

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

 nergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par : Léo CHEVRIER

pour l'obtention du titre de : Docteur de l'Université d'Orléans

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Caractérisation de la réactivité redox des minéraux argileux : approche thermocinétique

Thèse dirigée par : M. Christophe TOURNASSAT, Professeur, Université d'Orléans

Soutenue le 19 novembre 2025 devant un jury composé de :

RAPPORTEURS :

Mme Jocelyne BRENDLÉ
M. Emmanuel TERTRE

Professeur, l'Université de Mulhouse
Professeur, l'Université de Poitiers

EXAMINATEURS :

M. Laurent DE WINDT
Mme Lydie LE FORESTIER
Mme Anaëlle SIMONNEAU

Directeur de Recherche, MINES Paris - Université PSL
Professeur, Université d'Orléans, **Présidente du Jury**
Maître de Conférences, Université d'Orléans

INVITÉS :

M. Sylvain GRANGEON
M. Claude LE MILBEAU

Chercheur, BRGM - Orléans
Ingénieur de recherche, Université d'Orléans

Remerciements

Pour commencer, je remercie Christophe Tournassat, qui m'a accompagné depuis le master dans mon parcours de formation. Malgré tes nombreuses responsabilités, tu as toujours su m'accorder du temps et me soutenir, avec bonne humeur et bienveillance. Par ton regard et tes conseils, tu as su m'orienter dans la bonne direction. Tu m'as ouvert les portes du monde de la recherche, et je t'adresse donc un grand merci. J'espère que ce travail est à la hauteur de tes attentes.

Je remercie ensuite Claude Le Milbeau, Nicolas Freslon et Marielle Hatton pour leur aide précieuse, volontaire et enjouée au cours des nombreuses heures passées dans les laboratoires de l'ISTO. J'espère que vous ne me tiendrez pas rigueur des quelques produits peu fréquentables que j'ai amenés dans les locaux. Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de l'équipe bio-géosystèmes continentaux pour leur accueil chaleureux au sein du laboratoire.

Je suis également reconnaissant à Sylvain Grangeon, qui m'a accueilli au BRGM durant ces années de thèse, toujours avec le sourire et la bonne humeur qui le caractérisent. Je te remercie chaleureusement pour tout cela, ainsi que pour ton aide précieuse, tant au laboratoire qu'au synchrotron.

Merci à Anaëlle Simonneau, tout d'abord, pour m'avoir accordé sa confiance pour dispenser des cours ; j'ai pris beaucoup de plaisir à effectuer à tes côtés ce premier pas dans le monde de l'enseignement. Et ensuite pour m'avoir pris dans ta valise direction Olomouc dans le cadre du projet Barrande. Je remercie aussi Gildas Ratié, qui était du voyage, ainsi que Veronica Veselska et Jan Filip, qui nous ont chaleureusement accueillis au laboratoire d'Olomouc et aux côtés desquels j'ai eu l'occasion de m'enrichir.

Merci à Anthony Beauvois pour son investissement au cours de la semaine passée au synchrotron SOLEIL, ainsi que pour son appui dans le traitement des données récoltées. Merci à Éric Bourhis pour son accueil à l'ICMN et son assistance lors des analyses XPS. Merci également à Stéphane Touzelet de m'avoir prêté main-forte au laboratoire du BRGM.

Merci à toute l'équipe administrative pour son travail indispensable : Marie-France Rouillier, Olivier Gaudefroy, Fabienne Gentillet, Virginie Lancelot, Nathalie Rolland, Nathalie Rouchon, Nathalie Pothier, Ferly Clodomar et Carole Reddy. Je remercie également le personnel informatique, Julien Catherine et Yohann Brossard, pour leurs interventions, ainsi qu'Esteban Le Moing et Frédéric Savoie pour leur aide à l'atelier.

Merci à la « horde » de doctorants, ainsi qu'à tous mes amis qui m'ont accompagné depuis le début de ce projet. Merci aussi à Pengyuan Gao et Lauretz Maya Fogoang, avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau durant ces années.

Merci à l'ensemble des enseignants qui, depuis la licence puis au cours du master à l'ISTO, m'ont guidé vers cette thèse et ont su transmettre avec passion leur savoir et leur enthousiasme. Une pensée particulière pour Christian Di Giovanni, dont la bienveillance et la qualité de son enseignement furent une source d'inspiration pour celles et ceux qui ont eu la chance d'être ses étudiants.

Ma profonde reconnaissance va également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse : Jocelyne Brendlé, Emmanuel Tertre, Laurent De Windt, Lydie Le Forestier et Anaëlle Simonneau.

Je tiens également à adresser ma reconnaissance à mes proches, dont le soutien a été tout aussi précieux.

Merci à ma belle-famille, qui m'a toujours bien accueilli. Aurette, Ingrid, Cécile, Bobby, Roxane, Jacqueline, Yves, Tina, Sarah, Kate et Emily, vous rendre visite est toujours un plaisir.

À mes parents, j'adresse toute ma gratitude. Votre affection m'a accompagné tout au long de ce parcours exigeant. Merci papa de m'avoir transmis ta passion pour les sciences naturelles, et merci maman de m'avoir toujours soutenu avec tant de générosité.

À mes sœurs, Doris, Pénélope, Calypso, Nausicaä, ces lignes sont pour vous, en remerciement pour votre enthousiasme et le soutien que vous m'avez toujours apporté.

À Florence. Merci d'avoir été à mes côtés pendant toutes ces années. Ton amour a été un soutien essentiel. J'ai hâte de vivre la nouvelle aventure qui nous attend.

Et pour finir, je te remercie, Kazan, pour ta joie de vivre, qui a rendu mes journées plus légères.

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Positionnement général des travaux	5
1.2	Réactions d'oxydoréduction : définition	6
1.3	Principes thermodynamiques des réactions redox et mesures en laboratoire	7
1.3.1	Énergie libre des réactions redox et potentiel de Nernst	7
1.3.2	Quantification des potentiels de Nernst des couples redox aqueux .	7
1.3.3	Influence du pH sur le potentiel redox	10
1.3.4	Échelle des potentiels redox	10
1.3.5	Équivalences E_h - pe - pO_2 - pH_2	11
1.4	Mesure du potentiel redox dans les environnements naturels	13
1.5	Calcul du potentiel redox	14
1.6	Représentation en deux dimensions des systèmes redox : diagrammes E_h - pH, de Pourbaix	21
1.7	Exemples d'influence des réactions redox sur le devenir des contaminants .	22
1.8	Réactivité redox du fer	23
1.8.1	Abondance et spéciation du fer	23
1.8.2	Les minéraux porteurs de fer en valence mixte	26
1.8.3	Deux exemples de l'importance environnementale des minéraux porteurs de fer	27
1.9	Problématique et objectifs de la thèse	28
1.10	Organisation du manuscrit	29
2	Réactivité redox des minéraux argileux	31
2.1	Définitions et classification des minéraux argileux	31
2.2	Réactivité du fer structural des minéraux argileux	34
2.3	Potentiel redox du fer structural des minéraux argileux	35
2.3.1	Difficulté de la mesure du potentiel d'un couple redox au sein d'une structure solide	35
2.3.2	Méthode de mesure du potentiel redox dans un solide sans média- teur électrochimique	36
2.3.3	Méthode de mesure du potentiel redox dans un solide avec utiliza- tion de médiateurs électrochimiques en solution	37
2.4	Question soulevée	42
3	Approche expérimentale et choix des systèmes étudiés	43
3.1	Description générale de l'approche	43
3.2	Réactivité redox du chrome	43

3.3	Réactivité redox de composés organiques	48
3.3.1	Composés polychlorés	48
3.3.2	Composés nitroaromatiques	49
3.4	Résumé des informations nécessaires pour l'application de la méthode . . .	52
4	Matériels et méthodes génériques	53
4.1	Aperçu d'ensemble	53
4.2	Préservation de l'anoxie	53
4.3	Préparation des solutions	54
4.4	Préparation des minéraux argileux	55
4.4.1	Résumé de la méthode de préparation	55
4.4.2	Mise en suspension	55
4.4.3	Fractionnement granulométrique	55
4.4.4	Attaque acide	56
4.4.5	Attaque réductrice	56
4.4.6	Attaque à l'eau oxygénée	56
4.4.7	Réduction du fer structural	57
4.5	Analyse des espèces en solution	57
4.5.1	Spectrophotométrie	57
4.5.2	GCMS	58
4.6	Caractérisation des minéraux argileux	58
4.6.1	Composition chimique	58
4.6.2	Spéciation du fer par spectrométrie Mössbauer	59
4.6.3	Spéciation du fer par spectroscopie de photoélectrons X	60
5	Sonder la réactivité redox d'une nontronite réduite avec le CrO_4^{2-}	61
5.1	Résumé	61
5.2	Introduction	62
5.3	Matériels et méthodes	64
5.3.1	Conditions expérimentales	64
5.3.2	Analyses Quick-XAS de la spéciation du fer structural d'une suspension de nontronite durant la réduction de Cr(VI)	64
5.3.3	Traitement des données Quick-XAS	66
5.3.4	Modélisation géochimique	67
5.4	Résultats et discussion	67
5.4.1	Teneur en Fe et état redox dans les échantillons purifiés et réduits de N _{Au} -1	67
5.4.2	Oxydation rapide du Fe(II) après les premiers ajouts de CrO_4^{2-} . . .	69
5.4.3	Coexistence de deux processus de réaction	72
5.4.4	Mécanisme de la réaction rapide	73
5.4.5	Contrôle thermodynamique vs. contrôle cinétique	74
5.5	Implications environnementales	78

6	Utilisation d'un contaminant organique en tant qu'espèce sonde du potentiel redox	79
6.1	Résumé	79
6.2	Matériels et méthodes	79
6.2.1	Expérimentation en réacteur en conditions contrôlées	79
6.2.2	Modélisation géochimique	80
6.2.3	Estimation du potentiel redox pour les composés organiques	81
6.3	Résultats et discussion	84
6.3.1	Réduction de composé nitroaromatique par le Fe(II) structural	84
6.3.2	Mécanisme de réduction du 2'-nitroacétophénone	88
6.3.3	Valeur de E_h calculé	88
6.3.4	Un équilibre thermodynamique?	91
6.4	Implications environnementales	92
7	Conclusion et perspectives	95
7.1	Résultats obtenus	95
7.2	Travaux récents	96
7.3	Perspectives	97
8	Annexes	99
8.1	Code de calcul méthode de contribution de groupe	100
8.2	Caractérisation de la nontronite NAu-1	102
8.3	Expériences en synchrotron	102
8.4	Déconvolution des spectres d'absorption des expériences utilisant des composés nitroaromatiques	107

1 Introduction

1.1 Positionnement général des travaux

Les mécanismes d'échange d'électron entre espèces chimiques sont à la base du principe de fonctionnement des piles électrochimiques. Ils sont également un aspect fondamental des réactions de métabolisme, telles que la respiration ou la photosynthèse, de combustion, ou de corrosion des métaux. Les domaines d'étude de ces réactions sont ainsi très divers. Ils incluent les domaines de l'énergie (ex : conception des batteries), la médecine (ex : effets des antioxydants sur l'organisme), ou encore de l'industrie métallurgique (ex : extraction des métaux). Dans le domaine des sciences environnementales, au cœur de ce travail de thèse, la prédiction des flux élémentaires dans la zone critique est intimement liée à notre compréhension de la dynamique des fronts réactifs qui font intervenir des transferts d'électrons entre plusieurs espèces chimiques, les réactions d'oxydoréduction, ou réactions redox.

Dans les systèmes naturels, les réactions métaboliques qui fournissent aux cellules vivantes leur énergie sont des réactions redox entre un donneur d'électrons, comme les atomes de carbone dans un composé organique, et un accepteur d'électrons tels que les atomes d'oxygène dans le dioxygène de l'air. La plupart de ces réactions redox libèrent de grandes quantités d'énergie, ce qui est également souvent synonyme de barrières cinétiques de réaction, c'est-à-dire que les réactions, même si elles sont thermodynamiquement possibles, ne se font pas, ou du moins très lentement, sans l'intervention d'un processus catalytique. Les processus de catalyse peuvent prendre place de façon abiotique à la surface de minéraux, ou avec l'aide d'une médiation biologique via un processus enzymatique. Les réactions redox sont ainsi souvent des processus hors-équilibre thermodynamique, dont les cinétiques sont évolutives et dépendantes de la nature des phases minérales présentes dans le milieu, de la présence ou non de matériel biogénique, et de la nature de celui-ci.

Prédire par modélisation géochimique le devenir d'un système régi par des réactions redox est particulièrement difficile car cela nécessite de prendre en compte la réactivité redox de multiples acteurs dont certains sont, jusqu'à présent, peu, mal, ou pas du tout caractérisés. Les vingt dernières années ont vu une explosion des travaux expérimentaux et théoriques sur les transferts d'électrons en provenance de, et vers des phases minérales et organiques, qui peuvent agir comme source et puits transitoires d'électrons, et ce, sans processus de dissolution / précipitation des phases minérales transformées par ces réactions, ou sans dégradation complète de la matière organique. C'est en particulier

le cas pour les minéraux contenant des métaux à valence mixte comme le fer pouvant se trouver sous forme de Fe^{2+} et Fe^{3+} , et pour les substances humiques dont certains groupes fonctionnels, dont les quinones/hydroquinones, sont à l'origine de propriétés redox réversibles (Klüpfel et coauteurs, 2014; Davranche et coauteurs, 2020).

Étant donné la présence ubiquiste des minéraux argileux porteurs de fer dans la zone critique, la caractérisation de leurs propriétés redox est ainsi nécessaire pour pouvoir faire des calculs prédictifs de l'évolution géochimique des systèmes naturels et anthropisés. Dans ce travail de thèse, je me suis ainsi attelé à améliorer notre compréhension des mécanismes et contrôles de la dégradation de contaminants organiques et d'immobilisation ou remobilisation de contaminants inorganiques en présence de minéraux argileux porteurs de fer. Afin de mieux introduire les questions principales relatives à ce sujet, la suite de cette introduction rappelle les grands principes thermodynamiques régissant les réactions redox, de la mesure du potentiel redox et des difficultés relatives à leur mesure et à leur calcul.

1.2 Réactions d'oxydoréduction : définition

Les réactions d'oxydoréduction, appelées réactions redox, sont des réactions chimiques au cours desquelles un ou plusieurs électrons sont transférés d'une espèce chimique dite réductrice vers une espèce chimique dite oxydante. Lors de la réaction, l'oxydant se réduit et le réducteur s'oxyde. Le réactant oxydant est aussi appelé l'accepteur d'électrons, tandis que le réactant réducteur est le donneur d'électrons.

Une réaction redox peut s'écrire de façon générique (Appelo et Postma, 2004) :



où "ox" désigne les espèces oxydées et "red" les espèces réduites. A_{red} et C_{ox} sont respectivement les espèces réduites et oxydées d'un même élément et constituent un couple redox (ex : Fe^{3+} et Fe^{2+}). A_{red} est également appelé le réducteur conjugué de C_{ox} . Il en est de même pour le couple redox D_{red} et B_{ox} . Un couple redox est toujours noté dans le sens oxydant/réducteur (ex : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

Dans la réaction 1.1, n électrons sont échangés mais on note que la forme de l'équation ne fait pas apparaître de façon explicite ces électrons échangés. Pour les mettre en évidence, une réaction redox peut être décomposée en deux demi-réactions :



1.3 Principes thermodynamiques des réactions redox et mesures en laboratoire

1.3.1 Énergie libre des réactions redox et potentiel de Nernst

La variation d'énergie libre ($\Delta_r G$) de la réaction redox générique 1.1 s'exprime classiquement par l'équation suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \frac{(C_{\text{ox}})^c (D_{\text{red}})^d}{(A_{\text{red}})^a (B_{\text{ox}})^b} \quad (1.4)$$

où $\Delta_r G^o$ (J mol^{-1}) est l'énergie libre de la réaction dans les conditions standard (pression standard $p^o = 1$ bar ou 1 atm suivant les bases de données, température standard $T^o = 298.15$ K), R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T est la température (K), et les termes entre parenthèses correspondent aux activités des espèces chimiques impliquées dans la réaction.

Cette variation d'énergie libre est associée à une variation de potentiel E (en V), appelé potentiel de Nernst, qui suit la relation :

$$\Delta_r G = -nFE \quad (1.5)$$

avec dans les conditions standards :

$$\Delta_r G^o = -nFE^o \quad (1.6)$$

où on rappelle que n est le nombre d'électrons échangés pendant la réaction et où F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$). En combinant les équations 1.4, 1.5 et 1.6, On obtient ainsi :

$$E = E^o - \frac{RT \ln 10}{nF} \log_{10} \frac{(C_{\text{ox}})^c (D_{\text{red}})^d}{(A_{\text{red}})^a (B_{\text{ox}})^b} \quad (1.7)$$

Comme pour toute réaction chimique, le sens d'évolution d'une réaction redox peut être prédit grâce au signe de la variation d'énergie libre de la réaction. La réaction est spontanée du terme de gauche vers celui de droite si $\Delta_r G < 0$, ce qui correspond à la condition $E > 0$. La prédiction du sens d'évolution d'une réaction redox peut ainsi être réalisée en quantifiant la valeur de potentiel de Nernst de la réaction. Pour cela, il est nécessaire de connaître les valeurs des potentiels de chaque réaction d'intérêt dans les conditions standard, le E^o .

1.3.2 Quantification des potentiels de Nernst des couples redox aqueux

Chaque réaction redox étant par nature dépendante de deux couples redox, il est pratique de pouvoir comparer les propriétés de l'ensemble des couples à un unique couple redox de référence. Par convention, la référence est le couple redox $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ pour lequel le E^o est fixé à 0 V :



Une réaction redox correspondant à un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant, la mesure du potentiel de Nernst correspondant est possible par l'intermédiaire d'une cellule électrochimique. Une cellule électrochimique est divisée en deux parties, deux demi-piles, dont chacune est le siège d'une demi-réaction redox. Le transfert d'électrons s'effectue à travers un fil de cuivre qui relie les deux demi-piles, et la différence de potentiel est mesurée entre les deux demi-piles (Stumm et coauteurs, 1996).

La figure 1.1 présente une cellule électrochimique composée par une demi-pile de référence $\text{H}^+|\text{H}_{2(\text{g})}$ et une demi-pile pour laquelle on veut mesurer le E° relatif à la référence (Appelo et Postma, 2004). Dans cet exemple le couple mesuré est $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

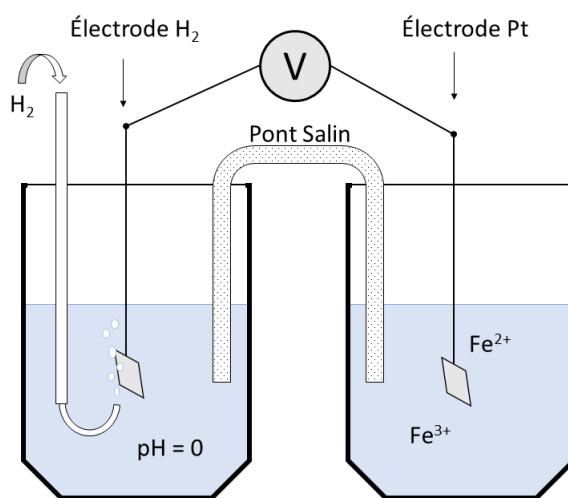


FIGURE 1.1 – Dessin schématique d'une cellule redox, composée d'une demi-pile $\text{H}^+|\text{H}_{2(\text{g})}$ (à gauche) et d'une demi-pile $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ (à droite).

La demi-pile de référence est appelée électrode normale à hydrogène (ENH, ou en anglais "Standard Hydrogen Electrode" - SHE) : une électrode de platine est plongée dans une solution de pH 0 à 25 °C dans laquelle du H_2 est bullé à une pression partielle de 1 atm. Les conditions de l'état standard y sont donc remplies. L'activité des H^+ à pH 0 est de 1, et l'activité du $\text{H}_{2(\text{g})}$ est également de 1 à 1 atm et 25 °C. L'équation redox correspondante est :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} - \frac{RT \ln 10}{2 F} \log_{10} \frac{(\text{H}_{2(\text{g})})}{(\text{H}^+)^2(e^-)^2} \quad (1.10)$$

Dans ces conditions standard :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} \quad (1.11)$$

$$(e^-) = 1 \quad (1.12)$$

L'activité des e^- dans ces conditions de référence est ainsi fixée à 1 par convention.

La demi-pile de droite est constituée d'une solution dont le potentiel relatif à l'électrode à hydrogène est mesuré. Dans l'exemple pris, il s'agit d'une électrode de platine plongée dans une solution de sels de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Le ratio des activités entre ces deux espèces détermine le potentiel mesuré suivant l'équation :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - \frac{RT \ln 10}{F} \log_{10} \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})(e^-)} \quad (1.13)$$

En combinant les équations 1.10 et 1.13, nous obtenons :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{H^+/H_{2(g)}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - E_{H^+/H_{2(g)}}^o + \frac{RT \ln 10}{F} \log_{10} \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})} \quad (1.14)$$

On pose par définition :

$$E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{H^+/H_{2(g)}} \quad (1.15)$$

$$E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - E_{H^+/H_{2(g)}}^o \quad (1.16)$$

où l'indice h indique que le potentiel de Nernst est donné en comparaison avec celui de l'électrode normale à hydrogène. L'unité des potentiels de Nernst E_h est ainsi le Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (V vs. ENH). En réintégrant les équations 1.15 et 1.16 dans 1.14, nous obtenons :

$$E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{RT \ln 10}{F} \log_{10} \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})} \quad (1.17)$$

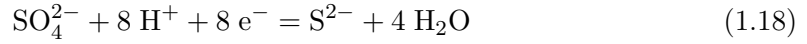
Si les activités de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont égales, le potentiel mesuré correspond à $E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o$, soit 0.77 V ; si l'activité de Fe^{2+} est plus élevée que celle de Fe^{3+} , la valeur de $E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ est plus faible que $E_{h,Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o$, et inversement si l'activité de Fe^{2+} est moins élevée que celle de Fe^{3+} .

En théorie, il est possible de déterminer la valeur de E_h^o de n'importe quel couple redox en utilisant cette méthode. En pratique, étant donnée la difficulté de la mise en œuvre d'une demi-pile $H^+/H_{2(g)}$ au laboratoire ou sur le terrain, d'autres électrodes de référence sont utilisées. La plupart du temps, les électrodes $AgCl|Ag$ ou $Hg_2Cl_2|Hg$ (dite au calomel saturé, ECS - SCE en anglais) sont choisies pour leur potentiel stable et reproductible (Appelo et Postma, 2004). L'électrode $AgCl|Ag$ est composée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent solide, immergé dans une solution de KCl. Sa demi-réaction $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$ a un E_h^o égal à 0.222 V à 25 °C. L'électrode au calomel saturé contient du mercure en contact avec du calomel (Hg_2Cl_2) et une solution de KCl. Sa demi-réaction est $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$ et a un E_h^o égal à 0.244 V à 25 °C. Quand une électrode de référence autre que l'électrode à hydrogène est utilisée, la valeur obtenue lors de la mesure doit être corrigée par l'ajout de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode à hydrogène, donc 0.222 V et 0.244 V, pour, respectivement, les électrodes $AgCl|Ag$ et au calomel saturé, à 25 °C.

Par la suite, nous ferons référence aux valeurs de E_h sous la dénomination de **potentiel redox**.

1.3.3 Influence du pH sur le potentiel redox

En condition aqueuse, les couples redox ne sont pas toujours constitués de molécules ou d'ions simples et les demi-réactions redox font souvent apparaître des molécules d'eau et des ions H^+ pour équilibrer les charges et les stoechiométries élémentaires. Par exemple pour le couple redox sulfate/sulfure (SO_4^{2-}/S^{2-}), la demi-réaction redox s'écrit :



avec

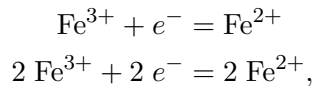
$$E_{h,SO_4^{2-}/S^{2-}} = E_{h,SO_4^{2-}/S^{2-}}^o - \frac{RT \ln 10}{8 F} \log_{10} \frac{(S^{2-})(H_2O)^4}{(SO_4^{2-})(H^+)^8} \quad (1.19)$$

$$= E_{h,SO_4^{2-}/S^{2-}}^o - \frac{RT \ln 10}{8 F} \log_{10} \frac{(S^{2-})(H_2O)^4}{(SO_4^{2-})} - \frac{RT \ln 10}{F} pH \quad (1.20)$$

Le pH influence donc la valeur du potentiel redox de la demi-réaction. À 25 °C, la valeur de $E_{h,SO_4^{2-}/S^{2-}}$ varie d'environ $-\frac{RT \ln 10}{F} = -0.059$ V par augmentation d'une unité pH. **Le potentiel redox, quand il est donné seul, n'est donc pas un indicateur suffisant des conditions redox d'un système. Il doit toujours être couplé à une information sur le pH pour être interprétable.** On notera également que l'équation 1.1 n'est pas tout à fait générique car des stoechiométries de H^+ et H_2O devraient y être ajoutées.

