

Proposition de sujet de thèse 2024

(A remplir par les équipes d'accueil et à retourner à Isabelle HAMMAD : hammad@cerege.fr
*à renseigner obligatoirement pour la validation du sujet, (1) : A remplir lors de la campagne d'attribution des allocations, à l'issue de la session de juin des Masters

Sujet de doctorat proposé *:

Étude multi-échelle des mécanismes contrôlant la phytodisponibilité du cadmium dans le blé dur et les pommes de terre : transfert sol/plante et devenir.

Encadrant(s), nom, prénom, adresse mail *: Emmanuel Doelsch (doelsch@cerege.fr) ; Marie-Laure Pons (pons@cerege.fr)

Laboratoire *: CEREGE, équipe Environnement Durable

Tableau récapitulatif du sujet

Candidat(e) ⁽¹⁾	
Nom - Prénom :	
Date de naissance :	
Licence (origine, années, mention) :	
Mention et classement au Master 1 année (Xème sur Y)	
Mention et classement au S3 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au S4 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au M2 (année) (Xème sur Y)	
MASTER (nom, université)	
Sujet de doctorat proposé*	
Encadrants (2 max, indiquer si HDR ou pas)*	Emmanuel Doelsch (HDR) ; Marie-Laure Pons (HDR sera soutenue pendant la durée de la thèse)
Laboratoire*	CEREGE
Programme finançant la recherche (indiqué si obtenu ou envisagé) (1)	Obtenu - Pari Scientifique INRAE 2023 « MÉPHYCAS » ("Étude multi-échelle des MÉcanismes contrôlant la PHYtodisponibilité du CADmium dans <i>Solanum tuberosum</i> : transfert sol/plante et devenir dans la plante")

Sujet de doctorat proposé*

Intitulé* :

Étude multi-échelle des mécanismes contrôlant la phytodisponibilité du cadmium dans le blé dur et les pommes de terre : transfert sol/plante et devenir.

Descriptif *:

Contexte

L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture prévoit que la population mondiale dépassera les 9 milliards d'êtres humains en 2050. Afin de répondre aux besoins alimentaires de cette humanité croissante, la production de nourriture, en particulier végétale, va devoir augmenter de ~70%. Ces besoins se répercutent sur les sols agricoles, qui sont soumis à de très fortes pressions anthropiques. La fertilisation de ces sols par des engrais permet d'augmenter leur rendement, mais cet apport peut engendrer des contaminations en métaux et métalloïdes, notamment en cadmium (Cd) et en arsenic, éléments ayant une affinité pour les phosphates. Le cadmium est un métal lourd, écotoxique et bio-

accumulateur, dont l'apport environnemental a augmenté au cours du dernier siècle à cause d'activités anthropiques telles que la combustion de fuels fossiles, la métallurgie des métaux non ferreux ou l'épandage d'engrais phosphatés inorganiques¹. Ce métal de transition se distingue par sa forte mobilité dans les sols (Cd est un élément plutôt soluble) et à l'interface sol/plante, et son extrême toxicité pour presque toutes les formes de vie¹, et ce même à faible concentration². Sa toxicité touche également l'humain, et l'intoxication au cadmium est un enjeu sociétal de santé publique : le Cd est classé cancérigène et provoque des dysfonctionnements corporels majeurs, affectant la fonction rénale ou causant des dommages pulmonaires sérieux, de l'ostéoporose, des accidents vasculaires cérébraux... C'est pourquoi l'apport en Cd doit être contrôlé. L'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) a ainsi défini une dose hebdomadaire tolérable de 2.5 µg par kg pour un adulte³ afin de prévenir les intoxications. Selon l'EFSA, l'apport alimentaire hebdomadaire moyen en Cd pour un européen est de 2.04 µg par kg³, et une grande partie de la population européenne est déjà en situation de surexposition au Cd⁴. L'exposition des européens au Cd se fait plus via la consommation massive de produits végétaux aux concentrations modérées en Cd que par celle épisodique de produits fortement contaminés (algues, cacao). Ainsi, en Europe, les deux sources principales d'apport de Cd via l'alimentation sont la consommation de pommes de terre et de produits dérivés du blé dur³.

