

MnOx(Red) : Interactions redox entre les oxydes de manganèse lamellaires et la matière organique des sols

La vernadite est un oxyde de manganèse lamellaire (MnOx) ubiquiste dans le milieu naturel. Il se présente ainsi sous forme de grains, nodules ou vernis dans les sols et les sédiments, marins ou lacustres, et ce sous des climats polaires, tempérés ou arides. Dans ces différents contextes, la vernadite contrôle, ou influence fortement, le devenir de nombreux éléments-trace (métaux de transition, actinides, terres rares) et de molécules organiques polluantes ou non. Cette exceptionnelle capacité de la vernadite à adsorber des éléments-trace, à les incorporer dans sa structure, ou encore à dégrader/oxyder des molécules organiques en les oxydant résulte de la combinaison i) de sa nano-cristallinité (les cristaux de vernadite ont typiquement des tailles de l'ordre de 10 nm dans le plan du feuillet et de 1 nm perpendiculairement) qui confère à la birnessite des surfaces spécifiques et une proportion de sites de bordure, réactifs, élevées et ii) d'une charge foliaire permanente élevée. De manière systématique, les feuillets de vernadite, idéalement formés d'octaèdres $Mn^{4+}O_6$ partageant des arêtes, présentent en effet des lacunes octaédriques et/ou des substitutions isomorphiques de Mn^{4+} par des cations de moindre valence (p.ex. Mn^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+}). Ces deux types de défauts ponctuels engendrent un déficit de charge foliaire qui peut atteindre 1.6 unité de valence par octaèdre, une charge 5x plus élevée que dans les argiles (smectites).

Dans les environnements de surface, et en particulier dans les sols, la vernadite est en contact avec la matière organique fraîche et ses produits de dégradation (p.ex. acides humiques et fulviques). A ce jour, ni les mécanismes ni la cinétique des réactions redox entre la vernadite et les acides organiques n'ont été étudiés pour eux-mêmes ou pour leurs implications sur le cycle biogéochimique des éléments-trace dans l'horizon organique des sols. La seule étude expérimentale connue des interactions entre vernadite et acides humiques (AH) a montré la libération croissante de Mn^{2+} en solution avec l'augmentation de la quantité d'AH en contact avec la vernadite, suggérant une réaction redox entre AH et vernadite semblable à celle observée avec des contaminants organiques. Ni l'évolution des AH, ni l'influence de la nature de l'AH (provenance – sol ou rivière, teneurs en C, N, S, P, ...) n'ont cependant été analysées. La probable évolution structurale de la vernadite en présence de Mn^{2+} n'a pas non plus été étudiée.

Ce sujet de thèse se situe donc dans ce contexte global visant à comprendre, et modéliser, les interactions entre MnOx naturels (vernadite) et matière organique des sols (acides humiques et fulviques en particulier) et leurs implications sur le cycle biogéochimique de la matière organique (naturelle ou contaminants) et des éléments-trace dans les sols.

Les deux proposant possèdent une expertise reconnue des MnOx naturels et de leurs analogues synthétiques. Dans un premier temps, ces analogues synthétiques seront produits expérimentalement avec un contrôle de la taille des cristaux produits, de leur densité de lacunes foliaires, du degré d'oxydation moyen du manganèse dans ces structures, ... Dans un deuxième temps ces différents MnOx seront mis en contact avec des acides organiques de grande taille (acide gallique, ...) pour déterminer l'impact de la taille des chaînes sur la capacité de dégradation. Ces MnOx seront également mis en contact avec des acides organiques (fulviques et humiques) naturels de diverses provenances (sols, rivières) pour déterminer l'influence de leur composition chimique (C, N, S, P) sur la réactivité.

L'analyse des matières organiques en solution visera à en déterminer la composition élémentaire (chimie en solution), la taille et la structuration des chaînes carbonées (spectrométrie UV) et la nature des groupements fonctionnels (spectrométrie IR). Ces mêmes techniques analytiques seront mises en œuvre sur la fraction solide des échantillons et complétées dans ce cas par le couplage de techniques microscopiques (microscope électronique en transmission du SIMAP co-financé par l'OSUG), diffractométriques (diffractomètres de rayons X de l'ISterre – co-financement OSUG – et sources synchrotron) et spectroscopiques (spectroscopie d'absorption des rayons X, sources synchrotron). Les groupements fonctionnels impliqués dans les interactions entre matière organique et MnOX seront également déterminées par spectro-microscopie (Scanning Transmission X-ray Microscopy, sources synchrotron). L'ensemble de ces techniques est maîtrisé par les proposant.

Le(la) candidat(e) devra avoir une solide formation en chimie physique (environnementale), chimie des matériaux, minéralogie et/ou cristallographie.

Cette thèse est co-financée par le Labex OSUG@2020 et le BRGM et sera co-encadrée par Bruno Lanson (ISterre – Grenoble) et Sylvain Grangeon (BRGM – Orléans).

Contacts :

- bruno.lanson@univ-grenoble-alpes.fr / 04 76 63 51 95
- s.grangeon@brgm.fr / 02 38 64 35 11