1.3.4 Échelle des potentiels redox

La valeur du potentiel redox d'un couple redox n'est pas dépendent de la stoechiométrie totale de la réaction. Les deux réactions suivantes ont la même valeur de E_h



tandis que leurs valeurs de $\Delta_r G$ sont différentes. Les équations 1.5 et 1.6 normalisent les valeurs de E_h à l'échelle du transfert d'un seul électron ce qui permet une comparaison directe des valeurs de potentiel redox pour faire des prédictions d'évolution des systèmes. Dans la section 1.3.1, il est dit qu'une réaction évolue spontanément du terme de gauche vers celui de droite si $E > 0$. On peut donc en déduire que le couple redox ayant la valeur de E_h la plus forte sera réduit par le couple redox ayant la valeur de E_h la plus faible. Il est ainsi possible de constituer une échelles des potentiels redox pour prédire le sens des réactions. Par ailleurs, plus la proportion de la forme oxydée d'un couple redox est présente en solution, plus le E_h sera élevé et inversement. Autrement dit, un système oxydé a un E_h élevé quand un système réduit a un E_h bas.

Le tableau 1.1 présente des couples redox ordinairement rencontrés dans les systèmes naturels ainsi que leurs E_h^o associés. Dans les environnements de surfaces, le dioxygène,

de par sa haute valeur de E_h^o (1.23 V) et son abondance dans l'atmosphère est l'oxydant majoritaire. A l'opposé, la matière organique est souvent considérée comme le réducteur majoritaire dans les systèmes réduits ($E_{h,CO_2/C_6H_{12}O_6}^o = -0.43$ V).

TABLE 1.1 – Potentiels redox à l'état standard de diverses réactions de réduction rencontrées dans les environnements naturels. (g) signifie que l'espèce est gazeuse, (s) que l'espèce est sous une forme solide (minérale). Si aucune indication n'est donnée, l'espèce est aqueuse.

Réaction	E_h^o (V vs ENH)
$MnO_2(s) + 4 H^+ + 2 e^- = Mn^{2+} + 2 H_2O$	1.29
$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$	1.23
$NO_3^- + 2 H^+ + 2 e^- = NO_2^- + H_2O$	0.96
$Fe(OH)_3 + 2 H^+ + HCO_3^- + e^- = FeCO_3 + 3 H_2O$	0.96
$Fe(OH)_3 + 3 H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3 H_2O$	0.95
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- = NH_4^+ + 3 H_2O$	0.88
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.77
$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^- = H_2S + 4 H_2O$	0.17
$2 H^+ + e^- = H_2(g)$	0.00
$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- = CH_4 + 2 H_2O$	-0.24
$CO_2 + H^+ + 2 e^- = HCOO^-$	-0.28
$6 CO_2 + 24 H^+ + 24 e^- = C_6H_{12}O_6 + 6 H_2O$	-0.43

1.3.5 Équivalences E_h - p_e - p_{O_2} - p_{H_2}

Activité des électrons en solution

Les électrons ne sont pas présents sous forme libre dans les solutions aqueuses car ils y sont immédiatement captés par des molécules d'eau ou d'autres espèces en solution. Les demi-réactions redox peuvent cependant être utilisées pour définir une activité hypothétique des électrons en solution. Comme pour toute réaction chimique, il est possible de définir la variation d'énergie libre de ces réactions ($\Delta_r G$ en J mol⁻¹). En prenant l'exemple de la demi-réaction de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} nous avons :

$$\Delta_r G_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \Delta_r G_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + RT \ln \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})(e^-)} \quad (1.21)$$

À l'équilibre thermodynamique ($\Delta_r G = 0$), qui correspond à un équilibre entre l'activité des électrons et le rapport d'activité $\frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})}$ nous avons :

$$-\log_{10}(e^-) = -\frac{\Delta_r G_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o}{RT \ln 10} - \log_{10} \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})} \quad (1.22)$$

$$= \frac{FE_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o}{RT \ln 10} + \log_{10} \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})} \quad (1.23)$$

En combinant l'équation 1.23 avec l'équation 1.16, nous obtenons :

$$-\log_{10}(e^-) = \frac{F(E_{h, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ)}{RT \ln 10} + \log_{10} \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \quad (1.24)$$

Étant donné que, par convention, $E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ = 0$, il s'ensuit :

$$-\log_{10}(e^-) = \frac{F E_{h, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ}{RT \ln 10} + \log_{10} \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \quad (1.25)$$

En combinant à nouveau avec l'équation 1.17, nous obtenons une relation entre l'activité des électrons en solution et la valeur de potentiel redox :

$$-\log_{10}(e^-) = \frac{F E_{h, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{RT \ln 10} \quad (1.26)$$

L'hypothétique activité des électrons en solution est ainsi directement reliée au potentiel redox du couple redox considéré. La relation 1.26 est généralisable à n'importe quel couple redox :

$$-\log_{10}(e^-) = \frac{F E_h}{RT \ln 10} \quad (1.27)$$

Potentiel des électrons, pe

Par analogie avec le potentiel chimique des protons en solution, $\text{pH} = -\log_{10}(\text{H}^+)$, on définit le potentiel de l'électron, pe, tel que :

$$\text{pe} = -\log_{10}(e^-) = \frac{F E_h}{RT \ln 10} \quad (1.28)$$

Le pe n'a pas de dimension. À 25 °C, la valeur du pe varie d'une unité quand la valeur du E_h varie de 59 mV.

Pression partielle de $\text{O}_{2(\text{g})}$ et de $\text{H}_{2(\text{g})}$

$\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$ forment des couples redox avec H_2O et H^+ , et donc leur pression partielle est représentative de l'état redox d'un système aqueux. Même si les gaz $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$ ne sont pas exprimés (sous forme de bulles), il est toujours possible de définir une pression partielle hypothétique de $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$ qui serait à l'équilibre avec le E_h (ou le pe) d'intérêt. Étant donné que

$$E_{h, \text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = -\frac{RT \ln 10}{2 F} \log_{10} \frac{p_{\text{H}_2}}{(\text{H}^+)^2} \quad (1.29)$$

il est possible de définir une p_{H_2} hypothétique représentative de l'état redox d'un système :

$$\log_{10} p_{\text{H}_2} = -\frac{2 F E_h}{RT \ln 10} - 2 \text{pH} \quad (1.30)$$

ou de façon équivalente :

$$\log_{10} p_{\text{H}_2} = -2\text{pe} - 2 \text{pH} \quad (1.31)$$

De même avec le $\text{O}_2(\text{g})$, on obtient :

$$E_{h,\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{h,\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{4 F} \log_{10} \frac{p_{\text{O}_2} (\text{H}^+)^4}{(\text{H}_2\text{O})^2} \quad (1.32)$$

$$\log_{10} p_{\text{O}_2} = -4 \text{pe} - 4 \text{pH} + \frac{4 F E_{h,\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{RT \ln 10} \quad (1.33)$$

Ces deux dernières représentation alternatives de l'état redox d'un système peuvent se révéler très utiles pour comparer des données à des pH différents car elles permettent de s'affranchir de la dépendance au pH de la valeur du E_h de certains couples redox.

1.4 Mesure du potentiel redox dans les environnements naturels

La mesure de potentiel redox dans les environnement naturels présente des complications par rapport à la théorie et à l'étude en laboratoire (Hostettler, 1984; Matia et co-auteurs, 1991). La première difficulté provient de la diversité des couples redox présents dans une eau naturelle. Ces couples redox ne sont pas forcément à l'équilibre thermodynamique entre eux, c'est à dire que leurs rapports d'activité ne vont pas correspondre aux mêmes valeur de potentiel redox. Le potentiel mesuré n'est donc pas représentatif d'un seul couple redox mais correspond à un potentiel mixte (Lindberg et Runnells, 1984). Celui-ci peut être dominé par le couple redox le plus électrochimiquement actif, celui qui est le plus réactif vis à vis de l'électrode, ou bien correspondre à un signal composite reflétant plusieurs couples agissant simultanément. La mesure d'un potentiel avec une électrode suppose à l'origine un équilibre thermodynamique. Si celui ci n'est pas atteint, l'interprétation thermodynamique du résultat n'est plus possible. Dans la plupart des situations, le déséquilibre thermodynamique peut être expliqué par des cinétiques de réaction trop lentes. C'est notamment le cas pour les réactions incluant des solides (Grundl, 1994). Une autre explication peut être la présence de micro-environnements redox, qui changent localement les conditions redox (Briggs et coauteurs, 2015). D'autres facteurs peuvent également perturber la mesure : certaines espèces n'interagissent que très peu avec l'électrode de platine (c'est à dire qu'elles échangent difficilement des e^- avec l'électrode), notamment l' O_2 , ce qui est problématique pour les environnement dont le potentiel redox est lié à cette espèce (Appelo et Postma, 2004). Un autre problème fréquemment évoqué est la précipitation de phases solides tels que les hydroxydes de fer sur la surface de l'électrode. Cette précipitation se produit lorsque l'électrode de platine est immergée dans une solution riche en Fe^{2+} . La présence d'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode provoque alors la précipitation d'hydroxydes de fer ce qui perturbe la mesure (Appelo et Postma, 2004).

1.5 Calcul du potentiel redox

Les mesures faites avec une électrode peuvent être comparées avec une analyse géochimique des eaux et des calculs thermodynamiques correspondants à l'aide des équations développées dans la section 1.3 (Bodéan et coauteurs, 2004; Richards et coauteurs, 2017; Kumar et Riyazuddin, 2012; Lee et coauteurs, 2008). Pour cela, il est nécessaire d'avoir des mesures du pH, des concentrations de l'ensemble des espèces majeures du système (pour calculer les coefficients d'activité), ainsi que la mesure de concentration ou d'activité des espèces des couples redox d'intérêt. Les calculs peuvent ensuite être réalisés à l'aide d'un code de géochimie réactive avec une base de données contenant les paramètres thermodynamiques de chacune des réactions. Pour ce travail, j'ai utilisé le logiciel PhreeqC¹ (Parkhurst et coauteurs, 2013) et la base de données Thermoddem² (Blanc et coauteurs, 2012).

Les exemples suivants servent à présenter comment fonctionnent ces calculs de potentiel redox dans PhreeqC, notamment comment l'imposer et comment le calculer à partir des concentrations d'espèces en solution.

1. <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>, <https://www.hydrochemistry.eu/>
2. <https://thermoddem.brgm.fr/>

Premier exemple : le potentiel redox est imposé aux espèces en solution

Dans PhreeqC, il est possible d'imposer directement un potentiel redox à une solution par l'ajout d'une valeur de pe dans le fichier d'entrée. Si aucune valeur n'est rentrée, la valeur utilisée sera $pe = 4$. Ici, un pe de 5 ($E_h = 0.295$ V) est imposé à une solution contenant du Fe (1×10^{-6} M). La spéciation redox du fer obtenue correspond à la valeur du potentiel redox d'entrée.

SOLUTION 1

-pH 7
-pe 5
Fe 10e-3
Cl 25e-3 charge
END

Fe(II) total = 2.353×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe ²⁺	2.346×10^{-6}	2.304×10^{-6}	0.982
FeOH ⁺	7.302×10^{-9}	7.270×10^{-9}	0.996
FeCl ⁺	1.932×10^{-11}	1.924×10^{-11}	0.996
FeO	5.775×10^{-13}	5.775×10^{-13}	1.000
HFeO ₂ ⁻	2.707×10^{-17}	2.695×10^{-17}	0.996
FeCl ₂	6.106×10^{-18}	6.106×10^{-18}	1.000

Fe(III) total = 7.647×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
FeO ⁺	7.476×10^{-6}	7.443×10^{-6}	0.996
HFeO ₂	1.129×10^{-7}	1.129×10^{-7}	1.000
Fe(OH) ₄ ⁻	5.655×10^{-8}	5.630×10^{-8}	0.996
FeOH ²⁺	1.484×10^{-9}	1.457×10^{-9}	0.982
Fe ³⁺	2.355×10^{-14}	2.262×10^{-14}	0.960
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	6.574×10^{-17}	6.125×10^{-17}	0.932
FeCl ²⁺	9.203×10^{-18}	9.041×10^{-18}	0.982
FeCl ₂ ⁺	1.659×10^{-23}	1.651×10^{-23}	0.995

Deuxième exemple : une spéciation redox est précisée

On précise ici la concentration totale des espèces représentant les deux états redox du fer : Fe(II) et Fe(III). Les concentrations rentrées sont celles obtenues lors du précédent calcul. La lecture du bloc "solution" du fichier de sortie montre une valeur de pe de 4, cette valeur est celle imposée par défaut à la solution pour tout calcul PhreeqC. La valeur du potentiel redox propre au couple Fe(II)/Fe(III) est spécifiée dans une nouvelle ligne "Redox couple", et est égale à 5 ($E_h = 0.296$ V), ce qui correspond bien aux concentrations précisées dans le fichier d'entrée.

SOLUTION 2

-pH 7

Fe(2) 2.353e-3

Fe(3) 7.647e-3

Cl 25e-3 charge

END

Redox couple	pe	E_h (V)
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	5.0000	0.2958

Fe(II) total = 2.353×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe ²⁺	2.346×10^{-6}	2.304×10^{-6}	0.982
FeOH ⁺	7.302×10^{-9}	7.270×10^{-9}	0.996
FeCl ⁺	1.932×10^{-11}	1.924×10^{-11}	0.996
FeO	5.775×10^{-13}	5.775×10^{-13}	1.000
HFeO ₂ ⁻	2.707×10^{-17}	2.695×10^{-17}	0.996
FeCl ₂	6.106×10^{-18}	6.106×10^{-18}	1.000

Fe(III) total = 7.647×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
FeO ⁺	7.476×10^{-6}	7.443×10^{-6}	0.996
HFeO ₂	1.129×10^{-7}	1.129×10^{-7}	1.000
Fe(OH) ₄ ⁻	5.655×10^{-8}	5.630×10^{-8}	0.996
FeOH ²⁺	1.484×10^{-9}	1.457×10^{-9}	0.982
Fe ³⁺	2.355×10^{-14}	2.262×10^{-14}	0.960
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	6.574×10^{-17}	6.125×10^{-17}	0.932
FeCl ₂ ²⁺	9.203×10^{-18}	9.041×10^{-18}	0.982
FeCl ₂ ⁺	1.659×10^{-23}	1.651×10^{-23}	0.995

Troisième exemple : une spéciation redox d'un couple redox impose son potentiel à la solution.

Comme précédemment, la spéciation du fer en solution est précisée directement dans le fichier d'entrée. Cette fois par contre, la valeur de potentiel donnée par les concentrations des espèces du fer sert à imposer un potentiel aux autres espèces en solutions (ici le chrome). On utilise pour ce faire la ligne "redox (Fe(2)/Fe(3))".

SOLUTION 3

-pH 7

-redox Fe(2)/Fe(3)

Fe(2) 2.353e-03

Fe(3) 7.647e-03

Cr 10e-3

Cl 40e-3 charge

END

Fe(II) total = 2.353×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe ²⁺	2.346×10^{-6}	2.301×10^{-6}	-0.008
FeOH ⁺	7.293×10^{-9}	7.258×10^{-9}	-0.002
FeCl ⁺	2.319×10^{-11}	2.308×10^{-11}	-0.002
FeO	5.765×10^{-13}	5.765×10^{-13}	0.000
HFeO ₂ ⁻	2.703×10^{-17}	2.690×10^{-17}	-0.002
FeCl ₂	8.803×10^{-18}	8.803×10^{-18}	0.000

Fe(III) total = 7.647×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
FeO ⁺	7.476×10^{-6}	7.440×10^{-6}	-0.002
HFeO ₂	1.128×10^{-7}	1.128×10^{-7}	0.000
Fe(OH) ₄ ⁻	5.655×10^{-8}	5.628×10^{-8}	-0.002
FeOH ₂ ²⁺	1.485×10^{-9}	1.457×10^{-9}	-0.008
Fe ³⁺	2.362×10^{-14}	2.262×10^{-14}	-0.019
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	6.611×10^{-17}	6.120×10^{-17}	-0.033
FeCl ₂ ²⁺	1.107×10^{-17}	1.086×10^{-17}	-0.008
FeCrO ₄ ⁺	4.227×10^{-19}	4.206×10^{-19}	-0.002
FeCl ₂ ⁺	2.395×10^{-23}	2.383×10^{-23}	-0.002

Troisième exemple (suite)

Cr(II) total = 2.918×10^{-20} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
CrOH ⁺	2.569×10^{-20}	2.556×10^{-20}	-0.002
CrCl ⁺	2.966×10^{-21}	2.952×10^{-21}	-0.002
Cr ²⁺	5.213×10^{-22}	5.113×10^{-22}	-0.008

Cr(III) total = 1.000×10^{-5} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
HCrO ₂	7.885×10^{-6}	7.885×10^{-6}	0.000
CrO ⁺	1.778×10^{-6}	1.770×10^{-6}	-0.002
CrOH ²⁺	3.360×10^{-7}	3.295×10^{-7}	-0.008
CrO ₂ ⁻	2.748×10^{-10}	2.734×10^{-10}	-0.002
Cr ³⁺	1.282×10^{-10}	1.227×10^{-10}	-0.019
Cr ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	1.626×10^{-11}	1.506×10^{-11}	-0.033
Cr ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	3.704×10^{-13}	3.285×10^{-13}	-0.052
CrCl ²⁺	7.563×10^{-15}	7.417×10^{-15}	-0.008
Cr(OH)Cl ₂	4.793×10^{-19}	4.793×10^{-19}	0.000
CrCl ₂ ⁺	5.055×10^{-21}	5.031×10^{-21}	-0.002

Cr(VI) total = 3.986×10^{-13} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
CrO ₄ ²⁻	3.005×10^{-13}	2.947×10^{-13}	-0.008
HCrO ₄ ⁻	9.808×10^{-14}	9.760×10^{-14}	-0.002
FeCrO ₄ ⁺	4.227×10^{-19}	4.206×10^{-19}	-0.002
H ₂ CrO ₄	6.158×10^{-21}	6.158×10^{-21}	0.000
CrO ₃ Cl ⁻	5.163×10^{-24}	5.138×10^{-24}	-0.002
Cr ₂ O ₇ ²⁻	4.993×10^{-25}	4.896×10^{-25}	-0.008

Quatrième exemple : le système est mis à l'équilibre avec une phase minérale

La solution est mise à l'équilibre avec la goethite par l'intermédiaire du bloc "EQUILIBRIUM PHASES". Les deux nombres indiqués au sein de ce bloc indiquent l'indice de saturation de la goethite et le nombre de moles du minéral disponible initialement. Ici, un indice de saturation de zéro indique que l'on impose l'équilibre avec le minéral, et le nombre de moles de goethite disponible étant égal à zéro, le code va utiliser le Fe(III) disponible en solution pour précipiter de la goethite jusqu'à atteindre une concentration qui correspond à l'équilibre. C'est ce que nous observons ici avec la baisse de concentration en Fe(III) entre le calcul de la spéciation aqueuse de la solution initiale et le calcul de la mise en équilibre avec la goethite. La valeur du p_e de la solution s'ajuste à l'équilibre goethite/ Fe^{2+} .

SOLUTION 4

-pH 7

Fe(2) 2.350

Fe(3) 7.650

Cl 20 charge

Save solution 4

END

Use solution 4

EQUILIBRIUM _ PHASES 4

Goethite 0 0

END

Redox couple	p_e	E_h (V)
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	7.327	0.432

Concentration avant équilibre avec la goethite ($\text{SI}_{\text{goethite}} = 9.94$)

Fe(II) total = 2.350×10^{-3} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe^{2+}	2.332×10^{-3}	1.479×10^{-3}	-0.198
FeCl^+	1.234×10^{-5}	1.095×10^{-5}	-0.052
FeOH^+	5.260×10^{-6}	4.664×10^{-6}	-0.052
FeCl_2	3.079×10^{-9}	3.079×10^{-9}	0.000
FeO	3.705×10^{-10}	3.705×10^{-10}	0.000
HFeO_2^-	1.953×10^{-14}	1.728×10^{-14}	-0.053

Quatrième exemple (suite)

Fe(III) total = 7.65×10^{-3} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
FeO ⁺	7.491×10^{-3}	6.642×10^{-3}	-0.052
HFeO ₂	1.007×10^{-4}	1.007×10^{-4}	0.000
Fe(OH) ₄ ⁻	5.672×10^{-5}	5.019×10^{-5}	-0.053
FeOH ²⁺	2.060×10^{-6}	1.301×10^{-6}	-0.200
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	2.295×10^{-10}	4.878×10^{-11}	-0.673
Fe ³⁺	5.153×10^{-11}	2.020×10^{-11}	-0.407
FeCl ²⁺	1.133×10^{-11}	7.154×10^{-12}	-0.200
FeCl ₂ ⁺	1.306×10^{-14}	1.158×10^{-14}	-0.052

Concentration après équilibre avec la goethite (SI_{goethite} = 0)

Fe(II) total = 2.350×10^{-3} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe ²⁺	2.338×10^{-3}	1.484×10^{-3}	-0.197
FeCl ⁺	1.237×10^{-5}	1.097×10^{-5}	-0.052
FeCl ₂	3.084×10^{-9}	3.084×10^{-9}	0.000
FeOH ⁺	7.889×10^{-11}	6.996×10^{-11}	-0.052
FeO	8.310×10^{-20}	8.310×10^{-20}	0.000
HFeO ₂ ⁻	6.549×10^{-29}	5.796×10^{-29}	-0.053

Fe(III) total = 3.249×10^{-6} mol/kg

Species	Molality (mol/kg)	Activity	Gamma
Fe ³⁺	1.755×10^{-6}	6.890×10^{-7}	-0.406
FeOH ²⁺	1.050×10^{-6}	6.634×10^{-7}	-0.199
FeCl ²⁺	3.859×10^{-7}	2.438×10^{-7}	-0.199
FeO ⁺	5.712×10^{-8}	5.066×10^{-8}	-0.052
FeCl ₂ ⁺	4.447×10^{-10}	3.944×10^{-10}	-0.052
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	5.958×10^{-11}	1.269×10^{-11}	-0.672
HFeO ₂	1.148×10^{-14}	1.148×10^{-14}	0.000
Fe(OH) ₄ ⁻	9.670×10^{-20}	8.558×10^{-20}	-0.053

1.6 Représentation en deux dimensions des systèmes redox : diagrammes $E_h - \text{pH}$, de Pourbaix

Le calcul de spéciation géochimique permet d'obtenir une information complète sur l'ensemble des couples redox d'un système. Toutefois, à des fins de lisibilité, il est parfois utile de réduire le nombre de paramètres et variables représentés. Les diagrammes $E_h - \text{pH}$, ou diagramme de Pourbaix, permettent de placer des points expérimentaux dans un espace à deux dimensions où les deux paramètres principaux, le potentiel redox et le pH (voir section 1.3.3), sont les axes de variations. Dans ces diagrammes, des domaines de prédominance sont tracés qui correspondent aux conditions $E_h - \text{pH}$ pour lesquelles une espèce redox d'un élément est majoritaire vis à vis des autres espèces redox d'un même élément. Ces domaines sont généralement encadrés par les limites de "stabilité de l'eau" correspondant aux réactions $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ pour des pressions partielles de $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ et $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$, cette dernière pression correspondant à la condition d'équilibre avec l'atmosphère.

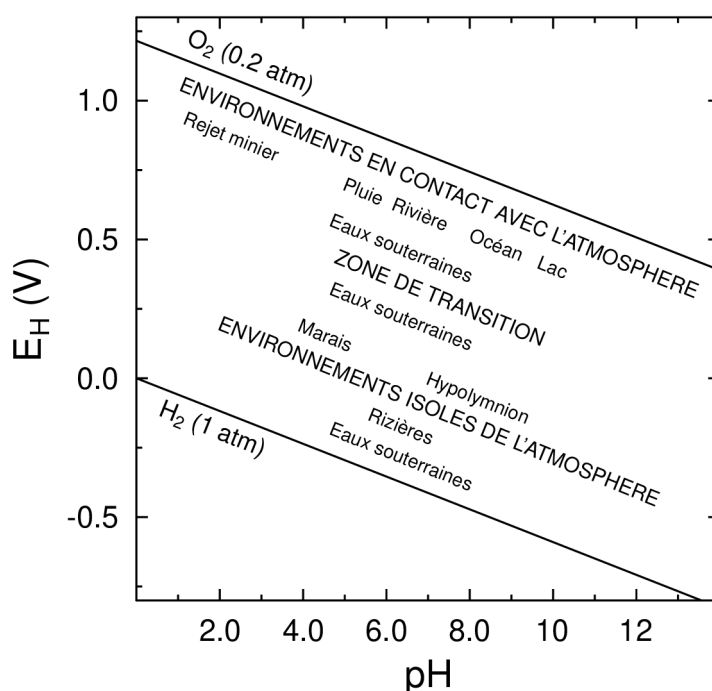


FIGURE 1.2 – Zone de stabilité de l'eau et conditions $E_h - \text{pH}$ couramment associées aux environnements de surface, traduit de Appelo et Postma (2004).