Objectifs de la thèse

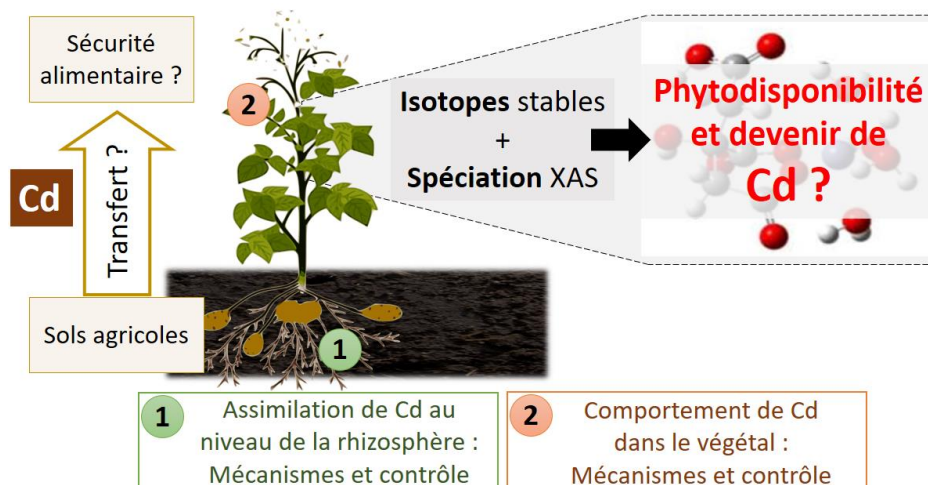
Afin de limiter la concentration en Cd dans ces plantes, plusieurs leviers sont à considérer, et les actions peuvent être menées sur trois fronts : (i) limiter la contamination diffuse des sols en Cd, (ii) limiter le transfert du Cd des sols dans cultures et (iii) limiter la concentration en Cd des parties comestibles.

Les objectifs du sujet de thèse s'inscrivent dans les axes (ii) et (iii). Nous proposons d'étudier les processus contrôlant le transfert du Cd des sols agricoles vers les pommes de terre (*Solanum tuberosum*) et le blé dur (*Triticum durum*) – et donc sa phytodisponibilité – ainsi que les mécanismes régissant son devenir au sein du végétal (e.g. translocation, détoxification, stockage racinaire). Pour le cadmium, mobilité et biodisponibilité dépendent *in fine* de sa spéciation¹, qui sera décrite à l'échelle atomique dans le cadre de la thèse.

La réalisation du projet de doctorat s'appuiera sur une méthodologie innovante naviguant de l'échelle du système sol/plante/rhizosphère à celle de l'atome, par combinaison d'expériences en pots et d'analyses chimiques de pointe – isotopie et spéciation. Ce projet tire parti des récents progrès techniques en spectrométrie de masse à multi-collection, permettant l'analyse des isotopes stables du cadmium, et des progrès des techniques d'absorption des rayons X, pour la détermination *in situ* de la spéciation de Cd^{5,6}. Les isotopes permettent de tracer des sources et des échanges ainsi que des réactions et mécanismes spécifiques dans les plantes. Les techniques de spectroscopie XAS permettent la détermination directe de la spéciation de Cd dans les échantillons de plante, lorsque ceux-ci sont suffisamment concentrés (>2 ppm). Associer ces deux techniques de pointe permet de déchiffrer les liens entre isotopie et spéciation et d'apporter de nouvelles informations sur les mécanismes gouvernant le devenir du cadmium.

