

## Projet ANR- AA-PPPP-000

# Arctic Metals

Programme CESA session 2011

A	IDENTIFICATION .....	1
B	DEMARRAGE DU PROJET .....	2
B.1	Moyens mis en place .....	2
B.2	Difficultés rencontrées ou attendues.....	3
B.3	Commentaires libres .....	3
C	ANNEXES EVENTUELLES.....	4

*Ce document est à remplir par le coordinateur en collaboration avec les partenaires du projet. Il doit être transmis par le coordinateur 6 mois après la date de démarrage du projet indiquée dans les actes attributifs :*

1. à l'ANR
2. aux pôles de compétitivité ayant accordé leur label au projet.

*Il doit être accompagné d'un résumé public du projet mis à jour, conformément au modèle associé à ce document.*

*L'ensemble des partenaires doit avoir une copie de la version transmise à l'ANR.*

*Ce modèle doit être utilisé uniquement pour le compte-rendu du démarrage du projet, transmis à T0+6.*

## A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	Arctic Metals
Titre du projet	Devenir des éléments métalliques en régions arctique et sub-arctique: exposition des écosystèmes et des populations nordiques
Coordinateur du projet (société/organisme)	Jean Carignan (CNRS, UMI 3376)
Date de début du projet	01/01/2012
Date de fin du projet (conventions)	31/12/2015
Labels et correspondants des pôles de compétitivité (pôle, nom et courriel du corresp.)	
Site web du projet, le cas échéant	

Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Jean Carignan
Téléphone	001 418 656 2131 poste 7185
Courriel	Jean.carignan@takuvik.ulaval.ca
Date de rédaction	Juin 2012

## B DEMARRAGE DU PROJET

*Si le projet a tenu une réunion de démarrage, cette partie peut être remplacée par le compte-rendu de cette réunion, en le complétant éventuellement de façon à ce qu'il contienne les informations demandées ci-dessous.*

### B.1 MOYENS MIS EN PLACE

*Indiquer en une page maximum les moyens humains, organisationnels et matériels mis en place pour assurer le fonctionnement du projet.*

**Partenaire 1** (Takuvik, UMI 3376 CNRS-ULaval): Prise de contact pour l'établissement du site internet Arctic Metals. Publicité pour l'embauche d'étudiants gradués financés par l'ANR; demande de financement pour la rénovation du laboratoire de chimie environnemental, nécessaire au fonctionnement du projet; accord du Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune (MRNF) du Québec pour le financement d'une thèse de doctorat dans le cadre d'Arctic Metals.

En août 2011, visite de sites de lacs de thermokarst et prospection sur la côte est de la Baie d'Hudson; échantillonnage d'eau et de carottes de sédiments; analyses chimiques et isotopiques (2012) sur des sédiments de lacs de thermokarst disponibles (2011).

Une 1<sup>ère</sup> visite en octobre 2011 dans 3 communautés du Nunavik (Kangiqualujuaq, Inukjuak et Kuujuarapik) a permis de rencontrer les maires des villages et d'établir un premier contact avec différents partenaires des organisations du Hunter Support program dans chacun des villages. Un 2<sup>e</sup> voyage en février et mars 2012 a permis la collecte de 130 échantillons de divers types (country food) dans les trois villages mentionnés ci-haut. En juin 2012, une 1<sup>ère</sup> visite des communautés Ivujivik et Salluit sera réalisée pour discuter du projet et préparer une future collecte. En août, une visite des 5 communautés sera réalisée pour une nouvelle collecte d'échantillons, dont la disponibilité varie selon les saisons.

**Partenaire 2** (CRPG, UPR 2300 CNRS): Mise en place de protocole analytique pour les isotopes du Hg et du développement de la chimie et l'analyse isotopique du Ni; dilution des spikes Hg, Se, Zn. Demande de financement LabEx pour un post-doctorant (financement indépendant de l'ANR) qui travaillera sur le développement et l'analyse de haute précision des isotopes du Ni.

**Partenaire 3** (GET, UMR 5563 CNRS-UPS): Organisation du Kick off meeting (par délégation du coordonateur) le 5 juin 2012.