Un écoulement turbulent en contact avec l'atmosphère favorise une forte oxygénation de l'eau, et donc des conditions oxydantes. Au contraire, un milieu stagnant, enrichi en matière organique développe des conditions redox plus réductrices. Ainsi, les environnements de surfaces et de sub-surfaces peuvent être classés en fonction des valeurs de pH

et de E_h qui leurs sont associées au sein d'un diagramme de Pourbaix (figure 1.2).

1.7 Exemples d'influence des réactions redox sur le devenir des contaminants

Les conditions redox jouent un rôle fondamental dans le devenir, la mobilité et la toxicité de nombreux contaminants dans l'environnement. Pour exemple, l'arsenic (As), naturellement présent dans certains minéraux tel que l'arsénopyrite, peut se retrouver dans les sols, les sédiments et les eaux souterraines, sous différentes formes chimiques dont la stabilité dépend du potentiel redox et du pH (figure 1.3).

Dans des conditions oxydantes, l'arsenic se trouve sous forme d'As(V). Dans des conditions de pH proche de la neutralité, les espèces d'As(V) prédominantes en solution sont H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} . Dans des conditions réductrices, l'arsenic se trouve sous la forme redox As(III) dont l'espèce aqueuse prédominante est l' H_3AsO_3 . Les espèces d'As(V) prédominantes sont moins mobiles, car plus facilement adsorbées sur les surfaces minérales, que celle d'As(III), non chargée (Dixit et Hering, 2003). L'As(III) est également plus toxique pour l'homme que l'As(V), car il perturbe le fonctionnement d'enzymes en se liant à leurs groupements thiol (-SH), et inhibe ainsi leurs fonctions cellulaires (Nurchi et coauteurs, 2020).

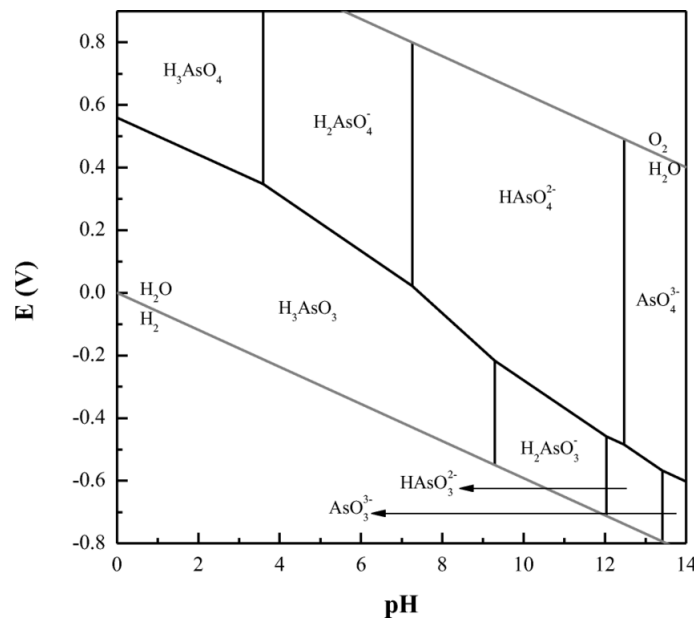


FIGURE 1.3 – Diagramme de Pourbaix de l'arsenic (figure issue de Marinho et coauteurs (2019))

Un autre exemple emblématique de l'importance des conditions redox dans la la mobilité, disponibilité, et toxicité des contaminants est celui du chrome. Tout comme l'ar-

senic, il peut être présent naturellement dans les sols (Oze et coauteurs, 2007) ou être d'origine anthropique (Maggi et coauteurs, 1979). Aussi, tout comme l'arsenic, il peut être présent sous différentes formes chimiques dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques. A l'état naturel, le chrome existe principalement sous deux états de valence : trivalent, Cr(III), peu soluble et considéré comme un oligo-élément, ou hexavalent, Cr(VI), beaucoup plus mobile et hautement toxique (Dayan et Paine, 2001).

1.8 Réactivité redox du fer

1.8.1 Abondance et spéciation du fer

Le fer est un élément abondant des sols (0.5 à 5 % massique) (Pendias et coauteurs, 1992). Le fer tient un rôle important dans un grand nombre de réactions chimiques environnementales, pour lesquelles ses propriétés redox sont primordiales. Le fer est majoritairement présent sous trois degrés d'oxydation : Fe(0), Fe(II) et Fe(III). Parmi ces trois formes, Fe(0), la forme élémentaire du fer, n'est pas stable en présence d'eau et est aussi particulièrement sensible aux conditions oxydantes au contact d'une atmosphère riche en O₂. Le fer peut facilement changer d'état d'oxydation dans les environnements naturels. Fe(II) et Fe(III) sont les deux degrés d'oxydation du fer majoritaires dans les environnements de surface et de sub-surface, trouvés à la fois dans les espèces aqueuses et solides du fer.

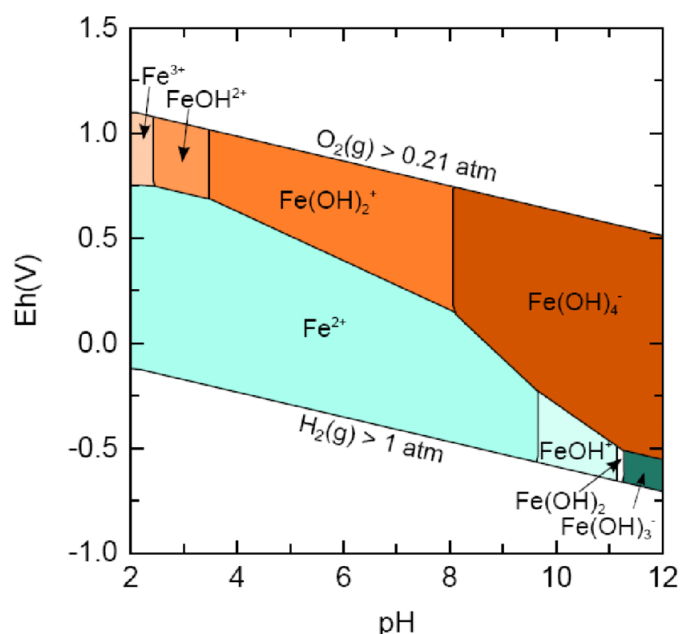


FIGURE 1.4 – Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse (fond ionique : NaCl à 10⁻² mol/L ; concentration en fer totale de 10⁻⁴ mol/L) (figure issue de Hadi (2012)).

Sous forme aqueuse, Fe(II) et Fe(III) peuvent être présents sous formes d'ions simples (Fe^{2+} et Fe^{3+}), sous formes hydroxylées (FeOH^+ , FeOH^{2+} , FeOH_2^+), ou encore complexés avec d'autres ions comme les chlorures ou les sulfates (FeCl^{2+} , FeSO_4) (Blanc et coauteurs, 2012) (figure 1.4).

Sous forme solide, le fer est présent dans de nombreux minéraux en tant qu'élément majoritaire dans des minéraux tels que les oxydes de fer et les sulfures ou en tant qu'élément minoritaire comme au sein des minéraux argileux (tableau 1.2).

TABLE 1.2 – Minéraux porteurs de fer dans les environnement de surface

Famille	Nom du minéral	Formule chimique
Oxyde	hématite	Fe_2O_3
Oxyde	magnétite	Fe_3O_4
Oxyde	goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
Oxyde	ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sulfure	pyrite	FeS_2
Sulfure	pyrrhotite	Fe_{1-x}S ($x = 0\text{--}0.2$)
Carbonate	sidérite	FeCO_3
Phosphate	vivianite	$\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Phyllosilicate	biotite	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3^{2+}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Phyllosilicate	nontronite	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Phyllosilicate	beidellite	$(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Fe}^{3+})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Phyllosilicate	montmorillonite	$(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les minéraux riches en Fe(III), tels que la goethite (FeOOH) et l'hématite (Fe_2O_3), sont très réactifs des points de vue de l'adsorption d'une part et de la réactivité redox d'autre part (Venema et coauteurs, 1996). Cette réactivité est due à leur importante surface spécifique, ainsi qu'à la présence de nombreux groupes fonctionnels hydroxyles réactifs (Pierce et Moore, 1982). Les groupes fonctionnels peuvent former des complexes de surface avec des ions métalliques, des anions (phosphate, arséniate) et des composés organiques. Ces deux propriétés confèrent aux hydroxydes de fer une grande capacité d'adsorption souvent mises à contribution dans des processus d'immobilisation de contaminants dans les sols, ou les aquifères. En présence de conditions réductrices, ces minéraux se dissolvent. Ces réactions de dissolution par voie réductive peuvent être purement abiotiques ou accélérées biologiquement, par exemple par des bactéries ferri-réductrices (Lefebvre-Drouet et Rousseau, 1995). La dissolution réductive libère alors du Fe(II) en solution ainsi que des espèces auparavant adsorbés sur les surfaces (Amirbahman et coauteurs, 1997; Pedersen et coauteurs, 2006). Dans les zones soumises à des variations cycliques des conditions redox, telles que les zones de battement de nappe, cette capacité à interagir de façon redox confère à ces minéraux un rôle de régulateur du potentiel redox et des rôles alternatifs de source et puits de contaminants (Luther III et coauteurs, 1992).

Certains minéraux riches en Fe(II), tels que la pyrite (FeS_2) peuvent être moins réactifs que leurs homologues au Fe(III) vis à vis de l'adsorption de contaminants, en particu-

lier du fait d'une surface spécifique souvent plus faible (Borah et Senapati, 2006; Sun et coauteurs, 2017; Erdem et Ozverdi, 2006). D'autres comme la Sidérite (FeCO_3) sont suffisamment réactifs pour être envisagés pour la remédiation de contaminant (Erdem et Özverdi, 2005; Guo et coauteurs, 2007). Sur le plan redox, la Sidérite est faiblement réactive ce qui limite son rôle dans les processus d'oxydation-réduction (Hoving et coauteurs, 2017). En revanche, la pyrite et les sulfures de Fe(II) sont très réactifs dans des conditions oxydantes, libérant du Fe(III) , des sulfates et des contaminants tels que l'arsenic, souvent présent à l'état de trace dans la structure de ces minéraux, et parfois présents comme élément majoritaire, comme dans l'Arsénopyrite. Ce mécanisme de mobilisation de contaminants est fréquemment observé dans les contextes post-miniers, à l'origine des drainages miniers acides (Cheng et coauteurs, 2009).

Que ce soit pour les minéraux riches en Fe(III) ou ceux riches en Fe(II) , les données thermodynamiques disponibles permettent de prédire le sens des réactions redox ainsi que de quantifier les échanges d'électrons associés (tableau 1.3). Ces données visualisées dans des diagrammes de Pourbaix (figure 1.5), et comparés avec les conditions environnementales (figure 1.2), nous permettent de prédire la stabilité redox des minéraux concernés en fonction des conditions environnementales.

TABLE 1.3 – Potentiel redox à l'état standard de diverses réactions de réduction d'espèces contenant du fer.

Equation	$\Delta_r G^\circ (J/mol)$	$E_h^\circ (V)$
$\text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + e^- = \text{FeCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-92 440	0.96
$\text{Fe(OH)}_3 + 3 \text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-91 410	0.95
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	-74 270	0.77
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-24 780	0.26
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 14 \text{H}^+ + 15 e^- = \text{FeS}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	-252 390	0.17
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe(s)}$	78 870	-0.41

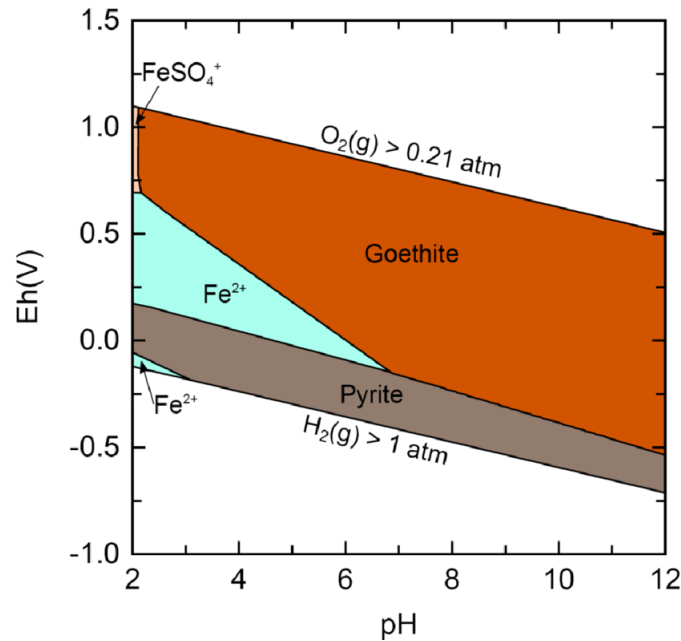


FIGURE 1.5 – Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse dans le système NaCl - Fe - S avec équilibre possible avec la pyrite et la goethite (fond ionique : NaCl à 10^{-2} mol/L ; Na_2SO_4 à 10^{-2} mol/L ; concentration en fer totale de 10^{-4} mol/L) (Hadi, 2012)

1.8.2 Les minéraux porteurs de fer en valence mixte

Une dernière catégorie de minéraux porteurs de fer se distingue par la présence simultanée de Fe(II) et de Fe(III) dans leur structure cristalline, dans des proportions variables. C'est notamment le cas de la magnétite (Fe_3O_4) ainsi que de certains minéraux argileux ferrières tels que les smectites riches en fer (Gorski et Scherer, 2009; Gorski et coauteurs, 2010; Stucki, 1981; Komadel et Stucki, 1988). Ces phases solides sont capables d'échanger des électrons avec des espèces aqueuses, notamment des contaminants présents en solution (Neumann et coauteurs, 2008; Luan et coauteurs, 2015b; Bishop et coauteurs, 2011; Ernstsén, 1996; Tsarev et coauteurs, 2016; Neumann et coauteurs, 2009; Hofstetter et coauteurs, 2006; Schultz et Grundl, 2000; Cervini-Silva et coauteurs, 2001; Joe-Wong et coauteurs, 2017; Cervini-Silva et coauteurs, 2000a). Toutefois, contrairement aux hydroxydes ou aux sulfures de fer, les minéraux à valence mixte peuvent effectuer ces échanges électroniques sans passer par des processus de dissolution ou de précipitation. L'échange d'électrons s'opère directement au sein de la structure cristalline, le fer structural jouant alors le rôle de réservoir redox, capable de céder ou capter des électrons selon les conditions environnementales. Le fer structural de ces minéraux est ainsi capable de tamponner les variations du potentiel redox local, en agissant alternativement comme source ou puits d'électrons (Stucki, 2011).

1.8.3 Deux exemples de l'importance environnementale des minéraux porteurs de fer

La réactivité redox du fer structural des minéraux influence le comportement géochimiques de nombreux systèmes, qu'ils soient naturels ou anthropisés. C'est en particulier le cas pour respectivement les zones de battement de nappe, et les environnements de stockage géologique de déchets en formation profonde.

Les zones de battement de nappe sont des interfaces dynamiques où les eaux souterraines fluctuent périodiquement sous l'influence de facteurs naturels tels que les marées, les variations saisonnières ou les prélèvements anthropiques. Ces fluctuations hydrodynamiques créent un environnement propice aux échanges chimiques, notamment à travers les cycles redox (Seybold et coauteurs, 2002). Les cycles redox jouent un rôle crucial dans la transformation et la mobilité des éléments et des contaminants au sein de ces zones. En effet, les variations du potentiel redox, modulées par les apports d'oxygène et de composés réducteurs liés aux fluctuations de la nappe, influencent directement les processus biogéochimiques, tels que la dégradation des polluants (Sinke et coauteurs, 1998), la précipitation des métaux (Ratié et coauteurs, 2019) ou la production de gaz (Reza-nejhad et coauteurs, 2014; Lovley et Phillips, 1986). Ainsi, comprendre les interactions redox dans les zones de battement de nappes est essentiel pour appréhender la qualité des eaux souterraines et les mécanismes de transfert et de transformation des substances chimiques dans ces milieux complexes. Dans ce contexte, les études portant sur les minéraux argileux, ubiquistes dans les environnements de surface, sont à aborder sous deux angles complémentaires : d'une part, celui qui met en évidence l'influence des cycles redox sur ces minéraux, notamment à travers la modulation de l'activité du fer structural dans leur structure cristalline, ce qui affecte leurs propriétés chimiques et leur réactivité (Stucki et coauteurs, 1984; Stucki, 2011) ; d'autre part, celui qui souligne les interactions entre les minéraux argileux et les contaminants, en insistant sur le rôle tampon redox que ces minéraux peuvent jouer en acceptant ou en cédant des électrons (Bishop et coauteurs, 2019). Ces deux approches complémentaires sont essentielles pour comprendre comment les minéraux argileux participent activement aux processus biogéochimiques, notamment dans la dégradation et la transformation des contaminants dépendants du potentiel redox.

Le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde constitue aujourd'hui l'une des solutions les plus étudiées pour la gestion à long terme des déchets radioactifs. En France, le site de Bure, situé dans la région Grand Est en France, a été choisi comme site pilote en raison de ses caractéristiques géologiques particulièrement adaptées à cet usage. En effet, la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien, présente entre 400 et 500 m de profondeur, offre un milieu stable, peu perméable et capable d'isoler efficacement les déchets radioactifs du milieu extérieur sur des échelles de temps très longues. Le concept du stockage profond se base sur une approche "multi-barrières" avec laquelle le risque de contamination de l'environnement par la défaillance d'une des barrières est compensé par l'existence d'autres barrières. Ces barrières sont les colis de déchets lui-même, la structure ouvragée qui contient les colis et enfin le milieu géologique constitué par les argiles du Callovo-Oxfordien (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra),

2005). La formation géologique du callovo-oxfordien du site de Bure est constitué entre 40 % et 60 % de minéraux argileux, principalement des illites mais aussi des minéraux interstratifiés illite/smectite (Gaucher et coauteurs, 2004). Le fer, qui est naturellement présent dans ces minéraux argileux ainsi que dans des minéraux accessoires tels que la pyrite, les ankérites (Tournassat et coauteurs, 2008), ou la goethite (Kars et coauteurs, 2015), est aussi un composant majoritaire dans la composition des colis de déchets et de la structure ouvragée (béton armé), dans lesquelles il est trouvé sous forme métallique. L'évolution des conditions physico-chimiques qui suivra la fermeture du site provoquera la dégradation des constituants métalliques des structures, apportant du fer sous forme réduite dans l'environnement géologique et modifiant ainsi ses conditions redox (Bildstein et coauteurs, 2019). La compréhension de la réactivité redox du fer dans ce type d'environnement est nécessaire pour prédire l'évolution du système à long terme et la migration des radionucléides sensibles au redox.

1.9 Problématique et objectifs de la thèse

De par leur ubiquité et leur forte réactivité, les minéraux argileux porteurs de fer en valence mixte sont des acteurs incontournables dans l'évolution des propriétés redox des environnements tels que ceux décrits précédemment. Cependant, la caractérisation thermocinétique des propriétés redox du fer structural de ces minéraux demeure largement incomplète, ce qui empêche de les intégrer dans des modèles géochimiques numériques prédictifs. Contrairement à des phases telles que la pyrite ou les hydroxydes de fer, pour lesquelles des données thermocinétiques de dissolution/précipitation permettent de prévoir la réactivité vis-à-vis de divers contaminants, les minéraux argileux ferrières échappent encore à une telle approche quantitative.

Divers travaux ont déjà été entrepris pour combler cette lacune avec le développement d'approches électrochimiques utilisant des médiateurs (transporteurs d'électron) en solution pour faciliter le transfert d'électrons entre l'électrode et la phase solide (Gorski et coauteurs, 2011, 2012a,b, 2013; Pothanamkandathil et coauteurs, 2024; Sander et coauteurs, 2015). Ces travaux ont permis de mettre en évidence la multiplicité et la complexité des processus chimiques et minéralogiques caractérisant la réactivité du fer structural, mais ont laissé également de nombreuses questions en suspens, notamment la réalité des états d'équilibre caractérisés et leur applicabilité à des espèces chimiques n'échangeant pas des électrons avec leur environnement de façon aussi efficaces que les médiateurs électrochimiques. Afin de compléter ces travaux, je me suis concentré dans le cadre de cette thèse à développer une méthode expérimentale pour accéder aux potentiels redox de minéraux argileux ferrières, tout en obtenant des informations sur l'atteinte, ou non, de l'équilibre redox. Cette méthode, elle-même adaptée de travaux précédents (Ma et coauteurs, 2020), consiste en l'utilisation d'espèces en solution, inorganiques et organiques, sensibles aux redox, aux propriétés connues, et capable d'échanger des électrons avec la phase solide. En caractérisant les cinétiques des réactions en phase aqueuse et en phase solide, il devient possible de caractériser des états stationnaires et de discuter de leur représentativité d'états d'équilibre.

1.10 Organisation du manuscrit

Le manuscrit s'organise en cinq chapitres encadrés par cette introduction et une conclusion. Le premier chapitre introduit les minéraux argileux ainsi que les spécificités liées à leur réactivité redox. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode expérimentale développée ainsi que le choix des systèmes étudiés. Le troisième chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées, communes à l'ensemble des expériences, c'est-à-dire la préparation des minéraux argileux, les analyses en solution et sur la phase solide. Enfin les deux chapitres suivants présentent les résultats et les discussions qui découlent des travaux réalisés : une étude *in operando* en quick-XAS utilisant du chrome en tant qu'espèce sonde et une étude en réacteur en conditions contrôlées utilisant des composés nitroaromatiques en tant qu'espèce sonde.

2 Réactivité redox des minéraux argileux

2.1 Définitions et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie des phyllosilicates, ou silicates en feuillets. Ubiquistes dans les environnements de surface, ils contiennent dans leur structure une grande majorité du fer présent dans les sols (Stucki, 1988). Les minéraux argileux sont présents sous forme de particules lamellaires, d'un diamètre équivalent de 50 nm à 2 μm . Ces minéraux sont constitués de feuillets empilés, eux-mêmes constitués de couches d'octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ et de couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{-4}$ reliées entre eux par des atomes d'oxygènes et des groupes hydroxyles (OH^-) communs (figure 2.1).

Les feuillets formés par ces couches sont de trois types :

- 1:1 ou TO, avec une superposition d'une couche de tétraèdre sur une couche d'octaèdre (ex : kaolinite) ;
- 2:1 ou TOT, avec une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (ex : smectite) et,
- 2:1:1 ou TOT O, avec une combinaison d'un feuillet TOT avec un feuillet O de type brucitique (ex : chlorites).

Les minéraux argileux peuvent aussi être différenciés selon l'occupation des sites octaédriques :

- di-octaédrique : deux sites sur trois sont occupés par des cations dans la couche octaédrique) et
- tri-octaédrique : tous les sites octaédriques sont occupés par des cations.

Les argiles di-octaédriques peuvent à leur tour être divisées en deux types avec des couches octaédriques cis- et trans- vacantes en fonction de la position des sites octaédrique non occupés par un cation.

Chimiquement, les formules des tétraèdres et des octaèdres, respectivement, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ correspondent à un minéral idéal, électriquement neutre, de formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ pour les feuillets TO et $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ pour les feuillets TOT.

La plupart des minéraux argileux de type TOT présentent une charge négative. Dans la nature, des substitutions cationiques peuvent avoir lieu : Al^{3+} peut remplacer Si^{4+} dans les couches tétraédriques, tandis que Mg^{2+} ou $\text{Fe}^{2+/3+}$ peuvent remplacer Al^{3+} dans les couches octaédriques. Ces substitutions ne sont pas toujours électriquement neutres. Par exemple, un Si^{4+} remplacé par un Al^{3+} entraîne un déficit de charge positive, de même qu'un Al^{3+} remplacé par un Fe^{2+} . Ces substitutions génèrent donc une charge négative du feuillet. Les présences de sites octaédriques vacants par rapport à l'idéalité de la

structure di- ou tri-octaédrique peuvent également contribuer à cette charge (Tournassat et coauteurs, 2015b). La charge créée est compensée par l'adsorption de cations dans les espaces entre les feuillets, ou espaces interfoliaires, ainsi que par la déhydroxylation de sites octaédriques (Hadi et coauteurs, 2013).

On distingue également les minéraux argileux gonflants dont les cations présents dans les espaces interfoliaires peuvent s'hydrater et donc changer de volume, et les minéraux argileux non gonflants pour lesquels les cations interfoliaires ne peuvent pas s'hydrater.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à des minéraux argileux de type **smectite**, qui ont des feuillets TOT et qui sont gonflants.

