



**Ecole Doctorale**  
**Energie Matériaux Sciences de la Terre et de l'Univers**

**Contrat doctoral institutionnel 2017**

**1. Informations administratives :**

- Nom du Directeur de thèse : Christophe Tournassat
- Nom de l'éventuel co-Directeur :
- Nom du co-encadrant : Sylvain Grangeon, 2011, soutenance HDR programmée en 2018
- Unité : UMR 7327 ISTO Université d'Orléans/CNRS/BRGM
- Email du Directeur de thèse : [c.tournassat@brgm.fr](mailto:c.tournassat@brgm.fr)

**2. Titre de la thèse :**

Cinétiques et mécanismes des processus d'échanges anioniques dans les rouilles vertes nanocristallines.

**3. Résumé :**

Les minéraux nanocristallins sont ubiquistes dans les environnements de basse température tels que la zone critique, où ils contrôlent le cycle de nombreux éléments majeurs (p. ex. nutriments) et trace (métaux, actinides). Cette exceptionnelle réactivité est liée à leur faible taille, qui induit une grande surface spécifique et donc une forte densité massique de sites d'adsorption pour les polluants, et est accentuée quand ces minéraux sont lamellaires. Parmi les minéraux lamellaires des sols, la Fougèrite occupe une place à part dans les sols hydromorphes (« gleysols »). La Fougèrite est longtemps restée inaperçue dans les analyses de sol, notamment en raison de sa taille nanométrique et de sa forte réactivité à l'oxygène de l'atmosphère, qui la transforme rapidement en oxydes de fer. La Fougèrite fait partie de la famille des minéraux hydroxydes double lamellaire et présente des capacités d'adsorption des espèces anioniques remarquables, en faisant un des composants clefs pour la compréhension des cycles (bio)géochimiques des espèces anioniques dans les sols (e.g.,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). La forte dépendance de sa stabilité aux conditions d'oxydo-réduction environnante en fait également un matériau réactif qui peut apparaître ou disparaître d'un milieu en fonction de forçages externes tels que les cycles saisonniers ou climatiques. Mieux comprendre et quantifier les

cycles géochimiques des espèces anioniques dans les sols réducteurs requiert ainsi de se pencher sur la dynamique des réactions affectant ce minéral.

Le projet de thèse se focalise sur les mécanismes fondamentaux des processus d'adsorption des anions à la surface de la Fougèrite et de leur influence sur sa forme cristallographique et sa stabilité. L'objectif de la thèse est de fournir des chemins réactionnels quantifiés des points de vue minéralogiques, thermodynamiques et cinétiques pour pouvoir mieux modéliser les transferts d'espèces anioniques dans les sols. Pour ce faire, les différents mécanismes d'adsorption seront étudiés par voie humide classique (synthèse de Fougèrite et acquisition d'isothermes d'adsorption ainsi que de cinétiques de réaction), combinée à des analyses du solide principalement par diffraction des rayons X (incluant les mesures par fonction de distribution de paires atomiques - PDF - sur source synchrotron), microscopie électronique à transmission à haute résolution, et spectrométries EXAFS et Mössbauer, afin de relier les propriétés d'adsorption de la Fougèrite aux changements de sa structure. L'ensemble de ces informations sera utilisé pour construire un modèle d'adsorption de type complexation de surface / échange anionique qui peut être implémenté dans des approches de modélisation de type transport réactif, afin de relier cette réactivité à des prédictions de cycles d'oxydo-réduction dans les sols.