3 thèses de doctorat en co-tutelle (financées par la Fédération de Russie et l'Ambassade de France à Moscou) sont dévolues à 100% au projet Arctic Metals dans le domaine de la biogéochimie (bio et photo-transformation, bio accumulation) des métaux.

Un chercheur post-doctoral (L.S. Shirokova) a été recruté sur les fonds ANR et travaille sur les analyses chimiques ainsi que sur la séparation de cultures et les expériences microbiologiques.

Deux visiteurs du GET (Dr. V.S. Shevchenko, 1 mois, et Dr. S.A. Zabelina, 3 mois; programme LEAGE et postes rouges OMP) ont travaillé à temps plein sur la géochimie des métaux dans les lichens arctiques et sur la production de méthane dans les lacs sub-arctiques.

Nos collaborateurs russes (Tomsk University) ont alloué 25 k€ pour compléter l'enveloppe budgétaire destiné aux travaux de terrain en Sibérie (2012) et destiné aux salaires des étudiants gradués travaillant au projet Arctic Metals.

**Partenaire 4** (IPREM, UMR 5254 CNRS-UPPA): Un Master a été recruté (février à juin 2012) pour effectuer des tests préliminaires sur les cultures de souches de cyanobactéries disponibles au laboratoire et étudier la spéciation du sélénium (HPLC-ICPMS). Un ingénieur sera recruté sur fonds ANR à la fin 2012 (culture, spéciation, isotopie). Le protocole pour la mesure des isotopes du sélénium par GC-Multicollecteur ICPMS a été élaboré. Une session d'analyse est programmée en juillet 2012 pour évaluer les performances du protocole. La méthode pour le piégeage des formes volatiles du sélénium a été testée et optimisée en utilisant différentes méthodes de piégeage (adsorbant et cryogénie).

**Partenaire 5** (LCPME, UMR 7564 CNRS-ULorraine): Recrutement d'un doctorant (sur fonds MRES) au 1<sup>er</sup> octobre 2011. Expérimentation et analyses préliminaires.

**Partenaire 6** (EPOC, UMR 5805 CNRS-UBordeaux): Mise en place de protocoles expérimentaux (en commun avec Partenaire 5) et achats de consommables, organisation de la première série d'incubations/analyses en été 2012.

## Réunions du consortium (projets collaboratifs)

Indiquer les dates lieux, thèmes abordés, partenaires et correspondants de l'ANR éventuellement présents.

Date	Lieu	Partenaires présents	Thème de la réunion
05/06/2012	Paris	Tous les partenaires	Kick off meeting
14/05/2012	Toulouse	Partenaires 3 et 6	Aspects pratiques (e.g. distribution d'échantillons,...)
14/12/2011	Nancy	Partenaires 5 et 6	Protocoles d'installation des biofilms

## Autres moyens nécessaires au projet (le cas échéant)

Indiquer le résultat des demandes d'autorisations administratives ou de moyens techniques ou expérimentaux éventuellement nécessaires au projet.

...

## B.2 POLES DE COMPETITIVITE (PROJET LABELLISES)

Pour les projets labellisés par un ou plusieurs pôles de compétitivité, Quelles collaborations avez-vous mis en place entre votre projet et le(s) pôle(s) de compétitivité l'ayant labellisé ?

...

## B.3 DIFFICULTES RENCONTREES OU ATTENDUES

Éventuellement, indiquer les difficultés rencontrées ou attendues (recrutement, disponibilité de moyens techniques ou d'équipements, disponibilité de l'aide ANR, etc.).

-Travailler en collaboration avec les communautés Inuit demande beaucoup de patience et de flexibilité. Il est important de prendre le temps d'établir un premier contact, des relations de confiance et discuter du projet avant de mettre en branle la recherche.  
-Difficultés possibles pour trouver rapidement des souches de cyanobactéries produisant suffisamment de formes volatiles de sélénium mesurable par MC-ICPMS. Si les essais préliminaires sont plus long que prévus, le recrutement de l'ingénieur / Postdoc sera retardé au début de l'année 2013.

