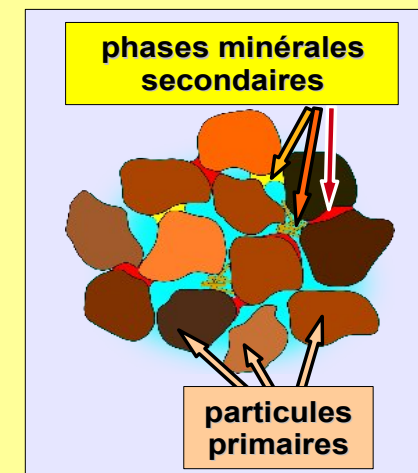
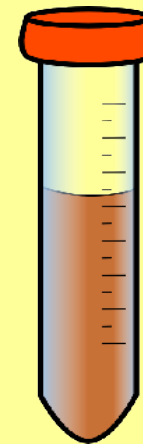
x dans les roches et les sols :



x dans l'eau :

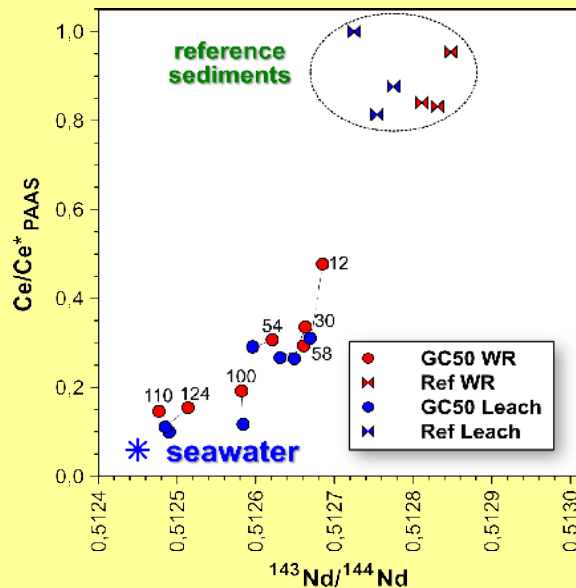


- Accès aux phases minérales secondaires et à la phase adsorbée par leaching.

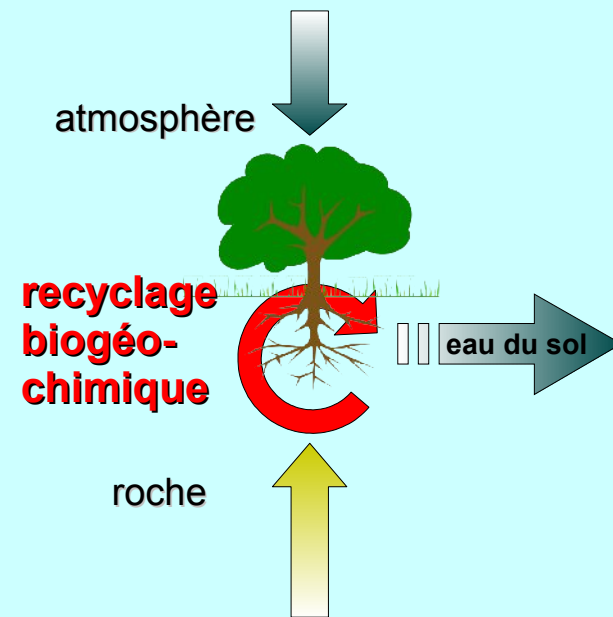


Synthèse 2

- ◆ Analyse combinée avec les isotopes Sr-Nd, pour une interprétation plus fiable des spectres de TR.



- ◆ Le compartiment végétal fait partie intégrante des cycles géochimiques externes.



- ◆ L'augmentation rapide de l'utilisation de TR par l'homme va modifier les cycles des TR naturelles.



Perspectives

Les TR dans les cycles biogéochimiques

- ◆ Poursuite de l'approche actuelle.
- ◆ Intégration du réservoir végétation aux cycles biogéochimiques à l'échelle du bassin versant.
- ◆ Évaluation du risque environnemental des TR anthropiques.



Les TR de la phase colloïdale

- ◆ Continuité du projet « ruisseaux du Massif Central ».
- ◆ Séparation et analyse directe de la phase colloïdale.
- ◆ Évolution de la fraction colloïdale avec la distance de transport.
- ◆ Confrontation entre résultats analytiques et modélisation.

Collaborations :

- × S. Denimal (Besançon, séparation colloïdes)
- × O. Pourret (LaSalle Beauvais, modélisation)



Merci de votre attention

