

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

- **Date de la demande** (16/03/15) :

1- Identification du projet (en langue française)

- **Acronyme du projet** (8 caractères *maximum*) : GERMANE

- **Intitulé du projet** (en langue française) : Développement des isotopes du Germanium comme nouveaux traçeurs géochimiques des systèmes hydrothermaux océaniques

2- Domaine d'innovation stratégique (DIS) du projet

- **Cocher le DIS prioritaire** au sein duquel le projet de thèse s'intègre. Vous pouvez cocher un DIS secondaire (à préciser en ce cas, point 6 de la présentation du projet). Si aucun DIS ne correspond, cocher « Projet Blanc ».

- 1/ Innovations sociales et citoyennes pour une société ouverte et créative
- 2/ Chaîne alimentaire durable pour des aliments de qualité
- 3/ Activités maritimes pour une croissance bleue
- 4/ Technologies pour la société numérique
- 5/ Santé et bien être pour une meilleure qualité de vie
- 6/ Technologies de pointe pour les applications industrielles
- 7/ Observation et ingénieries écologiquement et énergétiquement au service de l'environnement
- Projet Blanc

- **Préciser le sous-domaine correspondant :**

1ere : 3C - Valorisation des ressources minières marines

2eme : 7A - Observation, surveillance et gestion de l'environnement et des éco-systèmes et de leurs interactions

3- Présentation de l'établissement porteur (bénéficiaire de l'aide régionale)

- **Établissement porteur du projet** (implantation obligatoire sur le territoire régional) :

IUEM / UMR6538 Laboratoire Domaines Océaniques

- **Ecole Doctorale** : Ecole doctorale des Sciences de la Mer (EDSM)

4- Identification du/de la responsable du projet (futur-e directeur-trice de thèse)

- **Nom et prénom** : ROUXEL Olivier (IFREMER, REM/GM/LGM), HDR obtenu en 2014

- **Genre du/de la responsable du projet (F/H)** : M

- **e-mail** : olivier.rouxel@ifremer.fr

- **Téléphone** : 02 29 00 85 41

- **Equipe de recherche encadrante (JE/EA/...)** : UMR6538 Laboratoire Domaines Océaniques

- **Unité (U/UMR/USR /...)** : UMR6538 Laboratoire Domaines Océaniques

- **Nombre HDR dans l'équipe d'accueil** : 17

- **Nombre de thèses en cours** : 30

- **Nombre de post-docs en cours** : 5

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

- Publications récentes du directeur-trice de thèse (nb total et 5 références max au cours des 5 dernières années) :

Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003a. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* 202, 155-182.

Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004a. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ Geol Bull Soc* 99, 585-600.

Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004b. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 2295-2311.

Rouxel, O., Galy, A., Elderfield, H., 2006. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 3387-3400.

Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9-10°N. *Chemical Geology* 252, 214-227.

- Co-directeur-trice de thèse (éventuellement) : LALONDE Stefan (UMR6538 Laboratoire Domaines Océaniques), projet de passage de l'HDR pendant cette thèse (anticipé 2017).

- Equipe de recherche co-encadrante (JE/EA/...) : CATHALOT Cecile (IFREMER, REM/GM/LGM)

5- Présentation du projet (en langue française, 2 à 3 pages)

- Résumé du projet (15 lignes) :

L'hydrothermalisme océanique est un phénomène majeur contribuant à l'équilibre chimique des océans, à la formation de ressources minérales profondes et à l'existence d'une biosphère riche. L'étude des variations naturelles des isotopes stables des métaux et métalloïdes s'est largement développée depuis ces 15 dernières années et représente un domaine scientifique en plein essor, notamment grâce à la disponibilité d'outils analytiques de plus en plus performants. Ainsi, des variations naturelles des isotopes stables de métaux sont actuellement étudiées à IFREMER et IUEM pour comprendre à la fois la source des métaux et leurs mécanismes de précipitations dans les océans, mais aussi pour mieux caractériser les interactions géobiologiques aux interfaces océaniques. Dans les systèmes hydrothermaux, le germanium (Ge) est un métalloïde d'intérêt économique qui possède des propriétés physico-chimiques uniques, avec un comportement à la fois lithophile et chalcophile. Son utilité comme traceur d'hydrothermalisme provient du fait qu'il soit très enrichi par rapport à la silice dans les fluides hydrothermaux, et à l'inverse, très faiblement concentré dans les fluides continentaux. Ceci nous permet de remonter aux apports relatifs des fluides hydrothermaux par rapport aux fluides continentaux. Le peu d'études des isotopes du Ge dans les sédiments montre que cet élément est relativement sensible comme traceur de l'hydrothermalisme marin. Ce projet propose donc de développer un nouveau traceur géochimique utilisant des techniques analytiques novatrices pour la mesure de haute précision des isotopes du Germanium, afin de répondre à des questions fondamentales telles que : (1) Comment l'hydrothermalisme impacte les cycles océaniques des espèces inorganiques et organiques du Germanium ? et (2) Dans quelle mesure la composition isotopique du germanium dans les encroûtements Fe-Mn peut-elle enregistrer l'histoire de l'évolution des flux hydrothermaux dans les océans ?