## B.4 COMMENTAIRES LIBRES

### Commentaire du coordinateur

Commentaire général à l'appréciation du coordinateur, sur l'état d'avancement du projet, les interactions entre les différents partenaires...

Tous les partenaires ont commencé à mettre en œuvre des moyens humains, organisationnels et matériels pour l'avancement du projet. Certaines rencontres bilatérales entre partenaires ont été organisées (partenaires 5 et 6, 3 et 6, 2 et 5, 1 et 2) afin de définir les stratégies d'échantillonnage et certains protocoles analytiques et d'expérimentation. Le kick off meeting, initialement prévu en février 2012 (reporté pour des raisons médicales du coordonnateur), se tiendra finalement à Paris le 5 juin 2012. Tous les partenaires seront représentés (partenaire 1 par internet). Beaucoup de partenaires (1, 2, 4, 5) participeront à la conférence internationale Goldschmidt qui aura lieu du 24 au 29 juin 2012 à Montréal (Canada). Nous nous réunirons afin de discuter des résultats présentés et de faire le point sur les campagnes de terrain à venir.

Pour beaucoup de partenaires (1, 2, 3, 5), le projet Arctic Metals a déjà servi de « levier » pour financer indépendamment des bourses de thèse et des stages post-doc. Le budget global du projet sera donc largement supérieur à notre estimation proposée à l'ANR.

Tous les partenaires travaillent déjà étroitement avec d'autres collaborateurs dans le cadre de projets connexes, similaires et complémentaires à Arctic Metals. Nos collaborateurs injectent de l'argent pour les missions de terrain ainsi que pour des bourses de thèse.

A l'intérieur des 6 premiers mois, tous les partenaires ont des résultats préliminaires, soit sur des échantillons déjà en main, soit sur des protocoles analytiques, qui serviront de balises pour la suite du projet.

En résumé je crois que le projet Arctic Metal a très bien démarré, qu'il y a une forte interaction entre les partenaires ainsi qu'avec les collaborateurs canadiens et russes, que les résultats préliminaires sont très prometteurs et que l'impact scientifique, en terme de communications et de publications, sera très important.

### **Commentaire des autres partenaires**

*Éventuellement, commentaires libres des autres partenaires*

...

### **Question(s) posée(s) à l'ANR**

*Éventuellement, question(s) posée(s) à l'ANR...*

...

## **C ANNEXES EVENTUELLES**

Pour chaque partenaire, quelques résultats préliminaires et perspectives pour la suite du projet en fonction des objectifs mentionnés dans la demande.

### **Partenaire 1.**

Campagne de terrain préparatoire en août 2011 et analyses préliminaires (2012).

- Des échantillons d'eau de lacs thermokarstiques de la région de la côte est de la Baie d'Hudson (Canada) ont été prélevés en fonction de la profondeur. La colonne d'eau est stratifiée pour plusieurs paramètres physico-chimiques (T°C, conductivité, oxygène dissous, ...). Les conditions oxydantes en surface et réductrices près de l'interface eau-sédiments peuvent influencer significativement l'adsorption et la désorption d'éléments sur les particules en suspension pendant la décantation.
- Les sédiments des lacs thermokarstiques se sont déposés sur les argiles post-glaciaires de la mer de Tyrell (~8 Ka). Nos données de <sup>210</sup>Pb et <sup>137</sup>Cs indiquent une accumulation variant de 2 à 5 cm, depuis 100 à 150 ans pour la plupart des lacs du bassin de la rivière Kwak, région de la baie d'Hudson.
- Les sédiments de 3 lacs thermokarstiques près de la rivière Kwak à l'Est du village de Kuujuarapik sont relativement riches en matière organique par rapport à la base argileuse et présentent de bonnes corrélations entre C organique et N total.
- Les matières en suspension possèdent des N/C plus élevés que les sédiments des carottes. Les plus fortes teneurs en azote mais aussi en Fe et Mn (normalisé sur Al) indiquent une