Dans cette thèse, nous proposons d'exploiter les forces – individuelles et combinées – de la spectrométrie de masse isotopique et de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- 1) Comment se déroule l'assimilation par *Solanum tuberosum* et *Triticum durum* du cadmium des sols agricoles ? Quelles formes sont phytodisponibles ? Quels sont les paramètres de contrôle (e.g. nature du sol, cultivar) ?
- 2) Quel est le devenir de Cd au sein du végétal : translocation, circulation, stockage, mécanismes de détoxification ? Quels leviers peuvent favoriser l'immobilisation et la détoxification du Cd dans les parties non comestibles de *S. tuberosum* et *T. durum* ?



Programme proposé

Le projet repose sur une combinaison d'expériences de culture (plantes alimentaires sur sols agricoles, en milieu contrôlé), d'analyses (isotopiques, spectroscopie XAS) et l'établissement d'un modèle de comportement de Cd dans les plantes agricoles. Il nécessite la réalisation de 4 volets principaux, et tire parti de l'expertise de l'équipe Environnement Durable du CEREGE ainsi que de l'équipement de pointe du laboratoire.

Volet 1 – Cultures en milieu contrôlé.

Afin de tester l'impact des propriétés des sols (e.g. pH, CEC, % argile, etc.) sur la phytodisponibilité de Cd, les cultures seront réalisées sur une sélection de sols issus de parcelles agricoles expérimentales (SOERE PRO) représentatifs des sols agricoles européens (e.g. calcosol, luvisol). Différents cultivars de blé et pommes de terre seront testés. Pour les besoins de la spectroscopie XAS, les expériences seront menées sur sols légèrement dopés en Cd et sur sols naturels.

Volet 2 – Localisation et spéciation de Cd dans la plante : ce que les analyses par rayons X nous apprennent sur le devenir de Cd dans le continuum sol-plante.

Les mesures de spéciation de Cd par spectroscopie XAS dans les plantes du volet 1 seront réalisées sur ligne de lumière synchrotron (e.g. ligne FAME de l'ESRF, SAMBA de Soleil ou I20 de Diamond). Ce volet exploitera également les plateformes analytiques MATRIX et LA-ICPMS du CEREGE pour imager/localiser/quantifier le Cd dans la plante.

Volet 3 – Couplage isotopie et spéciation de Cd : quels liens et comment utiliser les isotopes de Cd comme traceurs ?

Les mesures de composition isotopique de Cd dans les plantes seront réalisées au CEREGE sur le MC-ICPMS Neptune+ de la plateforme analytique Envitop. Couplées aux analyses du volet 3, elles permettront de caractériser le fractionnement isotopique de Cd dans les plantes en fonction des changements de spéciation dans le végétal.

Volet 4 – Bilan : modélisation du comportement de Cd dans les plantes et application en conditions naturelles.

A l'aide des résultats des volets 2 et 3, l'objectif sera de développer un modèle de comportement du Cd dans les plantes (modèle de boîte géochimique de répartition des isotopes de Cd) applicable en conditions naturelles, et permettant de déchiffrer le signal isotopique de Cd dans les plantes agricoles.

Profil recherché

Le/la candidat.e devra avoir suivi une formation scientifique en sciences de la vie ou sciences de la Terre, avec option/mention sciences de l'environnement. Le/la candidat.e aura de solides connaissances en géochimie, ainsi qu'une expérience de travail expérimental en laboratoire. Une expérience (cours ou stage) en géochimie isotopique et/ou des compétences en biologie végétale seraient un plus. Le/la doctorant.e devra maîtriser l'anglais et posséder de bonnes capacités rédactionnelles.

Bibliographie : 1. Cullen & Maldonado. *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* vol. 11 31–62. 2. Das et al. *Environmental Pollution* **98**, 29–36 (1997). 3. *EFSA Journal* **10**, 2551 (2012). 4. Clemens et al. *Trends in Plant Science* **18**, 92–99 (2013). 5. Wiggerhauser et al. *Environmental Pollution* 115934 (2020). 6. Pons et al. *Environmental Pollution* **279**, 116897 (2021).