Enfin, la composition chimique des feuillets des minéraux argileux et la position structurale des substitutions isomorphiques sont des moyens supplémentaires de classification. Par exemple, au sein des smectites, qui sont des minéraux argileux à feuillets TOT, nous pouvons distinguer les beidellites dont la couche tétraédrique est le siège de substitution du silicium par Al^{3+} , la couche octaédrique étant quand à elle majoritairement composée d'Al, des montmorillonites dont la couche tétraédrique est pauvre en substitutions Al/Si et avec une couche octaédrique majoritairement composée de Al et Mg, et des nontronites dont les couches octaédriques et tétraédriques sont riches en Fe.

Dans cette thèse, les **nontronites** ont été choisies comme **minéraux modèles**. Dans les nontronites le fer représente 20 % ou plus de la masse totale du minéral (Bishop et coauteurs, 2011; Stucki, 2006).

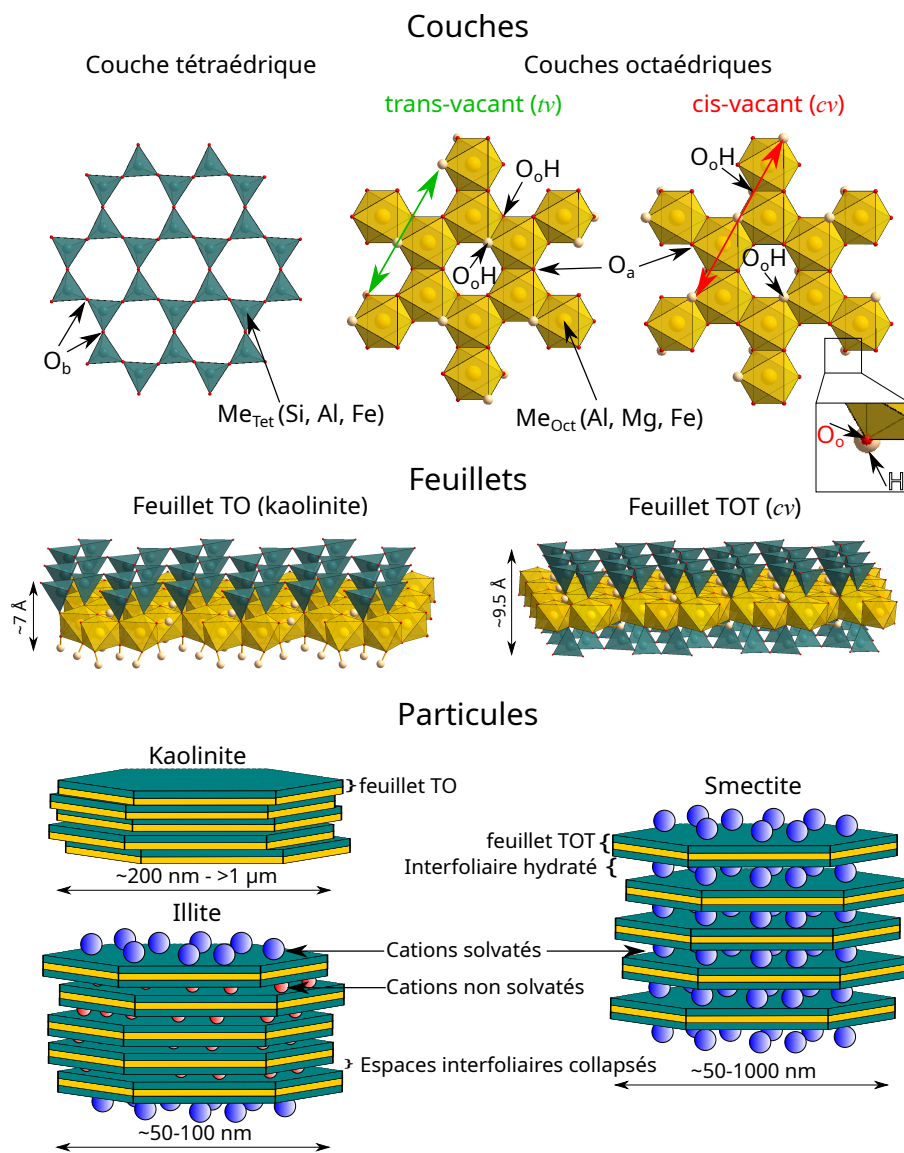


FIGURE 2.1 – Structure des minéraux argileux. Figure issue de Tournassat et coauteurs (2015a)

2.2 Réactivité du fer structural des minéraux argileux

La plupart des minéraux contenant du Fe(II) sont susceptibles de réduire les contaminants présents dans l'environnement. C'est le cas des sulfures de fer (He et coauteurs, 2015), de la sidérite (Elsner et coauteurs, 2004), des rouilles vertes (Usman et coauteurs, 2018), de la magnétite (Gorski et coauteurs, 2010) ainsi que des oxy-hydroxydes de fer (Elsner et coauteurs, 2004). Le Fe(II) des minéraux argileux ne fait pas exception et est connu pour avoir cette capacité de réduire une large gamme de contaminants organiques et inorganiques (Neumann et coauteurs, 2008; Luan et coauteurs, 2015b; Joe-Wong et coauteurs, 2017; Bishop et coauteurs, 2011; Ernsten, 1996; Tsarev et coauteurs, 2016; Neumann et coauteurs, 2009; Cervini-Silva et coauteurs, 2000a; Hofstetter et coauteurs, 2006; Joe-Wong et coauteurs, 2017). De plus, les minéraux argileux sont moins sensibles à la dissolution que les autres minéraux cités. Ceci, couplé à leur ubiquité dans l'environnement, les rend particulièrement intéressants pour les contextes de remédiation des contaminants, en particulier dans les systèmes naturels riches en bactéries ferro-réductrices soumis à des cycles de conditions redox (Bishop et coauteurs, 2020; Favre et coauteurs, 2002; Stucki, 2006).

Le fer peut se trouver dans les couches tétraédriques ou octaédriques des feuillets (Stucki, 2006; Meunier, 2005). Le fer peut aussi se retrouver en tant que cation adsorbé compensateur de la charge structurale négative du minéral.

Le Fe(II) peut être présent de manière native dans certains phyllosilicates tels que les chlorites ou les micas. La respiration microbienne est une autre cause possible pour expliquer sa présence dans les minéraux argileux di-octaédriques tels que les smectites dans les milieux naturels (Stucki, 1981; Meunier, 2005). En laboratoire, c'est par l'utilisation d'agents réducteurs forts que le fer des minéraux argileux est réduit. Les principaux agents utilisés sont l'hydrazine et la dithionite. D'autres réducteurs ont aussi été étudiés, tels que les sulfides ou le tétraphenylborate (Rozenson et Heller-Kallai, 1976; Hunter et Bertsch, 1994). En fonction du temps de réaction, de la température et du ratio dithionite / Fe, le taux de réduction du fer structural d'un minéral argileux peut monter jusqu'à plus de 90 % (Komadel et coauteurs, 1990).

L'interprétation de spectres Mössbauer met en évidence la formation de couple Fe(II) - Fe(III) au cours de la réduction à la dithionite, qui s'explique par le fait que les échanges d'électrons s'effectuent à travers les surfaces basales et les surfaces latérales des minéraux argileux (Ribeiro et coauteurs, 2009). Lorsque les plus hauts niveaux de réduction sont atteints, des réarrangements de la structure sont observés. Ces réarrangements structuraux se traduisent par des déhydroxylations ainsi que par la migration d'atomes au sein de la couche octaédrique formant des sites tri-octaédriques au sein d'un minéral à l'origine di-octaédrique (Figure 2.2) (Lear et Stucki, 1987; Komadel et coauteurs, 2006).

Au sein des environnements naturels de surface et sub-surface, la réduction du fer structural des minéraux argileux se fait principalement par l'action des micro-organismes (Dong et coauteurs, 2009; Stucki et coauteurs, 1987). Le mécanisme du transfert d'électrons se réalise, dans ce cas-là, depuis les surfaces latérales du minéral vers les sites octaédriques dans la structure interne du minéral, formant ainsi un front d'avancement

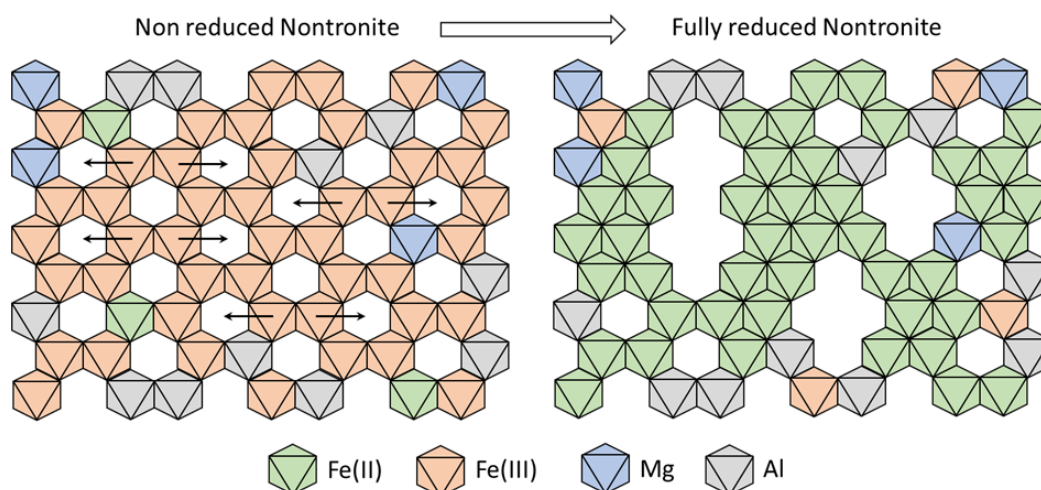


FIGURE 2.2 – Représentation de la couche octaédrique d’une nontronite. La couche est à l’origine di-octaédrique (à gauche), après une forte réduction chimique telle qu’avec du dithionite de sodium, des clusters tri-octaédrique peuvent se former (à droite)

de réaction. Ce mécanisme de transformation aboutit à des taux de réduction plus faibles, ne dépassant pas les 45 % comparativement à ceux obtenus par réduction chimique avec un réducteur fort (Kostka et coauteurs, 1999).

2.3 Potentiel redox du fer structural des minéraux argileux

2.3.1 Difficulté de la mesure du potentiel d’un couple redox au sein d’une structure solide

Cela fait maintenant plus d’une trentaine d’années que le fer structural des minéraux argileux est étudié pour sa capacité à réagir avec des espèces en solution notamment des contaminants, organiques comme inorganiques (Neumann et coauteurs, 2008; Luan et coauteurs, 2015b; Bishop et coauteurs, 2011; Ernstsens, 1996; Cervini-Silva et coauteurs, 2001). L’environnement cristallin des atomes de fer intégrés dans la structure des minéraux argileux fait que leurs activités ne seront pas les mêmes que celles d’espèces en solution, et donc que leur réactivité redox est différente du fer en solution.

Contrairement aux espèces dissoutes, pour lesquelles le potentiel redox peut être mesuré à l’aide d’électrodes dans des situations aux conditions contrôlées, l’accès au potentiel redox d’un couple faisant intervenir une espèce dans une phase solide faiblement conductrice présente une complexité accrue. Le premier obstacle est l’établissement d’un contact, électrochimiquement efficace, entre une électrode et la phase solide, apte à produire un équilibre thermodynamique entre le minéral et l’électrode (Sander et coauteurs, 2015). Ainsi, les résultats diffèrent selon la méthode de mesure utilisée (le type d’électrode utilisée) et la quantité de minéral électrochimiquement actif. Une deuxième difficulté, qui

peut compliquer l'interprétation d'une mesure redox sur une phase solide, est la présence possible de plusieurs espèces sensibles au redox au sein de la structure du minéral. Comme dans le cas d'une mesure de potentiel dans une eau naturelle, la valeur obtenue dans cette situation est alors un potentiel "mixte" résultant de la contribution des différentes espèces présentes. Enfin, une difficulté supplémentaire réside dans la définition même de l'activité chimique des espèces solides. Contrairement aux espèces en solution, dont les activités peuvent être liées à leur concentration via des modèles bien établis, les phases solides sont traitées comme ayant une activité unitaire dans les équations d'équilibre. Cette convention peut s'appliquer lorsque l'on s'intéresse à un équilibre entre dissolution par voie réductive et précipitation par voie oxydante qui contrôle le potentiel redox comme dans la réaction suivante :



Cependant, cette convention ne s'applique pas quand on s'intéresse à la contribution d'un composant particulier de la structure. Dans ce cas, des effets de composition peuvent fortement influencer le potentiel chimique au sein de la structure solide. Autrement dit, il n'existe pas de modèle conventionnel traitant la thermodynamique de la réactivité des espèces redox qui échangent des électrons au sein d'une phase solide. La modélisation quantitative des réactions redox impliquant ce type de réactivité se heurte ainsi à une difficulté expérimentale de caractérisation des équilibres et à une difficulté théorique de définition d'un potentiel redox au sein d'une structure minérale. Les sections qui suivent présentent les avancées expérimentales qui ont permis de surmonter partiellement le premier problème.

2.3.2 Méthode de mesure du potentiel redox dans un solide sans médiateur électrochimique

Pour établir un équilibre redox entre une électrode et un minéral, les premières méthodes utilisées consistaient à placer la surface du minéral en contact physique direct avec l'électrode (Sander et coauteurs, 2015). Les trois méthodes les plus communes sont l'utilisation directe du minéral en tant qu'électrode de travail, la fixation d'une poudre du minéral étudié à la surface d'une électrode inerte (ex. : platine) et le mélange du minéral dans une matrice conductrice servant d'électrode de travail (Grygar et coauteurs, 2002; Scholz et Meyer, 1994). Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses champs d'application.

L'utilisation du minéral en tant qu'électrode de travail a l'avantage de ne pas associer un additif au minéral. Si possible, un seul cristal est utilisé en tant qu'électrode de travail. Les différentes faces du cristal peuvent alors être étudiées séparément. Si l'utilisation d'un seul cristal n'est pas possible, une solution existe consistant en la compaction d'une poudre constituée du minéral étudié pour former l'électrode de travail. Les électrodes de ce type nécessitent que le minéral étudié soit conducteur ou semi-conducteur (Grygar et coauteurs, 2002; Scholz et Meyer, 1994).

La technique utilisant une poudre du minéral fixée sur une électrode inerte est semblable à la méthode de la poudre compactée. Elle est le plus souvent utilisée pour étudier

des réactions de dissolution du minéral liées à des réactions redox (Grygar et coauteurs, 2002; Scholz et Meyer, 1994).

La dernière méthode qui consiste à mélanger le minéral dans une matrice conductrice (un additif conducteur et un liant) est très utile pour étudier les minéraux non conducteurs tels que la goethite ou les minéraux argileux. L'inconvénient est que la matrice peut réagir avec le minéral, affectant la réponse électrochimique. De plus, la conception d'une électrode de ce type est un processus long et compliqué, les particules du minéral étudié devant avoir un contact électrique suffisant avec l'électrode (la partie conductrice reliée au voltmètre) ainsi qu'avec la phase en solution (Grygar et coauteurs, 2002; Scholz et Meyer, 1994).

La mesure directe du potentiel redox d'un solide avec ces méthodes présente plusieurs limitations techniques.

Premièrement, lorsque la phase minérale est non-conductrice, un contact direct avec une électrode métallique peut provoquer des phénomènes de courbures de bandes (Zhang et Yates Jr, 2012). Un phénomène de courbure de bande est causé par une inégalité entre les fonctions de travail (énergie minimale nécessaire pour extraire un électron de la surface d'un matériau) des deux matériaux, ici l'électrode et le minéral étudié. Quand ils sont mis en contact, les deux matériaux échangent des électrons pour équilibrer leurs niveaux de Fermi, paramètre qui indique la probabilité qu'un niveau d'énergie soit occupé. Cette mise à l'équilibre provoque une accumulation de charges positives ou négatives à la surface du semi-conducteur selon que le minéral ait une fonction travail respectivement plus faible ou plus forte que celle de l'électrode.

Deuxièmement, les valeurs de potentiels mesurées peuvent varier selon la méthode employée, même lorsqu'on travaille sur un même échantillon, ce qui remet en question la comparabilité des données (Sander et coauteurs, 2015). Enfin, il reste complexe, de maîtriser ou de quantifier précisément la fraction de minéral électro-chimiquement active, en particulier avec les deux premières méthodes utilisant le cristal ou une poudre compactée en tant qu'électrode de travail (Sander et coauteurs, 2015).

2.3.3 Méthode de mesure du potentiel redox dans un solide avec utilisation de médiateurs électrochimiques en solution

Sander et coauteurs (2015) présentent une méthode pour pallier ces difficultés : utiliser des médiateurs en solution qui servent de navette pour l'échange d'électrons entre le solide et l'électrode afin de pouvoir mesurer un équilibre thermodynamique entre le minéral et l'électrode. Cette méthode a été développée, entre autres, au cours de plusieurs articles publiés par Gorski et al. étudiant les propriétés redox du fer structural de différents minéraux argileux (Gorski et coauteurs, 2012a,b, 2013). Dans ces travaux, le potentiel redox n'est pas mesuré mais il est imposé aux minéraux argileux par l'électrode de travail via des médiateurs électrochimiques en solution.

Cette méthode est expliquée en détail dans le premier article de la série (Gorski et coauteurs, 2012a). Elle y est utilisée sur quatre minéraux argileux de type smectite, une montmorillonite et trois nontronites : SWa-1, SWy-2, NAu-1, NAu-2 ayant des teneurs en fer allant de 2.3 à 21.2 % massique. Un potentiel est appliqué au système par l'électrode

et l'intermédiaire des médiateurs en solution, et le transfert d'électron est mesuré par chronoampérométrie. La quantification de la quantité d'électrons échangés est effectuée par l'intégration de la courbe du courant électrique enregistré, positif ou négatif suivant le sens de la réaction. En connaissant la teneur en fer et la proportion $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ du minéral argileux, cette méthode permet d'associer un potentiel redox à ces informations structurales.

Bien que l'utilisation de médiateur en solution permette de pallier la difficulté d'effectuer un contact électrochimique efficace entre les minéraux argileux et l'électrode de travail, plusieurs difficultés relatives au choix du médiateur sont mises en avant. La stoechiométrie des réactions incluant les médiateurs ne doivent faire intervenir qu'un seul électron, la réaction entre le fer structural et le médiateur doit être rapide et réversible et l'adsorption doit être faible. De plus, le E_h^0 du médiateur doit être proche des valeurs de potentiel redox attendues pour le solide, idéalement à ± 120 mV.

Les expériences effectuées au cours de cette étude peuvent être divisées en deux catégories : la "Mediated Electrochemical Reduction" (MER) effectuée sur des minéraux argileux oxydés et la "Mediated Electrochemical Oxidation" (MER) effectuée sur des minéraux argileux préalablement réduits avec une réaction chimique utilisant du dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), un réducteur puissant. Les potentiels appliqués vont de -0.61 V à 0.61 V. Les résultats montrent que les minéraux argileux avec la plus haute teneur en fer ont également la plus haute capacité à échanger des électrons (figure 2.3). La totalité du fer structural de la smectite avec la plus faible teneur en fer (SWy-2, 2.3 wt % Fe) est sensible au redox et est capable d'échanger des électrons avec son environnement, c'est aussi le cas pour la SWa-1 (12.6 wt % Fe). Pour la NAu-1 (21.2 wt % Fe), la comparaison entre la teneur en fer et les résultats des mesures MER et MEO indique que seulement 81 % du fer contenu dans le minéral est sensible aux conditions redox, c'est-à-dire capable d'échanger des électrons avec le système. Cette proportion limitée est probablement liée à la forte concentration totale en fer, qui pourrait contenir une part de fer structural moins réactive. Enfin, en ce qui concerne la NAu-2 (19.2 wt % Fe), la capacité à échanger des électrons du minéral non réduit est significativement plus grande que celle du minéral réduit à la dithionite, ce qui serait dû à une altération du minéral durant sa réaction avec la dithionite préalable à l'expérience.

Le second article de la série (Gorski et coauteurs, 2012b) se concentre sur un seul minéral, la nontronite SWa-1 (12.6 wt % Fe). L'étude consiste ici à appliquer une large gamme de potentiels (de -0.63 V à 0.61 V) au minéral, en utilisant différents médiateurs en solution, les échantillons étudiés subissant plusieurs cycles d'oxydation-réduction. La principale observation est celle d'une hystérèse selon que les potentiels appliqués oxydent ou réduisent l'argile (figure 2.4). Dans le sens de la réduction d'un minéral oxydé, le taux de $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ commence à augmenter à partir d'un potentiel appliqué de 0.2 V. Dans le sens de l'oxydation du minéral réduit, il reste encore à peu près 40 % de Fe(II) pour la même valeur de potentiel appliqué. Le minéral est entièrement oxydé au-dessus de 0.61 V. Ainsi, il faut appliquer un plus faible potentiel pour réduire le minéral que pour atteindre le même état redox dans le sens de l'oxydation. Pour un même taux de réduction, l'hystérèse peut atteindre 0.6 V au maximum. Elle diminue si le minéral subit

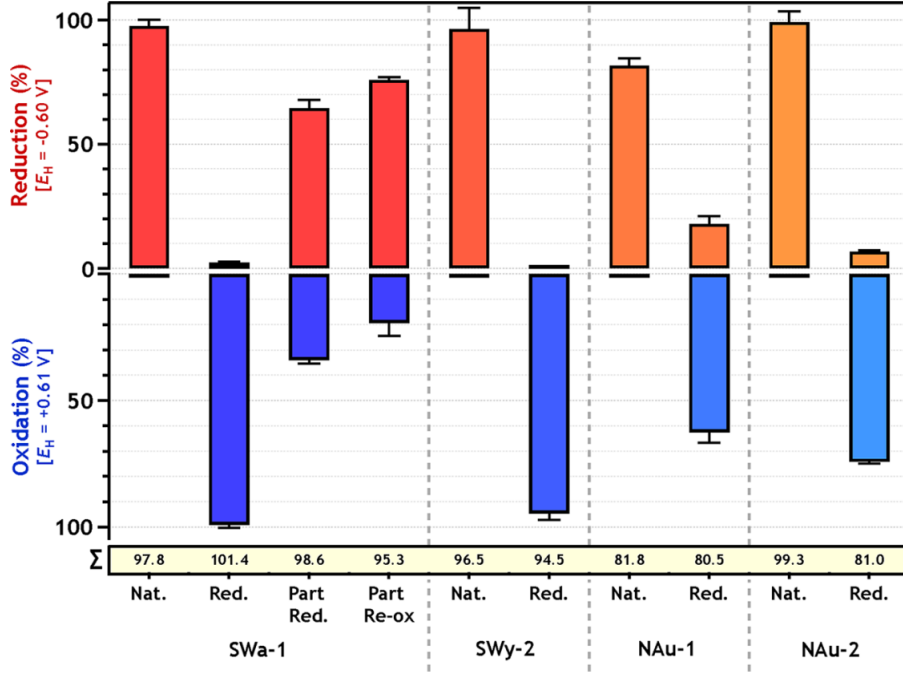


FIGURE 2.3 – Données de Gorski et coauteurs (2012a) : capacité à donner et prendre des électrons de différents minéraux argileux porteurs de fer. Nat. = natif, Red. = réduit à la dithionite, Part Red. = partiellement réduit à la dithionite, Part Re-ox = partiellement reoxydé par l’atmosphère. Teneur en Fe structural total (% massique) : SWa-1 = 12.6, SWy-2 = 2.3, NAu-1 = 21.2, NAu-2 = 19.2

plusieurs cycles d’oxydation-réduction. Selon les auteurs, ces observations sont le résultat de changements structuraux qui ont lieu au cours de la réduction du minéral. Elles sont aussi en lien avec l’existence de plusieurs espèces Fe dans la structure, aux propriétés redox contrastées.

Pour modéliser leurs résultats, les auteurs proposent une équation de Nernst (Eq. 2.2) modifiée par l’ajout d’un facteur β , déterminé empiriquement, sans unité et compris entre zéro et un, qui rend compte de cette diversité de sites. Plus β est faible, plus la diversité de site est grande.

$$E_h = E_H^\emptyset + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \quad (2.2)$$

Par l’utilisation de cette équation, les minéraux argileux sont divisés en trois groupes, qui correspondent à trois valeurs du facteur β : les minéraux natifs ($\beta = 0.3$), ré-oxydés et ré-ré-oxydés ($\beta = 0.23 - 0.26$) et les minéraux réduits et re-réduits ($\beta = 0.16$). Cette division correspond à différentes organisations du fer structural (Fe_{stru}) dans la couche octaédrique du minéral. La baisse du facteur β au cours de la réduction serait due à la

migration du fer au sein de la couche octaédrique, formant des clusters tri-octaédriques au sein d'une couche majoritairement dioctaédrique. Cette migration du fer ne serait pas totalement réversible, c'est pourquoi le facteur β ne retrouve pas sa valeur d'origine (Manceau et coauteurs, 2000a) lors d'un cycle complet d'oxydoréduction. De plus, la formation de paires Fe^{2+} - Fe^{3+} au cours de la réduction peut expliquer la baisse du potentiel redox dans le sens de la réduction (Komadel et coauteurs, 1990; Neumann et coauteurs, 2008).