- Présentation détaillée du projet :

1-Contexte scientifique et socio-économique du projet :

L'étude des isotopes stables "non-traditionnels" (par exemple, Fe, Mo, Zn, Cr et Cu) a émergé dans la dernière décennie avec l'apparition et l'amélioration de nouvelles techniques d'analyses, en particulier avec le développement de la spectrométrie de masse en multi-collection (MC-ICP-MS) (Anbar et Rouxel, 2007). Parce que l'activité hydrothermale affecte grandement la distribution des métaux dissous dans la colonne d'eau (tels que Cu, Zn et Fe) et des éléments traces associés (tels que Se, Mo, Sb et Ge), l'étude des différents systèmes isotopiques naturels qui y sont associés peut fournir des contraintes importantes sur les systèmes hydrothermaux des fonds marins mais aussi sur les cycles biogéochimiques des métaux considérés. En effet, divers éléments métalliques et métalloïdes ont été étudiés par notre groupe, comprenant le Fer (Fe ; Rouxel et al, 2003a ; Rouxel et al, 2008 ; Bennett et al, 2009), le cuivre (Cu ; Rouxel et al, 2004a), l'Antimoine (Sb ; Rouxel et al., 2003b), le sélénium (Se ; Rouxel et al., 2004b), le nickel (Ni ; Gueguen et al.,

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

2013), le zinc (Zn ; John et al., 2008) et le germanium (Ge ; Escoube et al., 2012). Ces études pionnières ont ouvert la voie sur de nouvelles approches dans l'étude des systèmes hydrothermaux des fonds marins et sur le devenir de ces différents éléments dans la croûte océanique.

Compte tenu des similitudes géochimiques entre le Ge et le Si dans les systèmes océaniques (Froelich et Andreae, 1981), les ratios Ge/Si ont été utilisés comme traceurs "pseudo-isotopique" pour l'étude des processus d'altération et représentent un traceur prometteur de l'activité hydrothermale (Mortlock et al, 1993; Wheat et McManus, 2005). Il a été également constaté récemment que les abondances des différents isotopes stables du Ge varient dans les milieux marins (Rouxel et al., 2006).

Comme pour le mercure, le Ge dissous n'est pas limitée à des espèces inorganiques, mais est également présent sous diverses formes organiques. Il s'agit notamment du mono- et di-méthyle germanium (CH_3Ge et $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$), qui constituent les formes prédominantes du Ge dissous dans l'eau de mer (Lewis et al., 1985). Ces deux molécules sont très stables, ce qui explique leur distribution très homogène dans l'eau de mer. Elles sont inexistantes dans les eaux de rivières et montrent des courbes de mélange parfaites dans les eaux estuariennes. En d'autres termes, Elles semblent être produites presque entièrement dans le domaine marin, bien que le mécanisme et le lieu de leur production soit inexpliqué. Compte tenu de leur importance dans le budget du Ge marin, toute étude sur le cycle du Ge marin incluant des sources hydrothermales potentielles doit tenir compte de ces formes organiques cryptiques. En outre, en raison de la stabilité chimique de ces composés organiques, ils peuvent être considérés comme des "paléo-molécules" dissoutes dont la composition isotopique peut apporter des contraintes sur des échelles de temps différentes que leurs homologues inorganiques.