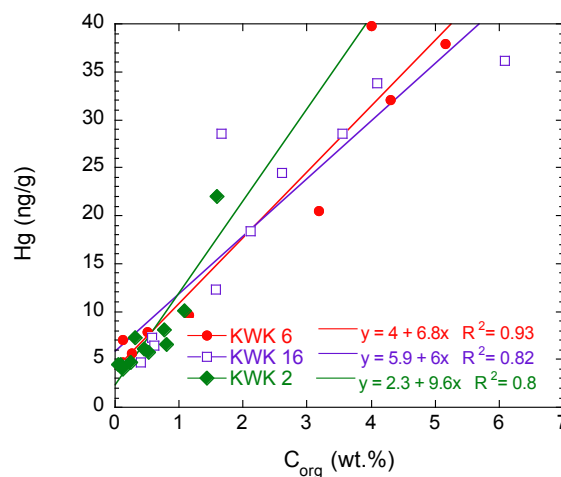
possible dégradation préférentielle de la matière organique azoté et un effet du front de réduction à l'interface eau-sédiments.

- La variation des teneurs en métaux normalisées à celles de l'aluminium le long des carottes montre un enrichissement dans les sédiments lacustres par rapport à la base argileuse pour tous les métaux étudiés (Pb, Cd, Zn, Hg, Se, S). Le flux de déposition des métaux est significativement plus important pour les dernières décennies. Il s'agit soit d'un flux de déposition atmosphérique plus élevé, soit d'une évolution du système hydrologique.
- Les teneurs en mercure et en carbone organique sont bien corrélées pour les trois lacs étudiés (Fig. 1). La quantité de matière organique dans le lac peut contrôler le flux de déposition du Hg (et possiblement celui des autres métaux) dans les sédiments des lacs. Le recyclage des métaux stockés dans le pergélisol est peut-être un processus important pendant le cycle de vie des lacs thermokarstiques.

### Collaborateurs et projets complémentaires.

Les collaborateurs locaux actuellement impliqués dans le projet de collecte d'échantillons sont les Hunter Support des différents villages, le Centre de recherche du Nunavik de la Corporation Makivik et la Régie régionale de la santé et des services sociaux Nunavik.

Les échantillons de « country food » collectés seront également utilisés pour trois projets complémentaires visant à : (1) mesurer les concentrations totales et les différentes espèces de Se et de Hg, (2) étudier la biodisponibilité du Se et du Hg dans des aliments traditionnels en utilisant un modèle simulant le tractus gastro-intestinal couplé à la lignée cellulaire Caco-2 comme modèle in vitro d'épithélium intestinal, et (3) mesurer les concentrations totales d'oméga-3, de différentes vitamines (Vit. A, D, et E), de minéraux (zinc, fer) et d'autres contaminants (PBDE, PFOS, BPC et autres métaux). Ces projets sont réalisés en collaboration avec Pierre Ayotte de l'Institut national de santé publique du Québec et Laurie Chan de l'Université d'Ottawa.