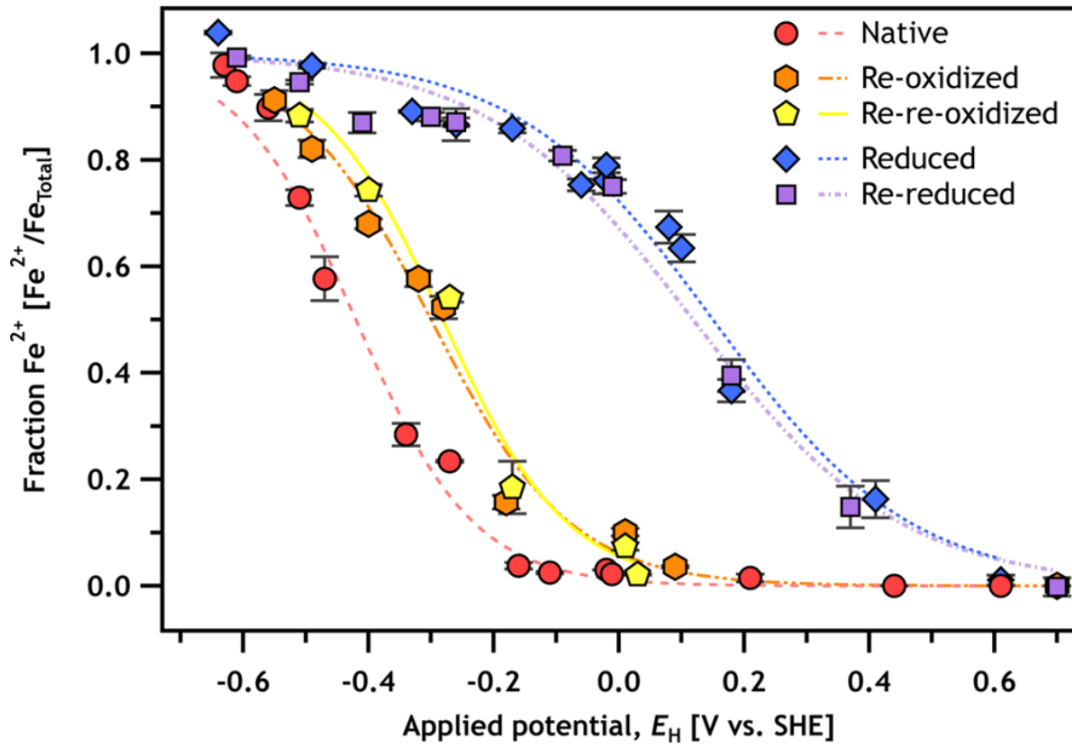


FIGURE 2.4 – Données de Gorski et coauteurs (2012b) : niveau de réduction du Fe_{str} en fonction du E_h appliqué à un échantillon de SWa-1 par l'intermédiaire de médiateur en solution au cours de plusieurs cycles redox, visualisation de l'hystérèse selon la direction de la réaction.

Dans le troisième article (Gorski et coauteurs, 2013), les auteurs appliquent le même schéma, des cycles redox successifs, sur les quatre minéraux argileux du premier article. De plus, il effectue des analyses XAS sur les différents échantillons pour vérifier l'existence des changements structuraux.

La réduction chimique à la dithionite permet de réduire en Fe^{2+} la totalité du Fe^{3+} présent dans les montmorillonites SWy-2 et SWa-1. En revanche, une part significative de Fe^{3+} n'est pas réduite dans la structure des autres minéraux. Ainsi, la proportion de Fe^{2+} après réduction est plus faible pour NAu-1 que pour NAu-2. Ce dernier présente une réduction notable lors des expériences de MER, ainsi qu'une oxydation importante lors des

MEO. Par ailleurs, le modèle développé précédemment permet d'ajuster les profils redox, bien que quelques écarts soient observés, notamment pour les minéraux NAu-1 et NAu-2 à l'état réduit. De manière générale, les quatre minéraux argileux étudiés présentent des profils redox différents selon qu'ils se trouvent à l'état natif, réduit ou ré-oxydé. Comme observé dans l'article précédent, l'absence de superposition entre les courbes correspondant à SWa-1 à l'état natif et après ré-oxydation (figure 2.4) a été attribuée à des modifications irréversibles de la structure du minéral, liées à la réduction du fer. Dans les cycles redox ultérieurs, les changements observés semblent au contraire réversibles. Toutefois, les profils redox des minéraux réduits (y compris ceux à nouveau réduits) et oxydés (y compris les ré-oxydés) présentent toujours des différences notables, atteignant jusqu'à 0.4 V d'écart. Concernant la montmorillonite SWy-2, les cycles redox semblent globalement réversibles, les courbes associées aux états natifs, réduits et ré-oxydés étant relativement proches les unes des autres. La montmorillonite SWy-2 est le minéral argileux le plus pauvre en fer des quatre testés, et donc celui pour lequel la probabilité de présence des clusters de Fe dans la structure est minimale. Son comportement lors de la réduction soutient l'hypothèse selon laquelle les modifications irréversibles, quand elles ont lieu, sont dues à un déplacement du fer au sein de la structure minérale dans des zones riches en Fe. Enfin, la différence entre les courbes des états natifs et réoxydés varie selon le minéral considéré. Ainsi, les échantillons ré-oxydés sont réduits à des potentiels redox plus positifs pour SWa-1 et NAu-2, à un potentiel identique pour NAu-1, et à un potentiel plus négatif pour SWy-1. Ces observations amènent les auteurs à conclure que ces variations dépendent étroitement des caractéristiques structurales propres à chaque minéral.

Pour les quatre minéraux argileux, les spectres EXAFS des échantillons natifs et réduits sont différents. Ces différences ont été attribuées à des changements structuraux qui se produisent principalement dans la couche octaédrique. La différence la plus importante est visible au pic d'intensité de 1.5 Å qui représente la première couche de coordination, c'est-à-dire les atomes d'oxygène entourant les atomes de fer. Cette différence a été principalement attribuée à une hydroxylation de cette première couche de coordination avec apparition de Fe pentavalent en accord avec les bilans de masse et mesures d'échange cationique réalisées depuis une trentaine d'années sur les mêmes matériaux (Hadi et co-auteurs, 2013; Stucki et coauteurs, 1984). Des différences sont aussi observées sur la deuxième couche de coordination à 2.8 Å pour toutes les smectites exceptées la SWy-2. Les changements sur cette deuxième sphère de coordination concernent principalement les atomes de fer voisins qui peuvent se clusteriser ou, au contraire, être remplacés par des lacunes (Manceau et coauteurs, 2000a). La Swy-2, avec une faible teneur en fer, n'a pas suffisamment de coordination Fe-Fe en plus proche voisin pour que ce phénomène soit observable. Les spectres EXAFS des échantillons natifs et re-oxydés présentent aussi des différences aux pics à 1.5 Å et 2.8 Å, et ces différences sont également attribuées à la nature non-réversible de type déhydroxylation et migration des atomes de fer.

Pour vérifier que les variations des paramètres β et du potentiel redox moyen des minéraux argileux sont bien reliés à des changements structuraux, les auteurs ont essayé de corrélérer ces variations à quatre propriétés structurales : la teneur en Fe, la charge

de surface, la longueur des liaisons Fe-O et le dédoublement quadripolaire (QS) qui reflète l'asymétrie de l'environnement électronique autour du noyau du fer mesuré par spectroscopie Mössbauer, sensible à l'arrangement des atomes autour de l'atome de fer.

L'approche électrochimique développée par Gorski et al. s'est montrée efficace pour associer des valeurs de potentiel redox à des informations structurales pour les minéraux argileux. Dans le cadre de cette thèse, les données produites au cours des différents articles de Gorski et al. se révéleront d'une forte utilité pour la comparaison avec nos résultats utilisant des contaminants en tant qu'espèces sondes redox.

Des questions restent ici en suspens, notamment en ce qui concerne l'origine de l'hystérèse, qui apparaît lorsqu'un même minéral argileux subit des cycles redox successifs. Des hypothèses sont avancées pour expliquer de quoi celle-ci dépend, telles que l'amplitude des variations du potentiel redox, la teneur en fer du minéral, et son passé redox, notamment son niveau maximum de réduction atteint. Une autre question à résoudre est le sens des paramètres β , celui-ci n'est pas clairement relié à un mécanisme réactionnel.

Au cours d'un quatrième article de la série paru tout récemment (Pothanamkandathil et coauteurs, 2024), les auteurs expliquent l'origine de l'hystérèse par un manque d'équilibre entre les minéraux et le potentiel appliqué par l'électrode. Autrement dit, l'hystérèse serait liée à une cinétique lente de transfert électronique. Pour appuyer cette hypothèse, les auteurs développent un modèle cinétique simulant le transfert d'électrons interfacial et la redistribution de charges dans la particule. Ce modèle a été utilisé pour reproduire les courbes redox expérimentales de la smectite SWa-1 provenant des études antérieures. Une expérience avec une phase d'équilibrage prolongée (12 h) a aussi été menée pour valider la prédiction du modèle. Le modèle reproduisant fidèlement les courbes expérimentales pour les minéraux argileux SWa-1, NAu-1, NAu-2 et SWy-2, et l'expérimentation de longue durée réduisant l'hystérèse, les auteurs concluent que celle-ci provient d'un déséquilibre cinétique.

2.4 Question soulevée

Les processus d'oxydoréduction faisant intervenir les minéraux argileux en présence de médiateurs font état de fortes hystérèses possiblement liées à des facteurs cinétiques. Les contaminants inorganiques et organiques ne sont pas, a priori, aussi efficaces que les médiateurs électrochimiques pour transférer leurs électrons. Une question importante est donc de savoir quels vont être les contrôles principaux de la réactivité de ces contaminants avec les minéraux argileux. Ces contrôles peuvent être d'ordre thermodynamique, c'est à dire que la réaction s'arrête quand l'équilibre thermodynamique redox est atteint, ou d'ordre cinétique, c'est à dire que la vitesse de réaction devient négligeable quand les barrières énergétiques deviennent trop importantes.

3 Approche expérimentale et choix des systèmes étudiés

3.1 Description générale de l'approche

Nous proposons une méthode alternative permettant d'associer des valeurs de potentiel redox à des caractéristiques structurales telles que la valence du fer structurale au sein de la couche octaédrique de minéraux argileux. En quelques phrases, cette méthode peut être décrite comme l'utilisation d'espèces sensibles aux redox et capables d'échanger des électrons avec le fer structural des minéraux argileux. Lorsqu'un état stationnaire est atteint au cours de l'expérimentation, nous faisons l'hypothèse qu'il correspond à un état d'équilibre thermodynamique entre le fer structural du minéral et les espèces en solution. En nous appuyant sur cette hypothèse, nous pouvons alors utiliser le potentiel redox calculé à partir de l'équation de Nernst appliquée aux couples redox présents en solution pour estimer le potentiel redox correspondant au fer structural dans l'argile. Cette approche permet ainsi d'établir un lien quantitatif entre la spéciation des espèces en solution et l'état redox du minéral, offrant une voie quantitative et prédictive d'interprétation des processus d'oxydoréduction dans les systèmes argileux.

Les espèces en solution capables d'interagir de façons redox avec le fer structural des minéraux argileux sont nombreuses. Les travaux publiés par différentes équipes se concentrent la plupart du temps sur des espèces considérées comme des contaminants environnementaux, organiques tout comme inorganiques (tableau 3.1).

La variété des espèces étudiées permet de recouvrir une large gamme de potentiel avec par exemple des valeurs de potentiel E_h^o de 1.32 V pour le couple $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, 0.57 V pour le couple $\text{As}(\text{OH})_3/\text{H}^3\text{AsO}_4$ et 0.3 V pour le couple $\text{U}^{+4}/\text{UO}_2^{+2}$.

Dans ce travail de thèse, le chrome et un composé organique nitroaromatique, le 2'-nitroacétophénone, ont été utilisés comme espèces sonde dans des expériences de réduction par des nontronites afin de valider l'approche.

3.2 Réactivité redox du chrome

Le chrome est un métal de transition qui existe naturellement dans l'environnement (Oze et coauteurs, 2007). Il peut également être d'origine anthropique (Maggi et coauteurs, 1979). Les usages du chrome sont nombreux, notamment dans la métallurgie (alliages inoxydables), le chromage (revêtements anticorrosion), la tannerie et la production de pigments (Richard et Bourg, 1991). Le Cr existe sous trois états redox : métallique Cr(0), trivalent Cr(III) et hexavalent Cr(VI) (figure 3.1). Le chrome métallique est uti-

TABLE 3.1 – Espèces en solution capables d’interagir de façons redox avec le fer structural des minéraux argileux. (d’après Wang et coauteurs (2020))

Espèces	Articles
Arsenic	Ilgen et coauteurs (2017)
Chrome	Brigatti et coauteurs (2000); Bishop et coauteurs (2014); Joe-Wong et coauteurs (2017, 2021); Kwak et coauteurs (2018)
Nitrates	Ernstsen et Mørup (1992); Zhao et coauteurs (2017)
Selenium	Charlet et coauteurs (2007)
Technetium	Jaisi et coauteurs (2008); Bishop et coauteurs (2011)
Uranium	Chakraborty et coauteurs (2010); Giaquinta et coauteurs (1997)
Composés organo-chlorés	Cervini-Silva et coauteurs (2000a, 2001); Lee et Batchelor (2004); Neumann et coauteurs (2009)
Nitrobenzene	Luan et coauteurs (2015b)
Composés nitroaromatiques	Luan et coauteurs (2015a); Hofstetter et coauteurs (2006); Neumann et coauteurs (2008)

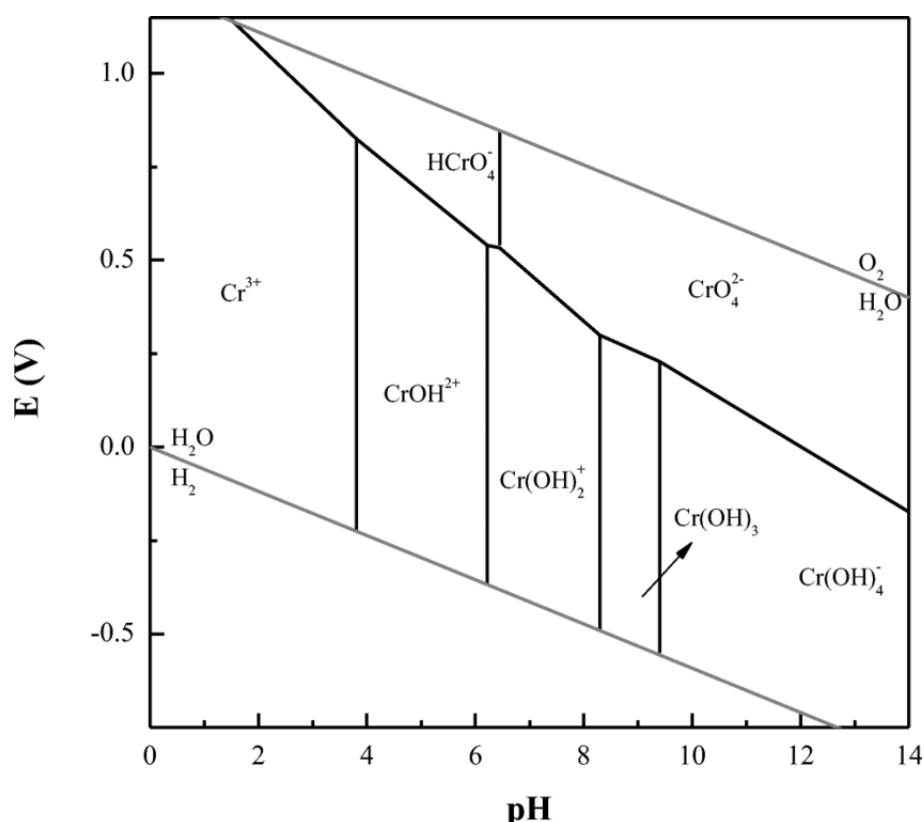


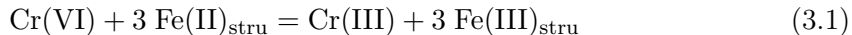
FIGURE 3.1 – Diagramme de Pourbaix du Chrome

lisé dans l'industrie et est rarement rencontré à l'état naturel dans les environnements de surface. Parmi les deux formes présentes à l'état naturel, la forme trivalente est moins soluble et moins toxique. C'est un oligo-élément, donc nécessaire, à faible dose, pour la santé humaine. Au contraire, la forme hexavalente est très soluble et très mobile et hautement toxique (Dayan et Paine, 2001).

Le chrome peut interagir de façon redox avec des phases solides telles que la magnétite (mesure XAFS (Peterson et coauteurs, 1996)). Le Cr(VI) peut aussi être adsorbé et réduit par les sulfures de Fe(II) (He et coauteurs, 2016). Dans ces interactions, le Cr(III) produit peut se retrouver piégé dans la structure de phases solides telles que l'hématite $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (Mullet et coauteurs, 2007).

Comme d'autres contaminants, tels que l'arsenic et le bore, le chrome est également susceptible d'être adsorbé sur les surfaces des minéraux dans les environnements naturels (Debure et coauteurs, 2018). Sous forme CrO_4^{2-} , le Cr(VI) peut prendre la place des sulfates dans l'espace interfoliaire des rouilles vertes (Skovbjerg et coauteurs, 2006). Dans le contexte d'une formation argileuse téguline de l'Aube étudiée pour le stockage de déchets radioactifs de très faibles activités et de toxiques chimiques, la rétention du Cr est dominée par des réactions redox l'immobilisant sous des formes solides de Cr(III),

le plus vraisemblablement via l'action de fer associé aux minéraux argileux (Debure et coauteurs, 2018).



Cette capacité de réduction du Cr(VI) en Cr(III) par le fer structural des minéraux argileux est directement liée à la quantité de Fe total ainsi que le proportion de Fe(II) présent dans la structure du minéral (Taylor et coauteurs, 2000; Joe-Wong et coauteurs, 2017), le Fe(II) pouvant être le produit d'une réduction chimique ou biologique (Bishop et coauteurs, 2014). Le pH est également un facteur qui influence la capacité de réduction du minéral argileux (Taylor et coauteurs, 2000; Joe-Wong et coauteurs, 2017), la cinétique de réduction étant plus rapide à pH acide qu'à pH basique (Vinuth et coauteurs, 2015). Enfin la cinétique de la réaction augmente avec la température (Bishop et coauteurs, 2019).

Pour illustrer ces propos, nous pouvons citer les travaux de Brigatti et coauteurs (2000) dans lesquels les auteurs étudient la réduction des espèces de chrome hexavalent en solution aqueuse par interaction avec des minéraux argileux contenant du Fe(II). Les argiles riches en fer utilisées présentant différents rapports Fe(II)/Fe(III), charges de feuillets et capacité d'échange cationique sont la chlorite, la corrensite et la montmorillonite. Pour les systèmes basés sur la chlorite et la corrensite, une diminution rapide et significative de la concentration initiale est suivie d'une cinétique plus lente et d'un état stationnaire (figure 3.2). Pour la montmorillonite, la baisse de concentration initiale est beaucoup plus faible et la cinétique est beaucoup plus lente. Cette différence est due à la plus forte teneur en Fe(II) de la chlorite et de la corrensite par rapport à la montmorillonite.

Avec un ratio théorique de 1 Cr(VI) réduit pour 3 Fe(II) oxydés (équations 3.1), dans le cas où la totalité du Fe(II)_{stru} réagit avec le Cr(VI) en solution, des résultats expérimentaux montrant un ratio inférieur — par exemple une valeur de 0.262 (Taylor et coauteurs, 2000) — sont interprétés comme indiquant qu'une partie du Fe(II)_{stru} ne participe pas efficacement à la réduction complète du Cr(VI).

Pour une SWa-1 à 10 g/L (10.9 mM de Fe(II)_{stru}), l'ajout de moins de 5 mM de Cr(VI) entraîne une réduction complète de Cr(VI) en Cr(III). En revanche, pour une solution contenant 5 mM de Cr(VI), 85 % est réduit en Cr(III), et pour une solution à 30 mM, seulement 60 %. En plus de la limite stoechiométrique de trois Fe(II) pour un Cr(VI), l'accumulation d'oxydes de chrome à la surface des minéraux argileux pourrait également expliquer la difficulté à réduire davantage le Cr(VI) (Taylor et coauteurs, 2000).

Des données chimiques et de microscopie électronique tendent à montrer que la réduction du Cr(VI) en Cr(III) s'effectue après l'incorporation du Cr(VI) dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux (Bishop et coauteurs, 2014). Des mesures EXAFS, qui confirment la présence de Cr(III) dans l'espace interfoliaire, semblent de plus indiquer que le Cr(III) obtenu par la réduction des minéraux argileux est présent sous forme de Cr(OH)₃ (Bishop et coauteurs, 2019).

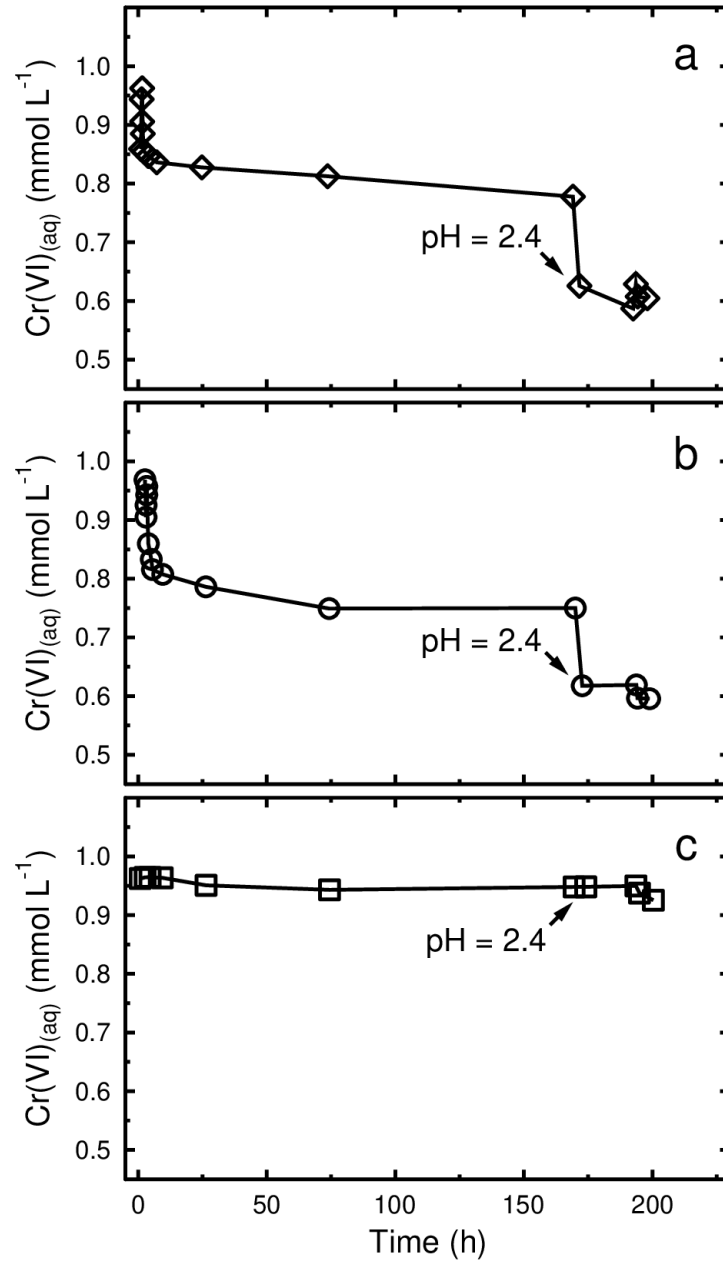


FIGURE 3.2 – Données de Brigatti et coauteurs (2000) : diminution de la concentration en Cr(VI) en fonction du temps, suite à l'interaction avec de la chlorite (a), de la corrensite (b) et de la montmorillonite (c). Un plateau est observé avant que les auteurs ne changent les conditions du système en abaissant le pH.

3.3 Réactivité redox de composés organiques

Les composés organiques constituent une alternative aux sondes inorganiques pour l'étude des propriétés redox des minéraux argileux. De nombreuses espèces organiques sont redox-actives et peuvent interagir directement avec le fer structural présent dans ces minéraux par des transferts d'électrons. Leur grande diversité structurale permet, par ailleurs, de couvrir une large gamme de potentiels redox, ce qui en fait des outils particulièrement adaptés pour sonder la réactivité de systèmes aux caractéristiques variées.