2-Hypothèse et questions posées, identification des points de blocages scientifiques que le travail de thèse se propose de lever :

Ce projet propose d'utiliser des techniques d'extractions et d'analyses isotopiques novatrices du Ge pour quantifier l'impact de hydrothermalisme sur les réservoirs métalliques des océans mondiaux. Les objectifs spécifiques de ce projet sont d'étudier ces nouveaux traceurs d'interactions de l'eau de mer avec la croûte océaniques. L'analyse de la composition isotopique en Ge couplés à des ratios Ge/Si permettra de fournir de nouvelles connaissances sur les processus contrôlant le devenir de ces métaux dans l'eau de mer profonde. L'hypothèse principale testée dans ce projet est que l'activité hydrothermale exerce un contrôle important sur le bilan global du Germanium dans l'océan profond actuel. Nous proposons de plus de quantifier à l'aide de ces traceurs les importances relatives de l'altération continentale et de l'activité hydrothermale en tant que les deux sources principales contrôlant les proxy du Ge en milieu marin.

** Tâche 1: Déterminer les signatures isotopiques en germanium dans des sites d'activité hydrothermale de basse et haute température*

Cette tâche sera abordée par à travers l'étude de systèmes hydrothermaux de basse et haute températures en utilisant notamment des échantillons de dorsales médio-océaniques, monts sous-marins volcaniques, et systèmes d'arrière-arcs. Les résultats seront interprétés dans un modèle global géochimique afin de fournir des bilans de masse isotopique du Ge dans l'eau de mer et d'évaluer les effets de la modification des paramètres d'entrée tels que l'intensité relative du Run-off par rapport aux flux hydrothermaux. Dans une approche dite d'analyses des isotopes stables de «composés spécifiques», un nombre limité d'échantillons sera spécialement préparé dans le but de séparer et d'analyser les deux espèces de germanium organiques et inorganiques.

** Tâche 2: Traceurs isotopiques germanium de la dispersion du panache hydrothermal dans l'océan profond*

Cette tâche permettra de tracer la concentration et la composition isotopique du germanium au fur et à mesure que l'on s'éloigne d'un panache hydrothermal. Un site d'étude a été privilégié. Effectivement le Loihi Seamount (océan Pacifique) a été choisi de part la bonne connaissances des paramètres géodynamiques, des facteurs océanographiques (zone de minimum d'oxygène), de la géochimie local (ratios de soufre / métal) et biologique (production in situ de la DOC et POC) de cet endroit.

** Tâche 3: La composition isotopique en germanium dans les encroutement de Fe-Mn hydrogénétique comme traceurs d'une signature de l'eau de mer*

Cette tâche sera de tester l'hypothèse que la contribution en germanium des flux hydrothermaux a changé de manière significative à travers le Cénozoïque, pas nécessairement en termes de flux absolus mais plutôt en termes de flux relatifs par rapport au ruissellement continental. Des études antérieures ont montré que les encroutement de Fe-Mn et des métaux (oxy-hydroxydes associés à des croûtes de Fe-Mn) proviennent principalement de l'eau de mer. Dans ce contexte, les encroutement de Fe-Mn représente un support de choix pour étudier les cycles biogéochimiques des

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

métaux tout au long de 10 à 60 Ma dernières années de l'histoire de la Terre.

3-Approche méthodologique et technique envisagée :

* La plupart des échantillons nécessaires durant ce projet ont déjà été échantillonnés et sont actuellement au IFREMER-Brest, une partie a déjà été caractérisée pour un certain nombre de paramètres géochimiques comprenant les isotopes du Fe et les concentrations en éléments majeurs et traces. La collaboration étroite avec IFREMER permet aussi un accès à une collection de dépôts d'encroûtement de Fe-Mn et de fluides hydrothermaux uniques au monde – Cependant beaucoup d'entre eux n'ont pas encore été caractérisés d'un point de vue géochimique.

* Des échantillons supplémentaires, en particulier les nouveaux échantillons du panache hydrothermal, ont été acquis en 2014 par le biais de collaborations croisières océanographiques entre l'IFREMER et l'Université d'Hawaii. D'autres échantillons d'eau de mer ont été obtenus grâce au programme international GEOTRACES.

* Ce projet utilisera l'état de l'art des installations analytiques avec, en particulier, le MC-ICP-MS Neptune, et le HR-ICP-MS Element XR appartenant au PSO "Pôle Spectrométrie Océan" hébergé conjointement sur le site de l'IFREMER et de l'IUEM / UBO (Université de Brest). Une microsonde électronique récemment mise à jour et les instruments XRF, XRD et SEM sont également disponibles à l'IFREMER.