Détail du Programme finançant la recherche* :

Pari Scientifique INRAE 2023 « MÉPHYCAS » – Étude multi-échelle des MÉcanismes contrôlant la PHYtodisponibilité du CADmium dans *Solanum tuberosum* : transfert sol/plante et devenir dans la plante").

PI : Marie-Laure Pons.

Directeur(s) de thèse proposé(s)*

(limiter au plus à deux personnes principales, dont au moins une titulaire de l'HDR)

Emmanuel Doelsch

Marie-Laure Pons

Directeur HDR proposé*

Nom - Prénom : Doelsch – Emmanuel

Corps : DR

Laboratoire (i.e. formation contractualisée de rattachement, éventuellement équipe au sein de cette formation) : CEREGE, Équipe Environnement Durable

Adresse mail : doelsch@cerege.fr

Choix de cinq publications récentes (souligner éventuellement les étudiants dirigés co-signataires) :

Le Bars M., Levard C., Legros S., Vidal V., Montes M., Fernandez Martinez A., Michel F. M., Thill A., Prélot B., Dublet-Adli G., Borschneck D., Rose J., **Doelsch E.** *Size and strain of zinc sulfide nanoparticles altered by interaction with organic molecules*. Environmental Science & Technology, 56 (23), 16831-16837.

Formentini T. A., Basile Doelsch I., Legros S., Friedrich A., Pinheiro A., Fernandes C. V. S., Mallmann F. J. K., Borschneck D., da Veiga M., **Doelsch E.** *Copper (Cu) speciation in organic-waste (OW) amended soil: instability of OW-borne Cu(I) sulfide and role of clay and iron oxide minerals*. Science of Total Environment, 848, 157779.

Le Bars M., Legros S., Levard C., Chevassus-Rosset C., Montes M., Tella M., Borschneck D., Guihou A., Angeletti B., **Doelsch E.** 2022 *Contrasted fate of zinc sulfide nanoparticles in soil revealed by a combination of X-ray absorption spectroscopy, diffusive gradient in thin films and isotope tracing*. Environmental Pollution 292, Part B:118414, 9 p.

Formentini T. A., Basile Doelsch I., Borschneck D., Venzon J., Pinheiro A., Fernandes C. V. S., Mallmann F. J. K., da Veiga M., **Doelsch E.** 2021 *Redistribution of Zn towards light-density fractions and potentially mobile phases in a long-term manure-amended clayey soil*. Geoderma, 394:115044, 9 p.

Hodomihou R.N., Feder F., Legros S., Formentini T. A., Lombi E., **Doelsch E.** 2020 *Zinc speciation in organic waste drives its fate in amended soils*. Environment Science & Technology, 54, 12034–12041.

Thèses encadrées ou co-encadrées au cours des quatre dernières années*

Nom : DUBARD Ludovic

Intitulé : Utilisation d'une approche combinée Microbiologie-Géochimie pour identifier les déterminants de la toxicité du cuivre

Type d'allocation : INTER-ED

Date de début de l'allocation de doctorat : octobre 2023

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : ANR

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 50%

Nom : MASTARI Nada

Intitulé : PHYTOAVAILABILITY OF CADMIUM FROM INORGANIC FERTILIZERS: EXPERIMENTAL AND MODELING APPROACHES

Type d'allocation : Thèse financée par le programme mentionné ci-dessous

Date de début de l'allocation de doctorat : octobre 2023

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : Contrat de collaboration de recherche tripartite entre OCP S.A. - Université Mohammed VI Polytechnique (UM6P) et Aix Marseille Université

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 33%

Nom : WAGON Sarah

Intitulé : Stimuler le continuum plantes-microorganismes-minéraux pour stocker du carbone dans les sols : focus sur la stabilisation des rhizodépôts

Type d'allocation : Institut ITEM

Date de début de l'allocation de doctorat : janvier 2022

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : projet ITEM Rhizocarbone+

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 50%

Nom : CLEMENT Emma

Intitulé : Adaptation des méthodes utilisées en Analyse de Cycle de Vie pour évaluer l'impact écotoxicologique des éléments trace dans les sols agricoles amendés avec des produits résiduaux organiques