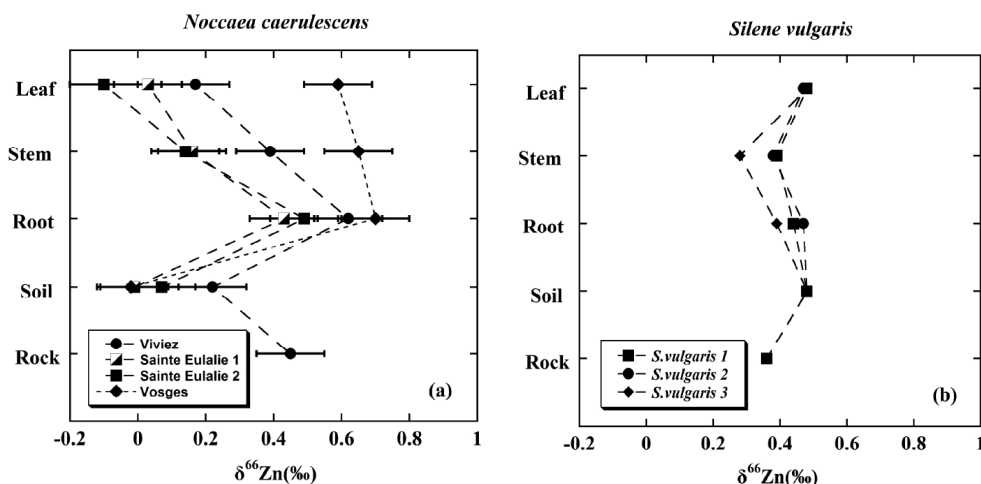


**Figure 1** : Les teneurs en mercure et en carbone organique mesurées dans les sédiments sont bien corrélées pour les trois lacs étudiés.

### **Partenaire 2.**

Nous avons mis en place le protocole d'analyse isotopique du Hg et effectué des mesures préliminaires sur des lichens du nord canadien. Avec notre collaborateur LSE, nous avons testé le protocole d'expérimentation pour les plantes hyper-accumulatrices de Zn et de Ni et analysé les mêmes espèces sur le terrain. Pour cela nous avons cultivé des plantes en hydroponie dans une solution contenant les éléments nutritionnels essentiels et des concentrations de métaux variables. Nous avons isolé les différents compartiments des plantes (racines, tiges, feuilles - jeunes et moins

jeunes), le sol/la solution de nutrition et effectué les analyses en concentration et isotopique de Zn. Le résultat obtenu sur les plantes hyper-accumulatrices in-situ montre des enrichissements en isotopes lourds au niveau des racines et légers au niveau des feuilles. Cependant, l'amplitude de la variation est dépendante de l'écotype (Fig. 2). Les plantes tolérantes étudiées ne montre pas de variation significative de leur composition isotopique. Ces résultats feront l'objet d'une communication orale à la conférence Goldschmidt de Montréal au mois de juin 2012 et un article est actuellement en cours de révision. Les résultats préliminaires sur les expérimentations indiquent une cohérence entre les plantes in-situ et les expérimentations mais semble dépendante de la concentration du métal dans la solution. Les premières analyses isotopiques de Ni sont prévues pour l'été 2012.



**Figure 2.** Composition isotopique de Zn des différentes parties de plantes Zn (a) *Noccaea caerulea*, sol et roche correspondant échantillonné à Viviez, Sainte Eulalie et Vosges et (b) *Silene vulgaris* and correspondant, sol et roche correspondant échantillonné à Viviez.

### Partenaire 3.

De janvier à mai 2012 :

- Analyses chimiques de plus de 200 échantillons (sols et végétation) échantillonnés en 2011 le long d'une section latitudinale de 3000 en Sibérie occidentale (V. Stepanova, thésard en co-tutelle entre le GET-Toulouse et RAS-Novosibirsk).
- D'autres échantillons (lichens) provenant de Sibérie centrale et occidentale ainsi que des zones subarctiques européennes (région d'Arkhangelsk) ont été analysés pour leur composition chimique dans le cadre du projet LEAGE et en relation avec Arctic Metals.
- Des échantillons d'eau (30) de lacs thermokarstiques des régions de Novuy Urengoy et de la péninsule de Gyda, Sibérie occidentale, ainsi que des sédiments lacustres issus de carottes échantillonnées en 2011 ont été analysés pour leur composition chimique dans le cadre de la thèse de R. Manassypov, en co-tutelle entre le GET et l'université de Tomsk.
- Des échantillons d'eau sous terrain provenant de puits de Sibérie occidentale (2011) dans des zones de non-pergélisol à pergélisol sporadique ont été analysés pour leur composition chimique dans le cadre de la thèse de I. Ivanova, en co-tutelle entre l'université de Romsok et le GET.
- Des cultures bactériennes à croissance hétérotrophique ont été faites à partir d'échantillons d'eau et de biofilms en utilisant divers substrats artificiels ont été réalisées au GET par le chercheur post-doctorant L.S. Shirokova (financement ANR)
- L'extraction et la purification de bactéries aérobiques hétérotrophiques issues de tourbe échantillonnée dans la région de Nojabrsk ont été faites ainsi que des expériences sur les interactions des métaux divalents (Cd, Pb, Zn) avec la tourbe dans le cadre de la thèse de O.