* L'espace dédié au laboratoire est composé de deux salles blanches (classe ISO 6, classe équivalente 1000) entièrement équipées de hottes sans métal, des bancs à flux laminaire, des systèmes de purification d'eau, microbalances, plaques de cuisson toute en téflon et des contrôles électroniques isolés.

* Les techniques analytiques sont déjà développées pour l'analyse des isotopes Ge (Escoubé et al, 2012; Rouxel et al., 2006). Elles ont été récemment améliorées grâce à l'utilisation de double spike pour l'analyse des matrices d'eau de mer qui nécessitent une pré-concentration avant la purification par échange d'anions classiques. Bien que les méthodes pour l'analyse isotopique du Ge de matériaux géologiques soit déjà en place, l'étudiant devra contribuer à l'élaboration de protocoles pour la mesure isotopique de cet élément aussi bien sur des milieux extrêmement concentrés (fluides hydrothermaux) ou à l'inverse très appauvri en Ge (eau de mer). L'étudiant sera également amené à développer une technique d'analyse de composés spécifiques à travers une séparation en phase gazeuse (par piège froid) afin d'analyser isotopiquement des fractions organiques et inorganiques séparés.

Ces deux dernières activités constitueront une partie de développement analytique importante spécifiquement ciblée dans ce projet de thèse.

4-Profil du candidat (compétences scientifiques et techniques requises) :

Master de Géosciences/Géochimie ou Chimie de l'Environnement. Compétence dans les techniques d'analyses géochimiques et si possible pour les techniques ICP-MS – Connaissances souhaitées en géochimie marine, géochimie de l'environnement, et métallogénie.

5-Positionnement et environnement scientifique dans le contexte régional, et le cas échéant, national et international :

Ce sujet est placé à l'interface de la recherche fondamentale et la recherche appliquée. IFREMER et IUEM ont joué un rôle de pionnier depuis la fin des années 70 pour l'exploration et la compréhension des systèmes hydrothermaux des fonds marins. La spécificité de l'équipe IFREMER-IUEM est liée à notre capacité à détecter les champs hydrothermaux grâce à l'utilisation de traceurs hydrothermaux et de la technologie à distance exploitée par les navires, submersibles, ROV et AUV. Ces forces sont complétées par notre capacité à analyser des échantillons (fluides, roches et de gaz) dans le laboratoire, mais aussi en temps réel en mer. En raison de leur enrichissement des métaux "stratégiques" qui ont un intérêt croissant pour les technologies de haut niveau (par exemple REE, Co, Ge, Te, Pt et Au), d'eau profonde dépôts métallifères, tels que des sulfures massifs et des encroûtements croûtes et nodules Fe-Mn ont suscité l'intérêt de l'industrie (Commission européenne, 2007; Hoagland et al, 2010; Autorité internationale des fonds marins, 2012).

6-Pertinence du projet au regard du DIS de rattachement (et/ou du DIS secondaire). Si « projet blanc », préciser les raisons de ce choix :

Ce projet aura des impacts sociaux et économiques importants au-delà de l'accent principalement académique: (i) la diffusion d'informations scientifiques et techniques relatives aux dépôts métallifères en eau profonde dans le secteur industriel et le grand public; et (ii) l'établissement d'une base scientifique pour des études d'impact (par exemple le sort

Allocations de recherche doctorale (ARED)
Fiche projet 2015

des métaux rejetés dans l'océan par des activités minières en haute mer) qui sont au cœur de la conservation des écosystèmes uniques en eau profonde. Le sujet de l'impact environnemental de l'exploitation en haute mer des ressources minérales est particulièrement opportun et pertinent que plusieurs entreprises se attendent maintenant à la première exploitation de gisements hydrothermaux des fonds marins dans les années à venir (par exemple champ hydrothermal Manus en Papouasie-Nouvelle-Guinée ZEE). En outre, le ministère français de «développement durable» a récemment lancé un comité scientifique national sur le thème "l'impact environnemental de l'exploitation des ressources minérales» et le PI est l'un des cinq scientifiques du Groupe en charge de ce programme (Dyment et al., 2014). Le rapport du Groupe spécial a souligné la nécessité de renforcer la recherche fondamentale sur la dispersion des métaux et des composés hydrothermaux dans l'océan profond afin de mieux définir les mesures de gestion de la stratégie et la préservation des écosystèmes d'eau profonde.