3.3.1 Composés polychlorés

Les composés polychlorés, tels que le chlorométhane (CH_3Cl), sont caractérisés par la présence de chlore dans leur structure. Les composés polychlorés sont des polluants courants qui peuvent constituer la fraction majoritaire dans certains panaches de contaminants (Entwistle et coauteurs, 2019; Lee et Batchelor, 2004; He et coauteurs, 2015).

Les composés polychlorés prennent des formes variées. Par exemple, si nous prenons pour base un éthène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), chaque hydrogène peut être remplacé par un atome de chlore, donnant des molécules telles que le chlorure de vinyl ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), le dichloroéthène ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$), ou le trichloroéthène ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$). Ces composés peuvent subir différentes réactions, telles que des déchlorinations, des déhydrochlorinations ou des réductions, ces réactions pouvant être dues à de la biodégradation ou être en lien avec une phase solide telle que des minéraux argileux (Wang et coauteurs, 2020). Dans le cas de la biodégradation, les réductions / déchlorinations s'arrêtent la plupart du temps au chlorure de vinyl, hautement toxique et cancérigène (Entwistle et coauteurs, 2019). Au contraire, quand la réaction est abiotique, des phases gazeuses beaucoup moins dangereuses telles que l'acétylène, l'éthène ou l'éthane peuvent être produites (Entwistle et coauteurs, 2019).

Des travaux antérieurs se sont déjà intéressés à l'étude de l'interaction entre des composés polychlorés et des minéraux argileux, nous présentons ici l'exemple de la chloropicrine. Ce composé, connu à la fois comme gaz de combat et comme fongicide, a été étudié pour son comportement en présence d'argiles contenant du fer (Cervini-Silva et coauteurs, 2000a). Les auteurs y démontrent que le fer structural des minéraux argileux est efficace pour réduire et déchloriner rapidement (< 15 min) la chloropicrine en composé moins dangereux.

Dans une autre étude, de Neumann et coauteurs (2009), les auteurs montrent que les composés polychlorés, tels que les chloroéthanés et le tétrachlorure de carbone, peuvent être utilisés comme sondes pour étudier la réactivité redox des minéraux argileux. L'étude révèle que les polychloroéthanés à trois atomes de chlore réagissent par élimination réductive pour former les éthènes correspondants, tandis que la réduction du CCl_4 produit principalement du chloroforme (CHCl_3). Les cinétiques de réaction suivent un comportement en deux phases, suggérant la présence de deux types d'espèces Fe(II) dans les feuillets octaédriques de la smectite. Ils démontrent ainsi la capacité des argiles à agir comme agents réducteurs dans le sous-sol et mettent en évidence l'importance des interactions entre Fe(II) et contaminants organochlorés pour comprendre les processus redox

des sols.

3.3.2 Composés nitroaromatiques

Un composé nitroaromatique se définit par la présence d'un groupement nitro ($-\text{NO}_2$) lié à un cycle aromatique. La forme la plus simple est le nitrobenzène, constitué d'un groupement nitro lié à un cycle aromatique 3.3. Les composés nitroaromatiques sont utilisés dans l'industrie et le domaine militaire, notamment comme explosifs (ex. : TNT), colorants, solvants, pesticides ou intermédiaires de synthèse (Ju et Parales, 2010).

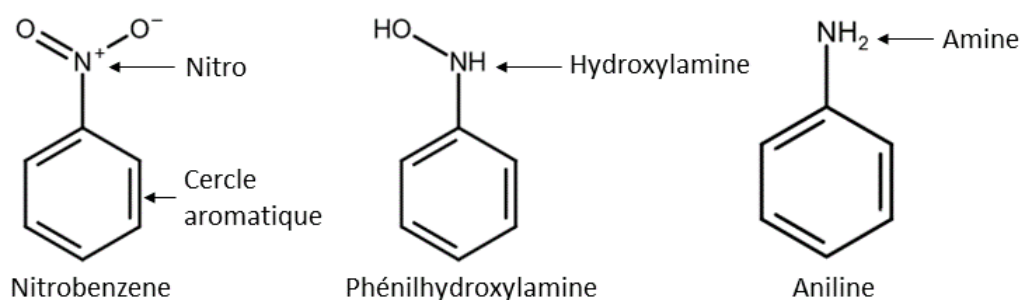


FIGURE 3.3 – Groupes fonctionnels composant la molécule de nitrobenzène ainsi que ses produits de réduction : le phénylhydroxylamine et l'aniline.

Le comportement redox des composés nitroaromatiques est bien documenté : ils peuvent subir une réduction séquentielle du groupe nitro en hydroxylamine ou en amine, processus associé à des transferts d'électrons et de protons bien définis, ce qui en fait des marqueurs sensibles des capacités réductrices des milieux (Hofstetter et coauteurs, 2006; Yan et Bailey, 2001).

Leur présence dans l'environnement suite à une contamination soulève d'importantes préoccupations sanitaires et écotoxicologiques. Ces composés sont toxiques, mutagènes et réfractaires à la biodégradation, pouvant persister dans les sols, les sédiments et les nappes phréatiques (Tiwari et coauteurs, 2019; Kovacic et Somanathan, 2014). Leur comportement dépend étroitement des propriétés redox du milieu, qui conditionnent leur transformation ou leur stabilisation (Heijman et coauteurs, 1995). Comprendre et prédire leur devenir environnemental nécessite donc une caractérisation fine des capacités redox des phases minérales avec lesquelles ils interagissent.

Parmi la diversité des composés nitroaromatiques, le couple redox 2'-nitroacetophenone (2-NAP) / 2'-aminoacetophenone (2-AN) a été sélectionné pour notre étude. Sa réactivité vis-à-vis du fer structural de minéraux argileux a déjà été étudiée dans trois articles (Hofstetter et coauteurs, 2006; Neumann et coauteurs, 2008; Luan et coauteurs, 2015b). Le premier (Hofstetter et coauteurs, 2006) se concentre sur l'influence des cations échangeables et de la structure des composés nitroaromatiques (NACs) ortho ou para (figure 3.4) sur leur réactivité vis-à-vis des Fe(II) présents dans les smectites. L'influence des cations échangeables a été étudiée via l'adsorption du 4- $\text{COCH}_3\text{-NB}$ sur les surfaces d'argiles, quantifiée via les constantes d'adsorption (K_d), révélant une affinité de deux ordres de

grandeur plus élevée en présence de K^+ qu'en présence de Na^+ . Les cations faiblement hydratés (comme K^+) favorisent la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons (EDA), contrairement aux cations fortement hydratés (comme Na^+). Cependant, les constantes de vitesse de réduction (k_{NAC}) se révèlent similaires entre les formes Na^+ et K^+ , suggérant que les sites réducteurs Fe(II) sont localisés dans des environnements de surface dont l'accessibilité n'est pas significativement influencée par le type de cation échangeable.

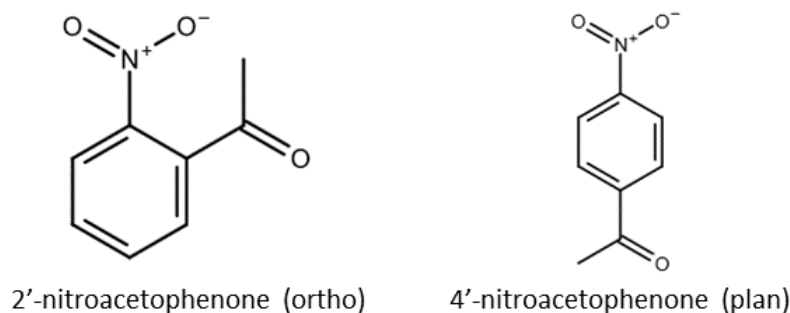


FIGURE 3.4 – Formule développée de deux isomères du nitroacétophénone : ortho (gauche) et plan (droite).

Les expériences menées avec des suspensions de Montmorillonite réduite montrent que les NACs de type ortho (comme le 2-COCH₃-NB) permettent de sonder spécifiquement la réactivité du Fe(II), tandis que les composés plans (comme le 4-COCH₃-NB) peuvent subir à la fois une réduction et une complexation de donneur-accepteur d'électrons (EDA) qui fixe le polluant à la surface du minéral, qu'il soit oxydé ou réduit (Hofstetter et co-auteurs, 2006). Les écarts observés par rapport à une cinétique de pseudo-premier ordre après 2 à 4 h de réaction s'expliquent probablement par une évolution de la réactivité moyenne des sites actifs, hypothèse appuyée par des expériences menées à concentration constante de 2-COCH₃-NB et à teneurs variables en minéraux argileux. Dans le deuxième article (Neumann et coauteurs, 2008) les auteurs utilisent des composés nitroaromatiques comme sonde cinétique pour évaluer les facteurs qui contrôlent la réactivité redox du fer structural des minéraux argileux. Sur plusieurs minéraux argileux, différents par leur teneur en Fe, les réductions des composés nitroaromatiques et de leurs produits de réduction sont observées en fonction du temps. Une cinétique biphasique est observée, les minéraux ayant une plus forte teneur en Fe étant les plus concernés par cette cinétique. Un modèle cinétique à deux sites est proposé pour quantifier la réactivité relative, l'abondance et le taux de conversion entre les deux types de sites (Neumann et coauteurs, 2008).

Dans les travaux de Luan et coauteurs (2015a), les auteurs étudient la réduction de composés nitro-aromatiques en solution par le fer structural de minéraux argileux réduits par des micro-organismes. Les auteurs utilisent deux minéraux argileux : la montmorillonite SWy-2 (plus pauvre en fer) et la nontronite NAu-2 (plus riche en fer). Différents niveaux de réduction sont étudiés, allant de 19 % à 95 % pour la SWy-1 et allant de 8 % à 34 % pour la NAu-2. Il ressort des résultats obtenus par les auteurs que le taux de

réduction du 4'-nitroacetophenone est plus fort quand le minéral concerné a un plus haut taux de réduction, et inversement. Pour les taux de réduction les plus bas, l'apparition d'un plateau est le signe d'une réduction incomplète du composé nitroaromatique (figure 3.5). Par ces observations, les auteurs confirment que le potentiel de réduction de l'argile influence également sa réactivité. Dans les travaux effectués par Hofstetter et coauteurs (2006), nous observons dans les systèmes étudiés, qui utilisent aussi une montmorillonite (SAz-1) et une nontronite (SWa-1), mais ici réduites à la dithionite, que la quantité totale des réactifs est consommée par la réaction. Dans les deux études, la quantité de Fe(II) structural est suffisante pour réduire la totalité (ou quasi-totalité pour les minéraux les moins réduits) du composé nitroaromatique en solution. L'explication qui justifie la présence d'un plateau dans les travaux de Luan et coauteurs (2015a) est donc à chercher ailleurs.

Ces trois articles apportent non seulement des informations précieuses sur les capacités redox du fer structural dans les minéraux argileux, mais ils offrent également une base solide pour l'utilisation des composés nitroaromatiques comme sondes permettant d'évaluer la réactivité redox de ces minéraux. Toutefois, aucune analyse thermodynamique n'y est développée.

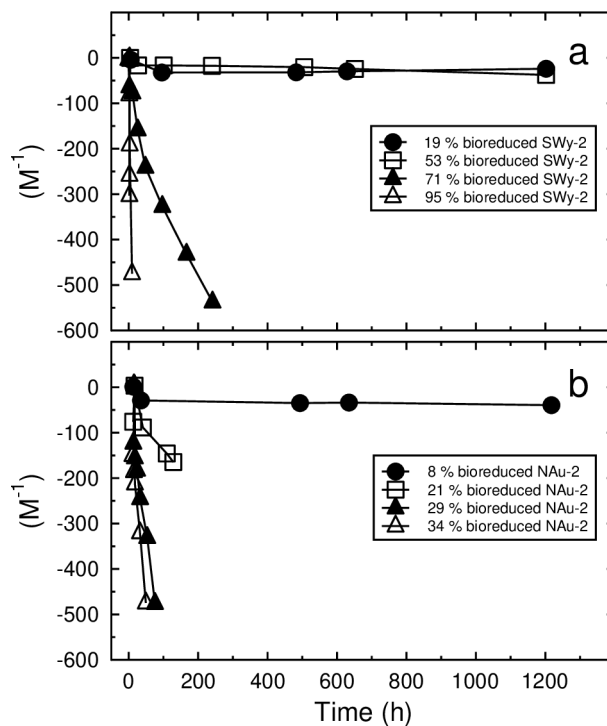


FIGURE 3.5 – Données de Luan et coauteurs (2015a) : Réduction abiotique de 4'-nitroacetophenone par le Fe(II) structural de minéraux argileux réduits par des micro-organismes à différents niveaux : (a) SWy-2 réduit à 19 %, 53 %, 71 % et 95 % et (b) NAu-2 réduit à 8 %, 21 %, 29 % et 34 %.

3.4 Résumé des informations nécessaires pour l'application de la méthode

Lorsque les espèces sondes sont ajoutées dans le système, il y a des interactions entre celles-ci et le minéral argileux. Si nous prenons le cas d'une espèce oxydée mise en contact avec un minéral réduit, il y a alors réaction, un transfert d'électrons s'effectue du fer structural du minéral argileux vers l'espèce en solution. La concentration de la forme réduite de l'espèce en solution augmente jusqu'à atteindre un palier. La condition d'atteinte d'un palier peut être de différentes natures : il n'y a plus assez de Fe(II) structural pour continuer à réduire l'espèce en solution (limite de masse du côté du minéral argileux), il n'y a plus de forme oxydée de l'espèce en solution (limite de masse du côté de l'espèce en solution), une barrière cinétique est atteinte (limite cinétique) ou l'équilibre thermodynamique est atteint (limite thermodynamique). Dans ce dernier cas, l'atteinte d'un état stationnaire permet d'utiliser l'équation de Nernst avec les concentrations mesurées en solution pour estimer un potentiel redox s'appliquant à notre espèce en solution d'intérêt et au fer structural du minéral argileux.

En dehors de la valeur de potentiel redox à l'état standard qu'il est nécessaire de connaître, ce qui peut apporter quelques complications pour certains composés organiques, il est donc aussi nécessaire de connaître les concentrations en solutions des espèces des couples redox considérés. Différents types d'analyses, physiques ou chimiques, peuvent ici être utilisés pour accéder à cette information telles que les méthodes spectrophotométriques ou par spectrométrie de masse qui sont les plus couramment utilisées (Huang et coauteurs, 2021; Hofstetter et coauteurs, 2006; Neumann et coauteurs, 2008). Les méthodes utilisées dans ce travail seront décrites dans la partie matériels et méthodes. Pour y associer des informations structurales propres aux minéraux argileux, des analyses complémentaires doivent être effectuées sur la phase solide. L'objectif est ici de connaître l'état redox du fer structural avant réaction et après réaction avec les espèces sondes. Pour ce faire, les méthodes les plus couramment citées sont la spectrométrie Mössbauer et la caractérisation chimique par dissolution à l'acide fluorhydrique couplée à une analyse colorimétrique à l'ortho-phénanthroline et par ICP-MS (Huang et coauteurs, 2021; Gorski et coauteurs, 2012b; Bishop et coauteurs, 2014, 2019). Les méthodes utilisées dans ce travail de thèse sont elles aussi décrites dans la partie matériels et méthodes.

4 Matériels et méthodes génériques

4.1 Aperçu d'ensemble

Après avoir trié les minéraux argileux par centrifugation pour ne conserver que la partie la plus réactive ($< 2 \mu\text{m}$). Un protocole de purification des minéraux argileux a été appliqué pour supprimer les traces de carbonates, d'oxydes et de matières organiques. Les minéraux argileux étant sensibles à l'atmosphère oxydante, le défi majeur auquel nous avons dû répondre était la préservation des conditions anoxiques au cours des expérimentations, ainsi qu'au cours des transferts jusqu'au instrument d'analyse. La solution proposée est un système multi-enveloppes utilisant des bocaux initialement destinés à la conservation d'aliments. Les analyses sont destinées à caractériser la valence du fer structural des minéraux argileux ainsi que la spéciation en solution des espèces sondes. L'ensemble des procédures de préparation et de caractérisation communes à l'ensemble des expériences est donné ci-dessous. Les spécificités de chaque expérience sont données dans les chapitres correspondants.

4.2 Préservation de l'anoxie

Le fer structural des minéraux argileux est sensible à l'atmosphère oxydante, il est donc nécessaire de prendre des précautions pour préserver les minéraux réduits au sein d'une atmosphère inerte. Les réductions sont effectuées au sein d'une boîte à gants ($\text{O}_2 < 2 \text{ ppmv}$). Les expérimentations réalisées en dehors de la boîte à gants sont quant à elles soumises à un bullage continu d'un gaz inerte (N_2 ou Ar). Au laboratoire, un flux de N_2 continu maintient une légère surpression au sein du réacteur, et des pièges à gaz en sortie empêchent la remontée d'oxygène. Pendant les expériences sur synchrotron, de l'argon est injecté dans le réacteur pour créer un "coussin" de gaz inerte entre la surface de la solution et l'atmosphère oxydante, l'argon étant plus dense que l'air. Pour transporter les suspensions de nontronites réduites de la boîte à gants jusqu'au lieu de l'expérimentation, des bocaux hermétiques scellés dans la boîte à gants sont utilisés. Les suspensions de nontronites réduites y sont conservées dans un deuxième bocal fermé et muni d'un bouchon à deux robinets (figure 4.1). Pour transférer la suspension du bocal au réacteur, les suspensions sont poussées par une surpression d'argon via un des robinets alors qu'un capillaire relie l'autre robinet vers le réacteur.

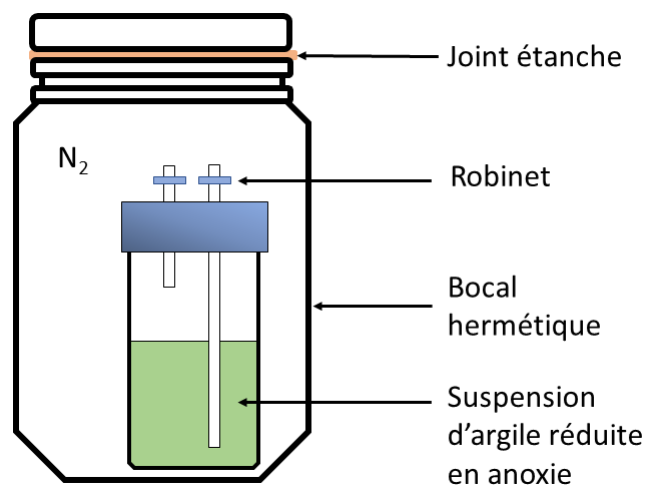


FIGURE 4.1 – Schéma représentant le bocal hermétique utilisé pour le transport des échantillons tout en préservant les conditions anoxiques.

4.3 Préparation des solutions

De l'eau ultrapure (Milli-Q) de résistivité 18.2 M Ω a été utilisée pour la préparation de toutes les solutions, la suspension d'argile et les processus de purification de l'argile. Toutes les solutions pour la procédure de réduction ont été bouillies pendant 1 h et refroidies sous flux de N₂ toute la nuit avant leur introduction dans une boîte à gants sous atmosphère de N₂ (Jacomex GP, [O₂] < 1 ppm). La dissolution des sels de qualité analytique a été réalisée à l'intérieur de la boîte à gants à température ambiante.

Tous les produits chimiques utilisés dans les expériences étaient de qualité analytique : acide acétique (C₂H₄O₂, Merck, Supelco, 96%), NaCl (Sigma-Aldrich, réactif ACS, >99%), peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, Sigma-Aldrich, 30%), HCl à 30% (Merck, Suprapur), citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇, SAFC, EMPROVE ESSENTIAL), bicarbonate de sodium (NaHCO₃, Sigma-Aldrich, 99.5%), pastilles de NaOH (Merck, SAFC, >99%), dithionite de sodium (Na₂S₂O₄, Merck Supelco), 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazineéthanesulfonate (HEPES, Merck, EMPROVE EVOLVE), trioxyde de chrome (CrO₃, Merck, Sigma-Aldrich), 2'-nitroacétophénone (2-NAP) (Sigma Aldrich, 95%), et 2'-aminoacétophénone (2-AN) (Sigma Aldrich, 98%). Le tampon HEPES a été montré comme pouvant interférer avec les réactions des cations métalliques (Mash et coauteurs, 2003). Cependant, la concentration en HEPES utilisée dans l'expérience a été fixée à un niveau pour lequel ces interférences étaient considérées comme négligeables (Buchholz et coauteurs, 2011).

4.4 Préparation des minéraux argileux

4.4.1 Résumé de la méthode de préparation

La nontronite australienne NAu-1 a été obtenue auprès du *Source Clay Repository* (Columbia, Missouri). L'échantillon de NAu-1 a été grossièrement broyé à la main dans un mortier en agate, puis sa fraction inférieure à 2 μm a été obtenue par centrifugation (Orucoglu et coauteurs, 2022). Les carbonates ont été éliminés par ajout d'acide acétique 0.1 M dans un fond électrolytique de NaCl 0.5 M (pH ~ 5). L'argile a ensuite été lavée par trois cycles de centrifugation (3900 g, 1 h) et de redispersion dans une solution de NaCl 0.5 M. Ce traitement a été répété deux fois. Les oxydes de Fe et de Mn ont ensuite été éliminés à l'aide d'une solution DCB (dithionite–citrate–bicarbonate) contenant du dithionite dilué dans du citrate 0.2 M ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), du NaCl 0.5 M et du NaHCO_3 0.1 M, à 40 °C. Le matériau argileux a ensuite été lavé par trois cycles de centrifugation (3900 g, 1 h) et de redispersion dans une solution de NaCl 0.5 M. Ce traitement a été répété deux fois. Enfin, la matière organique a été éliminée à l'aide d'une solution de H_2O_2 à 3 % et de NaCl 0.5 M, réagissant pendant 1 h à 60 °C avec la dispersion d'argile. Après refroidissement, la dispersion a été lavée par trois cycles de centrifugation (3900 g, 1 h) et de redispersion dans une solution de NaCl 0.5 M, suivis de trois cycles supplémentaires en remplaçant la solution de NaCl par de l'eau ultrapure de résistivité 18.2 M Ω (Milli-Q). Le matériau argileux obtenu à l'issue de cette procédure est désigné par la suite sous le nom de **nontronite purifiée**.

4.4.2 Mise en suspension

Dans un premier temps, les minéraux argileux sont mis en suspension dans les pots à centrifugeuse avec un maximum de 20 g d'argile sèche par litre d'eau pour éviter la formation d'un gel. La solution utilisée pour la mise en suspension est une eau ultrapure de résistivité 18.2 M Ω . Les pots sont agités à la main, puis placés sur table d'agitation pendant au moins deux jours.

4.4.3 Fractionnement granulométrique

Pour ne garder que la fraction la plus réactive au cours des expérimentations, seule la fraction inférieure à 2 μm des minéraux argileux est utilisée. Pour ce faire, la technique de sédimentation sous centrifugation a été utilisée. Les caractéristiques de centrifugation et de récupération des fractions d'intérêt sont déterminés grâce à la loi de Stokes :

$$t = \frac{\eta \log_{10} \frac{R}{S}}{3.81 \times N^2 r^2 \Delta S} \quad (4.1)$$

où η est la viscosité de la solution (en poise), R est la distance de la surface du dépôt à l'axe du rotor, S est la distance de la surface de la suspension à l'axe du rotor, N est la vitesse de rotation en tours par seconde, r est le rayon maximal en cm des particules désirées, ΔS est la différence de gravité spécifique entre la particule et la suspension liquide (c'est à dire la différence de densité).

Les pots sont centrifugés à 100 g pendant 5 min dans une centrifugeuse Sigma 4-16S avec une croix de centrifugation à berceaux pivotants (soit à 700 rotations par minute (RPM) avec ce dispositif). Le surnageant qui contient la fraction inférieure à 2 μm est récupéré à 7 cm de la surface à l'aide d'une pipette pasteur à bout incurvé et d'une pompe à eau. Le culot restant est ensuite remis en suspension par agitation sur table, et un nouveau cycle de fractionnement est réalisé. Une dizaine de cycles est nécessaire pour obtenir la totalité de la fraction inférieure à 2 μm . Pour diminuer le volume de suspension argileuse, celle-ci est floculée en ajoutant du NaCl jusqu'à l'obtention d'une concentration de 0.5 M (29.22 g par litre d'eau). Les suspensions sont centrifugées à 3900 g (4300 RPM pour la centrifugeuse utilisée) pendant 1 h. Le surnageant est jeté et le culot est conservé tel quel. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'au passage complet de la suspension argileuse. Une fois l'ensemble de la fraction argileuse inférieure à 2 μm compactée dans le culot des pots à centrifuger, ces derniers sont complétés avec une solution de NaCl à 0.5 M et les minéraux argileux sont remis en suspension sur tables d'agitation.