Drozdova, en co-tutelle entre la Russie et la France (supervision par le post-doc ANR L.S. Shirokova).

Les résultats du partenaire 3 obtenus dans le cadre du projet Arctic Metals ont été présentés lors d'une conférence plénière (O.S. Pokrovsky) du symposium international "Erosion et Alteration" tenu à Paris, Académie des Sciences, 24-26 Mars 2012.

#### Papiers publiés ou soumis en 2012 portant les remerciements à Arctic Metals.

- PROKUSHKIN A.S., POKROVSKY O.S., SHIROKOVA L.S., KORETS M.A., VIERS J., PROKUSHKIN S.G., AMON R., GUGGENBERGER G., MCDOWELL W.H. (2011) Sources and export fluxes of dissolved carbon in rivers draining larch-dominated basins of the Central Siberian Plateau. *Environmental Research Letters*, 6, 045212 (14pp), doi:10.1088/1748-9326/6/4/045212.
- POKROVSKY O.S., SHIROKOVA L.S., ZABELINA S.A., VOROBIEVA T.Y., MOREVA O.Y., KLIMOV S.I., CHUPAKOV A.V., SHORINA N.V., KOKRYATSKAYA N.M., AUDRY S., VIERS J., ZOUTIEN C., FREYDIER R. (2012) Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: control of organic matter and iron colloids. *Aquatic Geochemistry*, 18, 115–139, doi: 10.1007/s10498-011-9154-z.
- VASYUKOVA E.V., POKROVSKY O.S., VIERS J., DUPRE B. (2012) New operational method of testing colloid complexation with metals in natural waters. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1226-1237.
- VIERS J., PROKUSHKIN A.S., POKROVSKY O.S., BEAULIEU E., OLIVA P., DUPRÉ B. (2012) Seasonal and spatial variability of element concentration in foliage of boreal forest of Central Siberia on continuous permafrost. *Biogeochemistry*, submitted after revision.
- SHIROKOVA L.S., POKROVSKY O.S., KIRPOTIN S.N., DESMUKH C., POKROVSKY B.G., AUDRY S., VIERS J. (2012) Biogeochemistry of organic carbon, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and trace elements in thermokarst water bodies in discontinuous permafrost zones of Western Siberia. *Biogeochemistry*, submitted after revision.
- POKROVSKY O.S., SHIROKOVA L.S. (2012) Diurnal variations of dissolved and colloidal organic carbon and trace metals in a boreal lake during summer bloom. *Water Research*, submitted

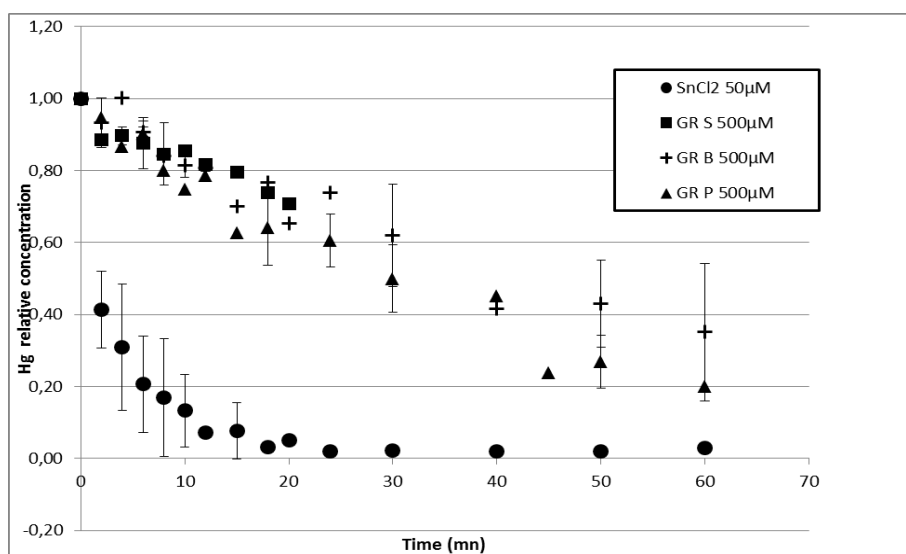
#### **Partenaire 4.**

Objectifs pour la fin 2012:

- Mise en place de cultures pour la production et la récupération de sélénium volatil.
- Quantification des quantités produites et identification des formes chimiques volatiles et non-volatiles.
- Essais de détermination des rapports isotopiques dans la fraction volatile et non-volatiles.

#### **Partenaire 5.**

Un doctorant a été recruté dans le cadre du projet (financement MRES, Ecole doctorale BioSE, Université de Lorraine) au 1<sup>er</sup> octobre 2011, dont le titre est « Potentiel de biométhylation du mercure par des biofilms bactériens ». Parmi les sites de prélèvements pour analyse des biofilms se trouvent les sites sub-arctiques canadiens prévus dans le projet de l'ANR. Des sites de prélèvement ont été sélectionnés pour installer des pièges à biofilms et les supports des pièges qui seront installés sur les sites canadiens ont été optimisés. Enfin, la réactivité avec Hg<sup>II</sup> de composés Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> issues de l'activité microbienne et susceptibles de se retrouver dans les biofilms (rouille verte carbonatée) a été évaluée et comparée avec des minéraux issus de synthèse chimique. Les résultats indiquent que les minéraux biogénérés présentent la même réactivité que les minéraux synthétiques (Fig. 3) et sont de fait susceptibles de rentrer en compétition avec la méthylation du mercure. Ces résultats seront présentés lors du congrès international de Géochimie « Goldschmidt » à Montréal, fin juin 2012 et à l'IAP (Interfaces Against Pollution) à Nancy, juin 2012. Il s'agira par la suite d'évaluer l'effet de cette réduction sur la méthylation nette de Hg<sup>II</sup>. Les premiers essais de méthylation par les biofilms des sites modèles en France sont planifiés pour septembre 2012.



**Figure 3** : Evolution des concentrations relatives en Hg<sup>II</sup> au cours de la réaction de réduction de Hg<sup>II</sup> (HgCl<sub>2</sub>) avec la rouille verte sulfatée d'origine chimique (GR S), la rouille verte carbonatée d'origine biologique stabilisée par des polymères bactériens (GR B), et la rouille verte carbonatée d'origine chimique stabilisée par des phosphates (GR P) et SnCl<sub>2</sub> utilisé comme témoin positif ici. Les essais (non représentés) avec Fe<sup>2+</sup><sub>aq</sub> (FeSO<sub>4</sub>) ne montrent aucune réduction de Hg<sup>II</sup>.

#### Publications 2012 liées au projet Arctic Metals :

- Remy P.P., A. Hazotte, A.-S. Sergent, N. Estrade, K. Hanna, F.P.A. Jorand (2012) Comparative reduction kinetics of both organic and inorganic pollutants by chemically synthesized and biomineralized Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> green rusts. 7<sup>th</sup> International Conference Interfaces Against Pollution, June 10-14<sup>th</sup>, 2012, Nancy, France (communication orale).
- Remy P.P., A. Hazotte, A.-S. Sergent, N. K. Hanna, F. Jorand (2012) Reactivity of chemically synthesized *versus* biomineralized Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> green rusts with both organic and inorganic pollutants. 22<sup>nd</sup> Goldschmidt Conference, June 24-29<sup>th</sup> June, Montreal, Canada (communication affichée).

#### Partenaire 6.

Ensemble avec le partenaire 5 nous avons établi les protocoles expérimentaux pour les incubation des biofilms de différent type et origine pour suivre les cinétiques de méthylation/déméthylation de Hg. Un premier stage de P.P. Remy (doctorant ; partenaire 5) au laboratoire EPOC est prévu pour Juillet ou septembre 2012, afin de mettre en place les premières séries d'incubations et analyses.