Type d'allocation : ADEME + CIRAD

Date de début de l'allocation de doctorat : octobre 2021

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : projet ADEME ACV–Ecoto(Mi)x

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 33%

Nom : PAPPOE Abraham

Intitulé : Utilisation d'une approche combinée isotopes stables - spéciation pour comprendre l'impact à long terme de l'épandage des effluents organiques sur les sols agricoles

Type d'allocation : INRAe + CIRAD

Date de début de l'allocation de doctorat : octobre 2020

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : projet EC2CO DECODE

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 50 %

Autre directeur proposé (éventuellement)*

Nom - Prénom : Pons – Marie-Laure

Corps : CR

Adresse mail : pons@cerege.fr

Laboratoire (i.e. formation contractualisée de rattachement, éventuellement équipe au sein de cette formation) : CEREGE, Équipe Environnement Durable

Choix de cinq publications récentes (souligner éventuellement les étudiants dirigés co-signataires) :

1. Ossa Ossa F., **Pons, M.L.**, Bekker, A., Hofmann, A., Poulton, S.W., Andersen, M.B., Agangi, A., Gregory, D., Reinke, C., Steinhilber, B., Marin-Carbonne, J., and Schoenberg, R., 2023. Zinc enrichment and isotopic fractionation in a marine habitat of the c. 2.1 Ga Francevillian Group: A signature of zinc utilization by eukaryotes? *Earth and Planetary Science Letters*, 611, p.118147.
2. **Pons, M.L.**, Collin, B., Doelsch, E., Chaurand, P., Fehlauer, T., Levard, C., Keller, C. and Rose, J., 2021. X-ray absorption spectroscopy evidence of sulfur-bound cadmium in the Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* and the non-accumulator *Solanum melongena*. *Environmental Pollution*, 279, p.116897.
3. Rosca, C., König, S., **Pons, M.L.** and Schoenberg, R., 2021. Improved protocols for Zn purification and MC-ICP-MS analyses enable determination of small-scale Zn isotope variations. *Chemical Geology*, 586, p.120440.
4. **Pons, M.L.**, Millet, M.A., Nowell, G.N., Misra, S. and Williams, H.M., 2020. Precise measurement of selenium isotopes by HG-MC-ICPMS using a 76–78 double-spike. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(2), pp.320-330.
5. Inglis, E.C., Debret, B., Burton, K.W., Millet, M.A., **Pons, M.L.**, Dale, C.W., Bouilhol, P., Cooper, M., Nowell, G.M., McCoy-West, A.J. and Williams, H.M., 2017. The behavior of iron and zinc stable isotopes accompanying the subduction of mafic oceanic crust: A case study from Western Alpine ophiolites. *Geochemistry, geophysics, geosystems*, 18(7), pp.2562-2579.

Thèses encadrées ou co-encadrées au cours des quatre dernières années*

Nom : Abrar Fatiha

Intitulé : Tracing Cd phytoavailability in the soil-plant system using a combined approach

Type d'allocation : Thèse financée par le programme mentionné ci-dessous

Date de début de l'allocation de doctorat : octobre 2023

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : Contrat de collaboration de recherche tripartite entre OCP S.A. - Université Mohammed VI Polytechnique (UM6P) et Aix Marseille Université

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 50%

Nom : Wang Yungfeng

Intitulé : “The response of marine carbon-nitrogen-zinc geochemical cycling to the ~183 Myrs Toarcian global warming”

Type d'allocation : China Scholarship Council (No. 201706400079) – Thèse effectuée à l'Université de Tübingen (groupe Géochimie Isotopique)

Date de début de l'allocation de doctorat : 01.10.2017

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) : 15.09.2021

Programme finançant la recherche : China Scholarship Council (No. 201706400079)

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) : Chercheur Postdoctorant, Université McGill (Canada)

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : 25%