4.4.4 Attaque acide

Pour éliminer les carbonates, chaque pot à centrifuger est complété avec une solution d'acide acétique 0.1 M (5.6 mL dans 1 L) et de NaCl 0.5 M. Les pots sont agités à la main puis ouverts sous hôte pour libérer le CO_2 produit. Ils sont ensuite laissés sur table d'agitation pendant 1 h. Les pots sont centrifugés à 3900 g pendant 1 h, le surnageant est éliminé et une deuxième attaque acide est réalisée. Les pots sont complétés avec une solution de NaCl 0.5 M, agités pendant 1 h puis centrifugés à 3900 g pendant 1 h. Ce lavage au NaCl est répété trois fois.

4.4.5 Attaque réductrice

Les oxydes de fer et de manganèse sont éliminés par mise en solution par réduction à la dithionite. Une solution tampon de 900 mL de citrate 0.2 M (58.82 g d'acétate de sodium trihydraté dans 1 L), bicarbonate 0.1 M (8.4 g de bicarbonate de sodium dans 1 L) et NaCl 0.5 M est complétée avec 101 mL d'HCl à 1 M pour tamponner le pH autour de 6. Les pots sont complétés avec la solution tampon préalablement préparée. Ils sont versés dans un grand bécher, 800 mg de dithionite de sodium sont ajoutés à la préparation. La préparation est chauffée 5 min à 40 °C, puis replacée dans les pots à centrifuger pour être agitée sur table pendant 1 h. Ils sont ensuite centrifugés à 3900 g pendant 1 h, le surnageant est jeté et le cycle est répété une fois. L'attaque est suivie de trois cycles de lavage au NaCl 0.5 M.

4.4.6 Attaque à l'eau oxygénée

La matière organique est éliminée par une attaque à l'eau oxygénée. Les pots à centrifuger sont complétés avec une solution de H_2O_2 3 % (100 mL de H_2O_2 30 % dans 1 L) et NaCl 0.5 M. Ils sont agités à la main puis sur table pendant 30 min. Les suspensions sont

ensuite versées dans un grand bécher préalablement lavé au H_2O_2 , chauffées à 60 °C et agitées pendant 1 h. Une fois la préparation refroidie, la suspension est reversée dans les pots et est centrifugée à 3900 g pendant 1 h. Le surnageant est éliminé et l'opération est suivie de trois cycles de lavage au NaCl 0.5 M.

4.4.7 Réduction du fer structural

Les échantillons de nontronite à fer réduit dans leur structure ont été préparés à l'aide d'une méthode CBD (citrate–bicarbonate–dithionite) modifiée (Hadi et coauteurs, 2013; Stucki et coauteurs, 1984). Les réductions ont été réalisées à température ambiante, dans des tubes de centrifugation de 50 mL, en utilisant un tampon citrate–bicarbonate, avec des rapports dithionite/argile d'environ 3, 1 et 0.5 (en g/g), et un temps de réaction de 24 h. La réaction a été arrêtée par trois cycles de centrifugation, la phase solide concentrée est collectée et lavée avec une solution de NaCl 0.5 M, suivie de deux cycles supplémentaires utilisant de l'eau Milli-Q 18 M Ω à la place de la solution saline. Cette procédure de réduction a été réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère de N_2 , avec une concentration en O_2 inférieure à 2 ppm. Les matériaux argileux obtenus sont désignés par la suite sous le nom de **nontronites réduites**.

4.5 Analyse des espèces en solution

4.5.1 Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode rapide et simple permettant de mesurer la concentration de composés organiques en solution, en s'appuyant sur leur capacité à absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées selon la structure chimique des composés présents, en particulier en présence de groupements chromophores. L'intensité de l'absorption, mesurée par un détecteur, est directement liée à la concentration via la loi de Beer-Lambert. Cette technique est particulièrement utile pour suivre des réactions chimiques, en observant la disparition et l'apparition des composés de la réaction. Bien qu'elle soit moins spécifique que d'autres méthodes comme la GCMS, elle présente l'avantage d'être simple et rapide d'utilisation et se révèle très utile dans notre situation, où la composition du système est connue.

Ici, les concentrations aqueuses des composés nitroaromatiques ont été déterminées directement par des mesures spectrophotométriques à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Evolution 220 (Thermo Scientific), en utilisant une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 750 nm. La quantification du 2-NAP et du 2-AN a été réalisée par déconvolution des spectres totaux à partir de plusieurs échantillons d'étalonnage de concentration connue. Un pic correspondant à un composé intermédiaire a été observé dans le spectre. Sa quantification a été effectuée en soustrayant le spectre du 2-NAP pur du spectre total de l'échantillon contenant la plus grande quantité de composé intermédiaire (correspondant au plus fort pic à 320 nm). Pour les autres échantillons, une combinaison de spectres déconvolués a été utilisée pour la quantification.

4.5.2 GCMS

La GCMS est une technique analytique quantitative et sensible, particulièrement adaptée à l'identification et à la quantification de composés organiques volatils ou semi-volatils. Elle combine la chromatographie en phase gazeuse (GC), qui sépare les différents constituants d'un mélange en fonction de leur volatilité et de leur interaction avec la phase stationnaire de la colonne, à la spectrométrie de masse (MS), qui permet d'identifier chaque composé séparé selon son spectre de fragmentation. Après vaporisation et injection dans la colonne chromatographique, les composés organiques sont séparés selon leur temps de rétention. À la sortie de la colonne, ils sont ionisés par impact électronique, fragmentés, puis détectés selon leur rapport masse/charge (m/z).

La GCMS permet ainsi d'obtenir une analyse fine et détaillée des composés organiques présents dans un échantillon. Chaque composé est d'abord caractérisé par son temps de rétention au sein de la colonne chromatographique, qui dépend de sa volatilité et de ses interactions physico-chimiques avec la phase stationnaire. Une fois séparée, elle est ensuite fragmentée dans le spectromètre de masse, produisant un spectre de fragmentation spécifique qui constitue son "empreinte" moléculaire. Ce spectre permet l'identification des composés par comparaison avec des bases de données ou par interprétation directe des fragments. Parallèlement, l'intensité du signal mesurée pour chaque composé, représentée par l'aire sous son pic chromatographique, est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon, ce qui permet une quantification précise après étalonnage. Grâce à cette double approche, la GCMS offre une excellente sensibilité et une grande sélectivité, ce qui en fait un outil de choix pour l'analyse de mélanges organiques complexes dans des matrices variées, qu'il s'agisse d'échantillons environnementaux, biologiques ou industriels.

Ici, le 2-NAP, le 2-AN et le composé intermédiaire de la réaction ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, après extraction liquide au dichlorométhane suivie d'une évaporation. Les analyses ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse Trace GC Ultra équipé d'une colonne capillaire Thermo Trace Gold TG 5 MS (60 m, diamètre interne 0.25 mm, épaisseur de film 0.25 μm), couplé à un spectromètre de masse TSQ Quantum XLS avec un autosampler AS 3000 (Thermo Scientific). Le programme de température du four était le suivant : 40 °C pendant 1 min, augmentation à 120 °C à 30 °C/min, puis à 190 °C à 2 °C/min, puis à 300 °C à 30 °C/min, avec un palier isotherme final à 300 °C pendant 5 min. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, et l'analyse MS a été réalisée en mode d'ionisation électronique (EI) à 70 eV, avec un balayage des masses de m/z 50 à 400.

4.6 Caractérisation des minéraux argileux

4.6.1 Composition chimique

La composition chimique globale de la nontronite purifiée a été analysée par microanalyse électronique à sonde (EPMA), à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SXFIVE avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de faisceau de 10 nA et

une largeur de faisceau de 1–2 μm . Avant l'analyse, une couche de carbone de 20 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cathodique sur les échantillons (Cressington 308R). Les corrections de matrice ont été effectuées à l'aide du programme de calcul PhiRhoZ intégré à l'appareil.

L'échantillon a été sorti du flacon juste avant son introduction dans l'appareil, où il a immédiatement été soumis à des conditions de vide. Un neutraliseur de charge a été utilisé pendant la collecte des données, surveillé à l'aide du signal C1s correspondant au carbone adventice. Les spectres C1s, Fe2p, O1s et Si2p ont été collectés et ajustés à l'aide du logiciel *Advantage* (ThermoScientific), à l'aide d'un profil de pic de type lorentzien-gaussien, avec une contribution lorentzienne par défaut de 30 %.

L'ajustement des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} est assez complexe par rapport à d'autres espèces métalliques, et des études antérieures ont montré de manière cohérente que les espèces d'oxyde/hydroxyde de Fe devaient être ajustées avec des structures de multiplet. Nous avons utilisé le FWHM, la division et la pondération des multiplets qui ont été calculés théoriquement pour les ions libres Fe^{3+} et Fe^{2+} à partir de modèles de champ cristallin et comparés avec succès aux résultats expérimentaux (Gupta et Sen, 1975; McIntyre et Zetaruk, 1977; Pratt et coauteurs, 1994; Briois et coauteurs, 2016; Vantelon et coauteurs, 2019; Lesage et coauteurs, 2019).

4.6.2 Spéciation du fer par spectrométrie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique quantitative, sensible au fer, capable de différencier Fe^{2+} et Fe^{3+} de manière fiable. La spectrométrie Mössbauer repose sur l'absorption résonnante de rayons γ par les noyaux d'un isotope spécifique, généralement le ^{57}Fe , sans recul nucléaire (effet Mössbauer). En balayant la vitesse relative entre la source émettrice et l'échantillon, on mesure l'absorption des photons γ par les noyaux de fer présents dans l'échantillon. Cette technique fournit des spectres très sensibles à l'environnement chimique du fer. Trois paramètres principaux en sont extraits : (i) le déplacement isomérique (δ) qui fournit des informations sur l'état d'oxydation, (ii) le "Quadrupole splitting" (Δ) qui fournit des informations sur l'environnement électronique asymétrique, (iii) le champ hyperfin magnétique qui fournit des informations sur les phases magnétiques. La spectrométrie Mössbauer permet ainsi de quantifier précisément les proportions relatives de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans différentes coordinations, offrant une vision détaillée de l'état redox du fer dans les minéraux. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des phases riches en fer dans les argiles, sur l'ensemble du volume de l'échantillon.

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'analyse sur poudre polycristalline qui a l'avantage d'être non destructive. Néanmoins, seul l'isotope ^{57}Fe est concerné par la mesure, les échantillons pauvres en fer peuvent donc poser problème (signal faible).

Le spectre Mössbauer de transmission du ^{57}Fe de la nontronite purifiée a été mesuré à 77 K dans un champ magnétique nul, en utilisant un spectromètre fonctionnant en mode d'accélération constante avec une source radioactive $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Les mesures ont été effectuées au Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute, à Olomouc, en république tchèque grâce à un programme d'échange Hubert Curien.

4.6.3 Spéciation du fer par spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse physique qui offre la possibilité d'analyser des échantillons solides sans préparation chimique destructive. La spectroscopie de photoélectrons X repose sur l'irradiation d'un matériau par des rayons X, généralement issus d'une source d'aluminium ou de magnésium. Lorsque ces photons X interagissent avec les atomes de l'échantillon, ils peuvent éjecter des électrons des couches internes (photoélectrons). En mesurant l'énergie cinétique de ces électrons émis, on peut en déduire leur énergie de liaison, caractéristique de l'élément chimique concerné et de son environnement chimique. La XPS permet ainsi d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur d'environ 5 à 10 nanomètres (ce qui correspond à plusieurs feuillets de minéraux argileux), tout en fournissant des informations sur leurs états d'oxydation. Dans le cas du fer, les états Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent être distingués grâce à des différences de position des pics (décalage chimique) et à la forme spécifique des doublets Fe 2p. La technique offre donc un outil sensible pour caractériser la chimie de surface, avec une résolution élémentaire et chimique très fine.

La méthode décrite par Qian et coauteurs (2023) a été utilisée pour les mesures XPS. Celles-ci ont été réalisées au laboratoire ICMN à Orléans à l'aide d'un spectromètre XPS ESCALAB Xi+ (ThermoScientific) équipé d'une source monochromatique de rayons X Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV). Les spectres haute résolution ont été collectés sur une zone d'analyse de $650 \times 650 \mu\text{m}^2$, avec une énergie de passage de 20 eV. Le niveau C1s (284.8 eV) a été utilisé comme référence d'énergie de liaison. L'échantillon a été préparé en déposant une aliquote de 0.5 mL de la suspension sur un support en carbone à l'intérieur de la boîte à gants. L'échantillon a ensuite été séché à 35 °C dans un four, toujours à l'intérieur de la boîte à gants. Après séchage, l'échantillon a été placé dans un flacon en verre hermétique pour le transport vers l'appareil de mesure XPS.

5 Sonder la réactivité redox d'une nontronite réduite avec le CrO_4^{2-} : une étude in-operando en quick-XAS

5.1 Résumé

Le fer structural des minéraux argileux peut être redox-actif et participer à des réactions de transfert d'électrons avec des espèces aqueuses. Bien que ces propriétés redox aient été largement étudiées au cours de la dernière décennie, des questions subsistent quant aux rôles respectifs des contraintes cinétiques et thermodynamiques dans l'établissement des conditions redox en état stationnaire. Dans cette étude, la cinétique de réduction du Cr(VI) aqueux en Cr(III) par le Fe(II) contenu dans la structure d'échantillons d'argiles ferrugineuses réduites (nontronite NAu-1) a été suivie par spectroscopie d'absorption X (quick-XAS). Ces mesures ont révélé la présence d'au moins deux processus réactionnels avec des vitesses cinétiques contrastées : rapides et lentes. Selon les calculs de bilan de masse et d'électrons, le Fe(II) situé uniquement à la surface des particules minérales argileuses ne peut expliquer la réactivité rapide des échantillons, ce qui indique un transfert d'électrons depuis la partie interne de la structure des feuillets vers les sites réactifs. Le rapport Fe(II)/Fe(III) dans la structure atteignait rapidement un état stationnaire après chaque addition de Cr(VI) en solution. Ces conditions stationnaires étaient compatibles soit avec un épuisement complet du réactif Cr(VI) pour les premiers ajouts de Cr(VI), soit avec un équilibre thermodynamique entre les couples redox, c'est-à-dire entre Fe(III)/Fe(II) structurel et Cr(VI)/Cr(III) aqueux, après épuisement du pool de Fe(II) à réactivité rapide (figure 5.1). Ces résultats soulignent la nécessité de prendre en compte à la fois les contrôles cinétiques et thermodynamiques de la réactivité redox du fer structural des argiles pour prédire le devenir des contaminants sensibles au redox dans l'environnement.

Cette étude a été publiée en 2025 : Chevrier, L., Grangeon, S., Beauvois, A., Bourhis, E., Filip, J., & Tournassat, C. (2025). Probing the Redox Reactivity of a Reduced nontronite : A Quick XAS Operando Study. *Environmental Science & Technology*, 59(9), 4663-4673. doi : 10.1021/acs.est.4c10829

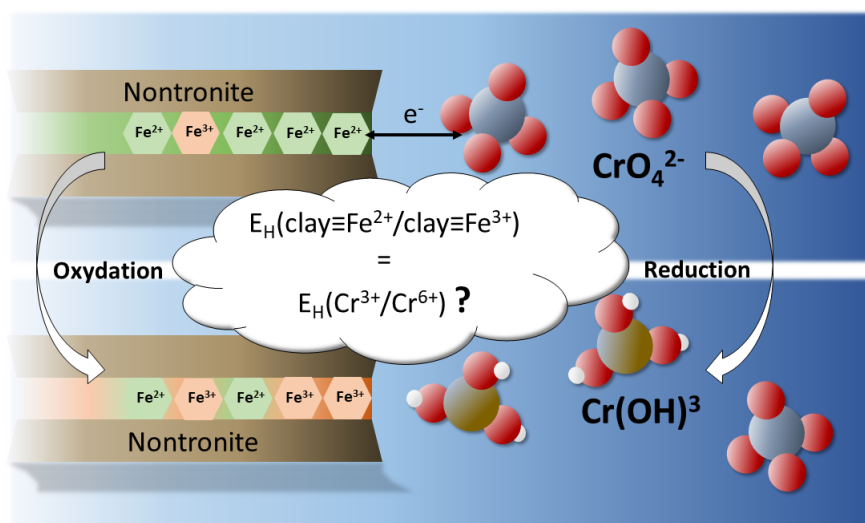


FIGURE 5.1 – Schéma récapitulatif de l'étude

5.2 Introduction

Le fer structural contenu dans les feuillets des minéraux argileux est redox-actif (Charlet et coauteurs, 2007; Komadel et coauteurs, 2006; Stucki, 2011; Ribeiro et coauteurs, 2009; Komadel et coauteurs, 1990). Des méthodes électrochimiques ont été utilisées avec des médiateurs en solution pour mesurer le potentiel redox du couple Fe(III)/Fe(II) dans les structures des minéraux argileux, mettant en évidence l'influence de la quantité de fer structural sur la relation entre le potentiel redox dans la solution aqueuse et le rapport Fe(III)/Fe(II) dans la structure du minéral, ainsi que le comportement non nernstien de cette relation (Gorski et coauteurs, 2012a,b, 2013; Sander et coauteurs, 2015). En outre, une hystérèse a été observée pour cette relation selon que le fer structural est oxydé ou réduit lorsque les minéraux argileux subissent plusieurs cycles redox importants et rapides (Hadi et coauteurs, 2013). Le potentiel redox du Fe structural dépend également de son environnement cristallographique, qui peut être en coordination tétraédrique et octaédrique, et dans les feuillets octaédriques, à l'intérieur des domaines trioctaédriques ou dioctaédriques (Hofstetter et coauteurs, 2006; Alexandrov et Rosso, 2015).

L'omniprésence des minéraux argileux dans les sols, les sédiments et les roches sédimentaires rend leurs caractéristiques redox importantes pour les sciences de l'environnement, en particulier pour une compréhension quantitative de la migration et de l'assainissement des contaminants (Bergaya et Lagaly, 2013; McBride, 1994; Wang et coauteurs, 2020). La mobilité de nombreux contaminants inorganiques est en effet contrôlée par les réactions de sorption et les réactions redox, soit directement, en raison des différences de solubilité en fonction de l'état redox, soit indirectement, par la précipitation et la dissolution des phases porteuses des contaminants (Debure et coauteurs, 2018; Salem et coauteurs, 1989; Borch et coauteurs, 2010; Hockmann et coauteurs, 2014). Cependant,

la prédiction quantitative de l'immobilisation et de la libération des contaminants par le biais de la réactivité redox avec les minéraux argileux reste difficile en raison de l'absence d'un modèle générique de réactivité redox couplé à des informations structurales et minéralogiques, qui pourrait être utilisé dans les codes de modélisation géochimique et de transport réactif (Parkhurst et coauteurs, 2013; MacQuarrie et Mayer, 2005). En principe, un tel modèle peut être construit sur la base d'informations sur le potentiel redox du fer structural sondé à l'aide de techniques électrochimiques. Toutefois, les différences entre les interactions des réactifs redox aqueux avec les surfaces minérales argileuses et un contaminant donné peuvent empêcher l'utilisation des données obtenues à l'aide de médiateurs électroniques. L'un des obstacles actuels à la construction d'un modèle redox des minéraux argileux est donc l'absence d'études comparant les propriétés thermodynamiques et cinétiques des réactifs sensibles au redox en présence de minéraux argileux avec celles des médiateurs d'électrons qui ont été utilisés pour construire l'échelle de potentiel redox du fer structural argileux.

Dans la présente étude, nous avons étudié la réactivité redox du chrome hexavalent aqueux (Cr(VI)) avec des échantillons réduits de nontronite N_{Au}-1. Parmi les différents minéraux argileux, la nontronite sert de minéral modèle en raison de sa teneur élevée en fer et de la caractérisation approfondie de ses propriétés redox disponibles dans la littérature, y compris sa réactivité avec les contaminants inorganiques et organiques sensibles à l'oxydoréduction (Stucki, 2011; Gorski et coauteurs, 2012a,b, 2013; Sander et coauteurs, 2015; Cervini-Silva et coauteurs, 2000b; Gorski et coauteurs, 2011; Jaisi et coauteurs, 2009, 2008, 2009; Neumann et coauteurs, 2013; Schaefer et coauteurs, 2011). Le Cr(VI) est un polluant important des eaux souterraines qui peut provenir de sources anthropogéniques ou naturelles (Oze et coauteurs, 2007; McClain et coauteurs, 2017). La toxicité et la mobilité élevées du Cr(VI) peuvent être contrôlées par sa réduction en Cr(III) trivalent, qui est moins mobile et moins toxique que le Cr(VI) (Rai et coauteurs, 2007; Dayan et Paine, 2001). Des études XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ont déjà montré que le fer ferreux structural dans les minéraux argileux réduit de façon abiotique réduit le Cr(VI) en Cr(III) et que les teneurs totales en Fe et le rapport Fe(II)/Fe(III) dans la structure argileuse sont les principaux paramètres qui influencent la cinétique de la réduction du Cr(VI) (Taylor et coauteurs, 2000; Joe-Wong et coauteurs, 2017). Dans cette étude, des mesures in-operando de spectroscopie d'absorption rapide des rayons X (quick-XAS) ont permis d'observer des changements dans la spéciation structurale du fer et du chrome qui étaient liés à des mesures indépendantes du pH et de l' E_h dans les dispersions d'argile. Les propriétés thermocinétiques sondées par le couple redox Cr(VI)/Cr(III) ont ensuite été comparées à celles du couple redox Fe(III)/Fe(II) structural, telles qu'elles ont été déduites des analyses des données de la littérature.

5.3 Matériels et méthodes

5.3.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales des trois expériences réalisées au synchrotron SOLEIL sont décrites dans le tableau 5.1. Dans ce tableau sont détaillées les compositions chimiques des suspensions de minéraux argileux, les compositions chimiques des solutions de Cr(VI) dans les suspensions de minéraux argileux ainsi que les fréquences et volumes des ajouts des solutions de Cr(VI) dans les suspensions de minéraux argileux. Une représentation schématique du réacteur utilisé est disponible en annexe (annexe 8.2).

5.3.2 Analyses Quick-XAS de la spéciation du fer structural d'une suspension de nontronite durant la réduction de Cr(VI)

Les changements dans l'état redox et l'environnement atomique du Fe dans la structure de la nontronite ont été enregistrés avec des spectres quick-XAS au seuil K du Fe (7112 eV) réalisés à la ligne de faisceau ROCK du synchrotron SOLEIL (Paris-Saclay, France) (Briois et coauteurs, 2016). Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur à canal Si(111) aligné à $17,85^\circ$ par rapport au faisceau de rayons X, avec un angle d'oscillation autour du bord de $3,95^\circ$, à une fréquence de 2 Hz, ce qui a entraîné l'enregistrement d'un spectre XAS toutes les 15 s dans la gamme d'énergie 6850 eV - 8500 eV. Les durées des expériences 1, 2 et 3 étaient respectivement de 691 min, 459 min et 370 min, ce qui correspond à respectivement 2768, 1837 et 1323 spectres pour chaque expérience. Le rejet des harmoniques a été assuré en utilisant des miroirs revêtus de B4C avec une incidence rasante de 3,2 mrad. Pour les mesures in-operando, la même cellule liquide que celle de Vantelon et coauteurs (2019) a été utilisée et est décrite en détail dans Lesage et coauteurs (2019). La cellule a été placée à 45° par rapport aux rayons X incidents pour permettre l'enregistrement du signal en mode fluorescent à l'aide d'un détecteur en silicium planaire implanté et passivé (PIPS). La géométrie et l'épaisseur de la cellule (2 cm d'épaisseur et un trajet optique de 3 mm) ont permis une agitation vigoureuse de la solution pendant les mesures. La fenêtre de mesure était équipée d'une feuille de polyimide de 25 μm d'épaisseur. La cellule liquide a été remplie d'une suspension de nontronite réduite dans des conditions anoxiques et bullée avec de l'Ar pour maintenir l'anoxie. Le pH et le potentiel redox ont été suivis en fonction du temps à l'aide d'électrodes (pH : unitrode (Metrohm), E_h : Électrode combinée Pt-ring (Metrohm)). Les ajouts de CrO_4^{2-} à la dispersion ont été automatisés à l'aide d'un titrimètre télécommandé (Titrand, Metrohm). Les conditions expérimentales pour les mesures in-operando sont résumées dans le tableau 5.1. Les conditions des expériences 1 et 2 sont très similaires. Une différence significative dans l'expérience 3 est la procédure d'ajout de la solution de Cr(VI) en utilisant des volumes plus petits mais des concentrations plus élevées que dans les expériences 1 et 2. La concentration de NaCl a été choisie pour maintenir la force ionique à une valeur constante, qui est également représentative des compositions de l'eau interstitielle dans les roches riches en argile. Avant les expériences, le spectre de la nontronite purifiée a été enregistré pour fournir un spectre de référence

TABLE 5.1 – Conditions chimiques des expériences en Quick-XAS :

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Fréquence des ajout de Cr	Faible	Faible	Haute
Commentaires	Pas d'ajout après 3 h + 4 h d'attente	Ajout de Cr jusqu'à la fin de l'expérience	Ajout de Cr jusqu'à la fin de l'expérience
Fe(II)/Fe _{TOT}	0.43	0.44	0.51
Concentration du solide (g L ⁻¹)	3.0	2.9	2.3
Volume de la suspension (mL)	80	80	80
pH initiale de la suspension	7.9	7.5	7.5
pH initiale de la suspension	9.29	7.95	9.4
NaCl (mmol L ⁻¹)	50	50	50
Concentrations HEPES dans la suspension (tampons pH) (mmol L ⁻¹)	0.5	0.5	0.5
Concentration de Cr(VI) dans la solution de stockage (mmol L ⁻¹)	25	25	250
Volume d'ajout de la solution de Cr(VI) (mL)	0.5	0.5	0.02
Nombre d'ajout de Cr(VI)	6	14	64
pH initiale de la solution de Cr(VI)	7.5	7.5	7.19
Concentration finale de Cr(VI) (mmol L ⁻¹)	0.9	2	3.9
Concentrations HEPES dans la suspension (tampons pH) (mmol L ⁻¹)	0.5	0.5	0.5

pour la structure minérale de l'argile entièrement oxydée.