7-Autres informations utiles (projet relevant des Objets d'excellence -OBEX-, projet inscrit dans le cadre des « Projets réservés » régionaux, dont « Projets émergents de recherche »...):

Références :

Anbar, A.D., Rouxel, O., 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 717-746. Bennett, S.A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P.J., German, C.R., 2009. Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 degrees S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, 5619-5634. Escoube, R., Rouxel, O., Donard, O., submitted. Coupled Ge/Si ratio and Ge isotope fractionation ratios as new geochemical tracers of seafloor hydrothermal systems: A case study at Loihi Seamount. *Earth and Planetary Science Letters*. Escoube, R., Rouxel, O.J., Luais, B., Ponzevera, E., Donard, O.F.X., 2012. An Intercomparison Study of the Germanium Isotope Composition of Geological Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36, 149-159. European Commission, 2007. The Deep-Sea Frontier: Science challenges for a sustainable future. Froelich, P.N., Andreae, M.O., 1981. The marine geochemistry of germanium - Ekasilicon. *Science* 213, 205-207. Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., Fouquet, Y., 2013. Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 37, 297-317. Hoagland, P., Beaulieu, S., Tivey, M.A., Eggert, R.G., German, C., Glowka, L., Lin, J., 2010. Deep-sea mining of seafloor massive sulfides. *Marine Policy* 34, 728-732. International Seabed Authority, 2012. Environmental management needs for exploration and exploitation of deep sea minerals: report of a workshop held by the International Seabed Authority in collaboration with the Government of Fiji and the SOPAC Division of the Secretariat of the Pacific Community in Nadi, Fiji, from 29 November to 2 December, 2011. International Seabed Authority, Technical study; no. 10. John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., Engwall, A.M., Boyle, E.A., 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 17-28. Lewis, B.L., Froelich, P.N., Andreae, M.O., 1985. Methylgermanium in natural waters. *Nature* 313, 303-305. Mortlock, R.A., Froelich, P.N., Feely, R.A., Massoth, G.J., Butterfield, D.A., Lupton, J.E., 1993. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes. *Earth and Planetary Science Letters* 119, 365-378. Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003a. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* 202, 155-182. Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004a. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ Geol Bull Soc* 99, 585-600. Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004b. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 2295-2311. Rouxel, O., Galy, A., Elderfield, H., 2006. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 3387-3400. Rouxel, O., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003b. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200, 25-40. Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9-10°N. *Chemical Geology* 252, 214-227. Sylvan, J.B., Pyenson, B.C., Rouxel, O., German, C.R., Edwards, K.J., 2012. Time-series analysis of two hydrothermal plumes at 9 degrees 50'N East Pacific Rise reveals distinct, heterogeneous bacterial populations. *Geobiology* 10, 178-192. Wheat, C.G., McManus, J., 2005. The potential of ridge-flank hydrothermal systems on oceanic germanium and silicon balances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2021-2029.

6- Projet de thèse en cotutelle internationale

- S'agit-il d'un projet de thèse en cotutelle internationale (oui/non) : NON

- Si oui, préciser l'établissement pressenti (et le pays de rattachement) :

- En cas de projet en cotutelle internationale, préciser -si vous en avez connaissance- l'organisation du calendrier des périodes de séjour :

NB : Est entendue comme « thèse en cotutelle internationale », la situation où le doctorant partage son temps de thèse de manière égale, entre un établissement breton bénéficiaire, qui le rémunère pendant les périodes de thèse effectuées sur le territoire régional (18 mois sur 36 mois), et un établissement étranger, qui s'engage également à rémunérer le doctorant dans le cadre de son séjour à l'étranger, soit durant 18 mois -a minima-. (Voir article 6.4 du Dispositif ARED 2015).

7- Financement du projet de thèse

- Part de l'enveloppe financière régionale affectée au projet (part exprimée en ETP) : 1,5 années

- En cas de financement à 50 %, le cofinancement est-il déjà identifié (oui/non) : NON. Identifié mais pas acquis. Un co-financement EDSM est demandé. De plus, pour le co-financement région-ARED, nous cherchons un label « LABEXMER » pour ce sujet innovante et fortement impliqué dans les thématiques des axes 2 et 3 de LabexMER.

- Si oui, préciser la nature du cofinancement (ANR, Partenaire privé, Ademe, etc.) :