5.3.3 Traitement des données Quick-XAS

Les mesures Quick-XAS ont été analysées selon la procédure décrite dans Vantelon et coauteurs (2019). Brièvement, les spectres ont d'abord été interpolés dans une grille d'énergie commune et ont été moyennés sur 15 s comme résolution temporelle pour obtenir un bon rapport signal/bruit à l'aide de l'interface graphique Python « `extract_gui` » développée à la ligne de faisceau ROCK (Lesage et coauteurs, 2019). En raison du trajet optique de 3 mm, trop peu de photons ont traversé la cellule en transmission et il n'a pas été possible d'enregistrer en même temps le spectre d'une feuille métallique de Fe pour calibrer l'énergie des photons. Par conséquent, les spectres ont été alignés en utilisant les glitches inhérents au monochromateur, pour lesquels la position en énergie a été calibrée en énergie en fixant le premier point d'inflexion d'une feuille métallique de Fe à 7112 eV. L'alignement et la normalisation des spectres XAS ont été effectués à l'aide de l'interface graphique Python « `normal_gui` » développée sur la ligne de faisceau ROCK (Lesage et coauteurs, 2019). L'ensemble de données XAS normalisées résolues dans le temps a été analysé par une analyse en composantes principales (ACP) et une analyse d'ajustement multivariée de résolution de courbes avec moindres carrés alternés (MCR-ALS) à l'aide de FASTOSH (Lesage et coauteurs, 2019; Rochet et coauteurs, 2017; Jaumot et coauteurs, 2015; De Juan et coauteurs, 2014). Le nombre de composantes a été déterminé par l'ACP, qui réduit la dimensionnalité d'un ensemble de données contenant un grand nombre de variables interdépendantes tout en préservant la variance des mesures. La MCR-ALS peut être utilisée pour extraire les spectres purs des espèces au sein d'un mélange, même lorsque les espèces ne sont pas isolées. Il décompose la matrice des spectres expérimentaux en trois matrices distinctes : une matrice de concentration, une matrice de spectres d'espèces pures et une matrice résiduelle. Des contraintes mathématiques et chimiques ont été appliquées aux spectres et aux valeurs de concentration pour garantir des résultats significatifs. Des exemples de spectres XANES au seuil du fer sont disponibles en annexe (annexe 8.3, 8.4 et 8.5).

L'évolution temporelle de la quantité de Fe(II) dans la dispersion ($n_{\text{Fe(II)}}$, en mmol) a été déduite des changements dans les contributions de la nontronite réduite initiale (composant 1, r_{red}) et de la nontronite entièrement oxydée (composant 2, $r_{\text{ox}} = 1 - r_{\text{red}}$), ainsi que de la connaissance du rapport Fe(II)/Fe_{TOT} (R , sans dimension; Fe_{TOT} est la teneur totale en Fe dans l'échantillon) dans la nontronite réduite initiale, à l'aide des équations suivantes :

$$n_{\text{Fe(II)}} = r_{\text{red}} \times R \times n_{\text{FeTOT}} \quad (5.1)$$

$$n_{\text{FeTOT}} = c_{\text{Fe,Nont}} \times c_{\text{Nont}} \times V_{\text{disp}} \quad (5.2)$$

où n_{FeTOT} est la quantité totale de Fe dans la dispersion (mmol), $c_{\text{Fe,Nont}}$ est la concentration de Fe au sein de la nontronite (en mmol g⁻¹), c_{Nont} est la concentration de nontronite au sein de la dispersion (en g L⁻¹) et V_{disp} est le volume de la dispersion (en L).

5.3.4 Modélisation géochimique

Les calculs de modélisation géochimique ont été effectués à l’aide de PHREEQC v3 et de la base de données Thermoddem disponible à l’adresse <https://thermoddem.brgm.fr/> (Parkhurst et coauteurs, 2013; Blanc et coauteurs, 2012). Les calculs de spéciation de la solution aqueuse ont été utilisés pour calculer les bilans molaires et électroniques entre les réactions d’oxydoréduction du Fe (quantifiées par XANES), les réactions d’oxydoréduction du Cr (dérivées du bilan électronique du Fe(II)/Fe(III)) et les H^+/OH^- produits ou consommés au cours des réactions. Ces calculs prennent en compte les volumes et les concentrations exactes caractérisées dans les expériences, mais négligent le pouvoir tampon du pH des particules d’argile. Un exemple de script PHREEQC est disponible en annexe.

5.4 Résultats et discussion

5.4.1 Teneur en Fe et état redox dans les échantillons purifiés et réduits de NAu-1

L’échantillon de NAu-1 purifié contenait 17.3 % (en pourcentage massique) de fer (Tableau 5.2). Un sextuplet magnétique faible, représentant une fraction de surface de 0.04, a été attribué à la présence d’hématite ou de goethite (Jaisi et coauteurs, 2005). Le reste du signal Mössbauer a été entièrement attribué au fer structural Fe_{TOT} présent dans les feuillets d’argile, correspondant à 16.6 % massique de Fe, soit environ 3.0 mmol Fe_{TOT} /g d’argile. Cette valeur est inférieure à celle rapportée dans Hadi et coauteurs (2013) (4 mmol Fe_{TOT} /g d’argile) pour un matériau similaire (fraction < 2 μm de NAu-1 purifiée) ou dans Sander et coauteurs (2015) (3.8 ± 0.2 mmol Fe_{TOT} /g d’argile).

Les analyses XPS ont révélé que la surface de la nontronite purifiée présentait un rapport $r_{Fe(II)/Fe_{TOT}} = 17$ % (figure 5.2). En revanche, aucune trace de Fe(II) n’a été détectée dans le spectre Mössbauer en transmission du même échantillon (tableau 5.3 et annexe 8.1). La différence entre les rapports obtenus par XPS et par Mössbauer a déjà été observée par Qian et coauteurs (2023) pour un échantillon de nontronite NAu-2. Elle a été attribuée à (i) une accumulation de Fe(II) en surface via des transferts d’électrons, que la méthode XPS — sensible à la surface — détecte sélectivement (Yuan et coauteurs, 2018), ou (ii) à une réduction partielle de Fe(III) induite par l’irradiation X sous ultravide (UHV). Par conséquent, nous avons considéré que la nontronite purifiée en volume présentait une valeur initiale $Fe(II)/Fe_{TOT} R_0 = 0$. Qian et coauteurs (2023) ont également estimé que les mesures XPS pouvaient surestimer ce rapport de 5 à 10 % dans les échantillons de nontronite réduite. Selon nos analyses XPS, le rapport $Fe(II)/Fe_{TOT}$ a augmenté de 0.42 à 0.51 lorsque le rapport dithionite/argile est passé de 1 à 3 (Figure 5.2). Ces valeurs ont été conservées telles quelles pour l’analyse de nos résultats. Ces niveaux de réduction sont comparables à ceux observés par Hadi et coauteurs (2013), utilisant un protocole de préparation d’échantillon similaire, suivi d’une digestion et d’analyses chimiques du Fe(II)/Fe(III).

TABLE 5.2 – Composition chimique de la fraction $< 2 \mu m$ de nontronite N Au-1 purifiée (résultats EPMA)

	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total
%massique	1.97	0.32	52.5	17.6	0.01	0.07	0.04	0.04	24.8	97.3
	Na	Mg	Si	Al	Ca	K	Ti	Mn	Fe	
%massique	1.46	0.19	24.5	9.30	0.007	0.06	0.024	0.031	17.3	

TABLE 5.3 – Paramètres ^{57}Fe Mössbauer à 77 K d'un échantillon de nontronite purifiée

	I.S. (mm s ⁻¹)	Q.S. or 2 ϵ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	H	RA
sextet 1	0.51 ± 0.04	-0.29 ± 0.08	0.74 ± 0.13	50.57 ± 0.26	0.04 ± 0.01
doublet 1	0.49 ± 0.004	1.26 ± 0.12	1.02 ± 0.07		0.41 ± 0.1
doublet 2	0.49 ± 0.002	0.41 ± 0.05	0.87 ± 0.14		0.55 ± 0.1
Attribution des doublets / sextets					
sextet 1	Possiblement de l'hématite ou de la goethite				
doublet 1	Fe(II) structural du minéral argileux				
doublet 2	Fe(III) structural du minéral argileux				

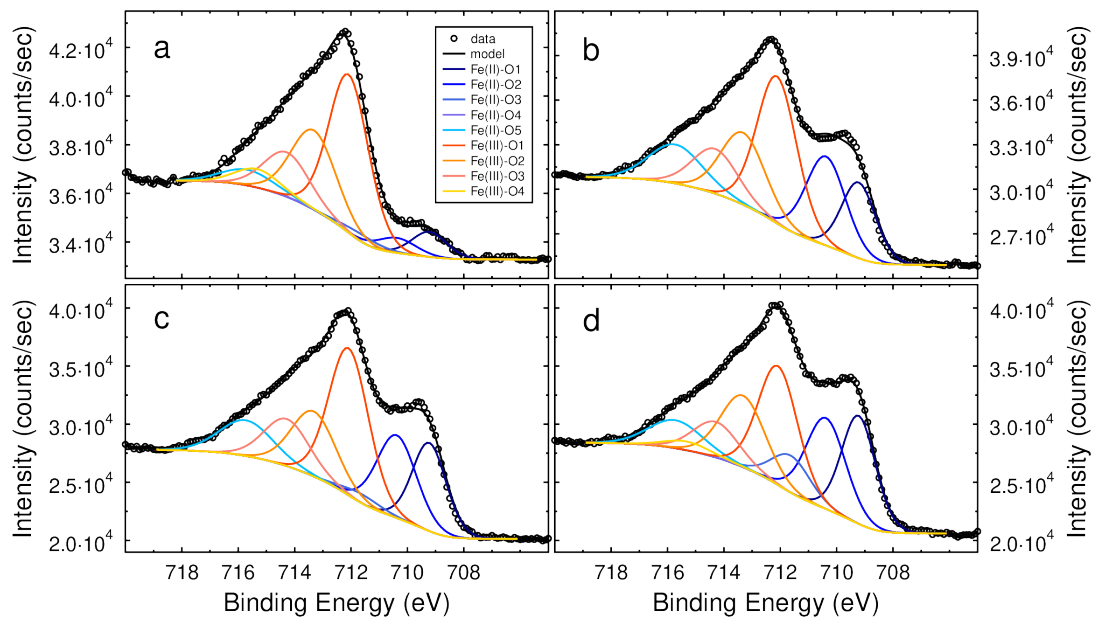


FIGURE 5.2 – Spectres XPS haute résolution de la région Fe_{2p} : (a) NAu-1 purifiée ; (b) NAu-1 réduite utilisée dans l'Exp. 1 ; (c) NAu-1 réduite utilisée dans l'Exp. 2 ; (d) NAu-1 réduite utilisée dans l'Exp. 3.

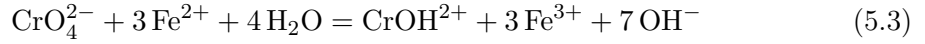
5.4.2 Oxydation rapide du Fe(II) après les premiers ajouts de CrO_4^{2-}

L'ajout progressif de CrO_4^{2-} dans le réacteur contenant l'échantillon NAu-1 réduit a entraîné des changements abrupts du pH mesuré et de la valeur E_h , concomitants aux changements de l'état d'oxydation du Fe dans la structure NAu-1 (Figure 5.3d).

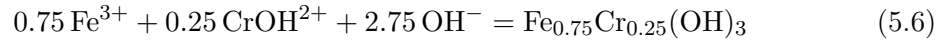
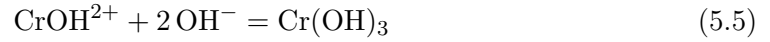
Le premier pic de CrO_4^{2-} dans les dispersions réduites de nontronite a entraîné une augmentation concomitante de la valeur du pH, une diminution de la valeur mesurée du E_h (en annexe) et un changement de E° des spectres Fe K-XANES vers des valeurs d'énergie plus élevées, ces dernières étant indicatives de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) (Figure 5.3) (Gorski et coauteurs, 2013; Qian et coauteurs, 2024, 2023; Brigatti et coauteurs, 2000; Yang et coauteurs, 2012). Tous ces événements expérimentaux se sont produits simultanément et ont donc été attribués à la réaction d'oxydoréduction de CrO_4^{2-} avec le Fe(II) .

Plusieurs espèces de Fe(II) sont présentes dans la dispersion, dont on suppose qu'elles ont une réactivité différente vis-à-vis des espèces oxydantes aqueuses : Fe(II) dans la structure interne de la nontronite, Fe(II) sur les surfaces latérales des feuillets et Fe(II) aqueux provenant de la dissolution des particules minérales argileuses (Yuan et coauteurs, 2018). La réactivité du Fe(II) aqueux n'est pas un bon candidat pour expliquer les observations expérimentales pour au moins deux raisons qui peuvent être quantifiées avec l'expérience 2 : premièrement, $n_{\text{Fe(II)}}$ a diminué de 0.32 mmol à 0.27 mmol au cours

de la première minute suivant l'ajout de Cr(VI), ce qui correspond à une variation de la quantité de Fe(II) de $n_{\text{Fe(II)}} = 0.05$ mmol, ou, de manière équivalente, à une variation de la concentration de Fe(II) de $\Delta[\text{Fe(II)}] = 0.63$ mmol L⁻¹. Une concentration initiale aussi élevée de Fe(II) aqueux n'est pas attendue en raison des multiples étapes de lavage à la fin de la procédure de préparation de l'échantillon. Deuxièmement, la réduction du Cr(VI) par le Fe(II) aqueux obéirait à la réaction :



suivie d'une précipitation rapide d'hydroxydes de fer et de chrome, ou d'hydroxydes mixtes Fe³⁺-Cr³⁺, et d'une adsorption de Cr³⁺ sur le Fe(III) colloïdal (Salem et coauteurs, 1989; Rai et coauteurs, 1987; Buerge et Hug, 1997). En considérant les stœchiométries suivantes de la précipitation de Fe³⁺ et de Cr³⁺,



bien que la contribution possible de ces trois mécanismes à l'immobilisation du Fe³⁺ et du Cr³⁺ n'ait pas pu être étudiée avec les données disponibles, la précipitation de Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, et/ou Fe_{0.75}Cr_{0.25}(OH)₃ après l'oxydation du Fe²⁺ aqueux conduirait à une valeur théorique de 4/3 OH⁻ produits par Fe²⁺ oxydé. Cette stœchiométrie conduirait à une diminution du pH, contrairement à l'observation expérimentale. Par exemple, dans l'Exp. 1, la valeur du pH a augmenté de 7.6 à 8.6 dans la première minute après l'ajout de Cr(VI) et a ensuite diminué plus lentement jusqu'à des valeurs supérieures à 8, c'est-à-dire plus élevées que la valeur initiale du pH (Figure 5.3). Par conséquent, la réaction d'oxydoréduction homogène avec le Fe(II) aqueux doit avoir une influence négligeable par rapport à celle de la réaction d'oxydoréduction du Fe(II) associée à la nontronite.

La connaissance de la composition initiale de la solution (tableau 1) et de l'évolution du pH a permis de calculer la production de OH⁻ au pic de la valeur du pH. Ces calculs de spéciation ont négligé le pouvoir tampon du pH des particules d'argile. Dans l'expérience 2, le premier pic de pH à 8.8 correspondait à une production de 0.037 mmol de OH⁻. Parallèlement, les données XAS ont indiqué que 0.05 mmol de Fe(II) était oxydé en Fe(III) au même moment, ce qui correspond bien à la quantité de Fe(II) nécessaire pour réduire complètement les 0.013 mmol de Cr(VI) ajoutés. Ces stœchiométries sont compatibles avec la réaction suivante :



où $\equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ et $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ représentent les sites réactifs du Fe(II) et du Fe(III) présents dans les feuillets de nontronite ou adsorbés sur les surfaces latérales. La stœchiométrie globale de

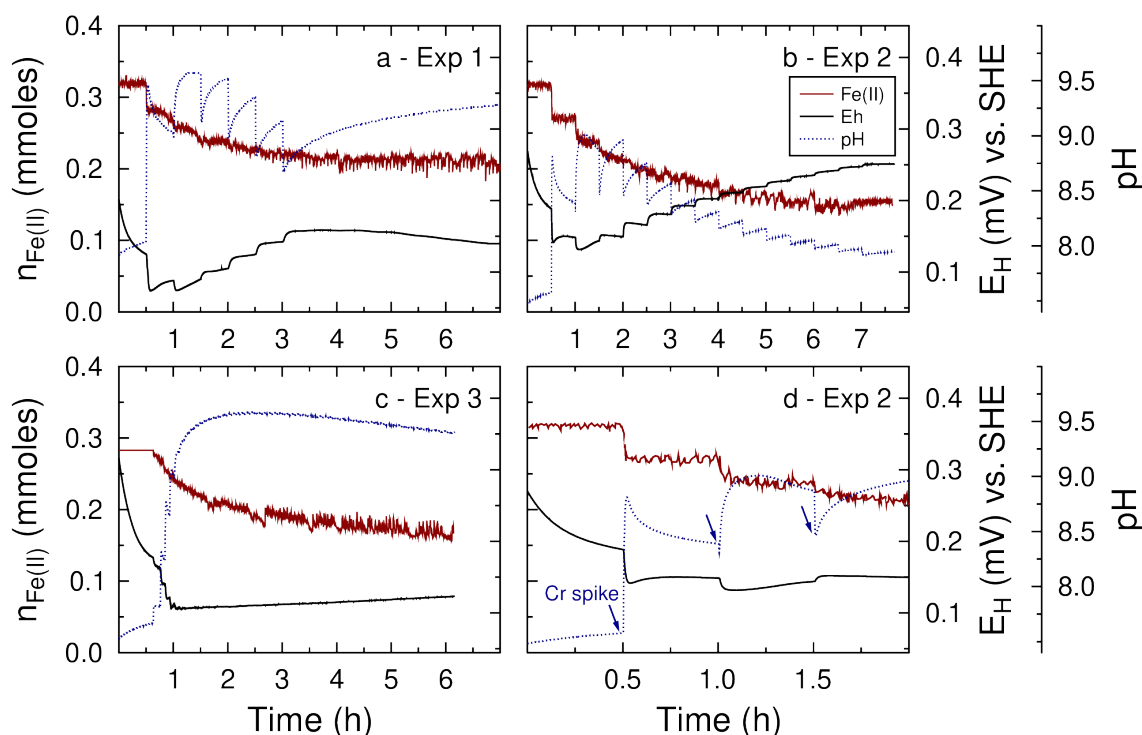


FIGURE 5.3 – Évolution du pH, E_h et $n_{\text{Fe(II)}}$ en fonction du temps des expériences 1 à 3 (respectivement de a à c). d) zoom sur les temps d'ajouts des premiers ajouts de CrO_4^{2-} corrélé avec l'augmentation du pH et la diminution du $n_{\text{Fe(II)}}$ et du E_h

la réaction est compatible avec les résultats expérimentaux, mais n'exclut pas l'existence de voies de réaction multiples avec des stœchiométries et des vitesses cinétiques distinctes. Malheureusement, la diminution du pH qui a suivi le premier pic de pH élevé ne peut être attribuée sans ambiguïté à une réaction spécifique. Le pouvoir tampon du pH des surfaces des minéraux argileux, la dissolution lente des feuillets de nontronite à pH élevé et la différence entre les vitesses de réaction de l'oxydation de $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ et de la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sont autant d'hypothèses valables qui ne peuvent pas être élucidées à partir des données disponibles.

Des résultats similaires ont été obtenus dans l'Exp. 1, avec des conditions similaires à celles de l'Exp. 2. Le premier pic de la valeur du pH correspondait à une production de 0.032 mmol de OH^- et à une réduction de 0.04 mmol de Fe(II) pour la même addition de 0.013 mmol de Cr(VI). Dans l'expérience 3, pour laquelle les ajouts de Cr(VI) ont été effectués avec des pics plus petits à une fréquence plus élevée, le rapport bruit/signal du signal XAS n'a pas permis une estimation précise de la quantité de Fe(II) qui a réagi en une seule étape. En supposant que les trois premiers pics de Cr(VI) ont été entièrement réduits, ce qui représentait 0.015 mmol de Cr(VI), la stœchiométrie $\text{OH}^- / \text{Fe(II)} / \text{Cr(VI)}$

a été estimée à 0.017 mmol / 0.045 mmol / 0.015 mmol, c'est-à-dire une production de OH^- par Fe(II) oxydé plus faible que dans les deux autres expériences.

Après l'augmentation rapide du pH correspondant à l'oxydation du Fe(II) et à la réduction du Cr(VI), une diminution plus lente du pH a été observée dans toutes les expériences. Cette diminution du pH peut être attribuée, au moins, à l'équilibre des groupes amphotères des surfaces latérales avec le pH de la solution et à une dissolution limitée des particules d'argile (Baeyens et Bradbury, 1997; Duc et coauteurs, 2005a,b, 2006; Tournassat et coauteurs, 2004). Les groupes amphotères Fe(II) ont des valeurs de pKa plus élevées que leurs homologues oxydés Fe(III) (Liu et coauteurs, 2015; Gao et coauteurs, 2024). Selon les modèles de complexation de surface, l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) sur les surfaces latérales des particules de nontronite serait alors responsable de la libération de certains protons, et donc d'une diminution du pH, à la suite de la réduction et de l'hydroxylation des sites (Tournassat et coauteurs, 2016).

5.4.3 Coexistence de deux processus de réaction

Les quantités de Cr(VI) restant dans la solution ($n_{Cr(VI)}$ en mmol) et de Cr(III) précipité ($n_{Cr(III)}$ en mmol) ont été estimées en fonction du temps à l'aide des équations suivantes :

$$n_{Cr(VI)} = n_{Cr_{TOT}} - \frac{\Delta n_{Fe(II)}}{3} \quad (5.8)$$

$$\Delta n_{Fe(II)} = n_{Fe(II),init} - n_{Fe(II)} \quad (5.9)$$

$$\Delta n_{Cr(III)} = n_{Cr_{TOT}} - n_{Cr(VI)} \quad (5.10)$$

où $n_{Cr_{TOT}}$ est la quantité totale de Cr ajoutée dans la dispersion d'argile et $n_{Fe(II),init}$ est la valeur $n_{Fe(II)}$ au début de l'expérience, et $n_{Fe(II)}$ est calculée à partir du profil de concentration obtenu en appliquant la MCR-ALS sur les ensembles de données quick-XAS au seuil K du Fe. D'après ces calculs, les deux premiers pics de Cr(VI) dans les expériences 1 et 2 ont été complètement réduits en Cr(III) (figure 5.4). Les valeurs négatives obtenues à la fin du premier pic de Cr(VI) dans les expériences 1 et 2 peuvent être attribuées à une légère surestimation du rapport Fe(II)/Fe_{TOT} par l'analyse XPS, comme souligné dans la section matériels et méthodes.

À partir du deuxième pic, le pH de la dispersion d'argile diminue juste après l'ajout de la solution de Cr(VI) (Figure 5.3) car cette solution a été tamponnée à pH 7.5 avec 50 mmol L⁻¹ d'HEPES. Cette brève diminution du pH est immédiatement suivie d'une augmentation correspondant à l'oxydation de $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ et à la réduction du Cr(VI). L'augmentation du pH a ralenti avec l'augmentation des ajouts de Cr(VI), en accord avec les mesures XAS, qui ont également montré des taux d'oxydation du Fe(II) plus lents (Figure 5.3). Ces observations ont mis en évidence la présence d'au moins deux processus de réaction avec des taux cinétiques rapides et lents contrastés, en accord avec ceux observés avec d'autres smectites ferrugineuses réduites réagissant avec des oxydants tels

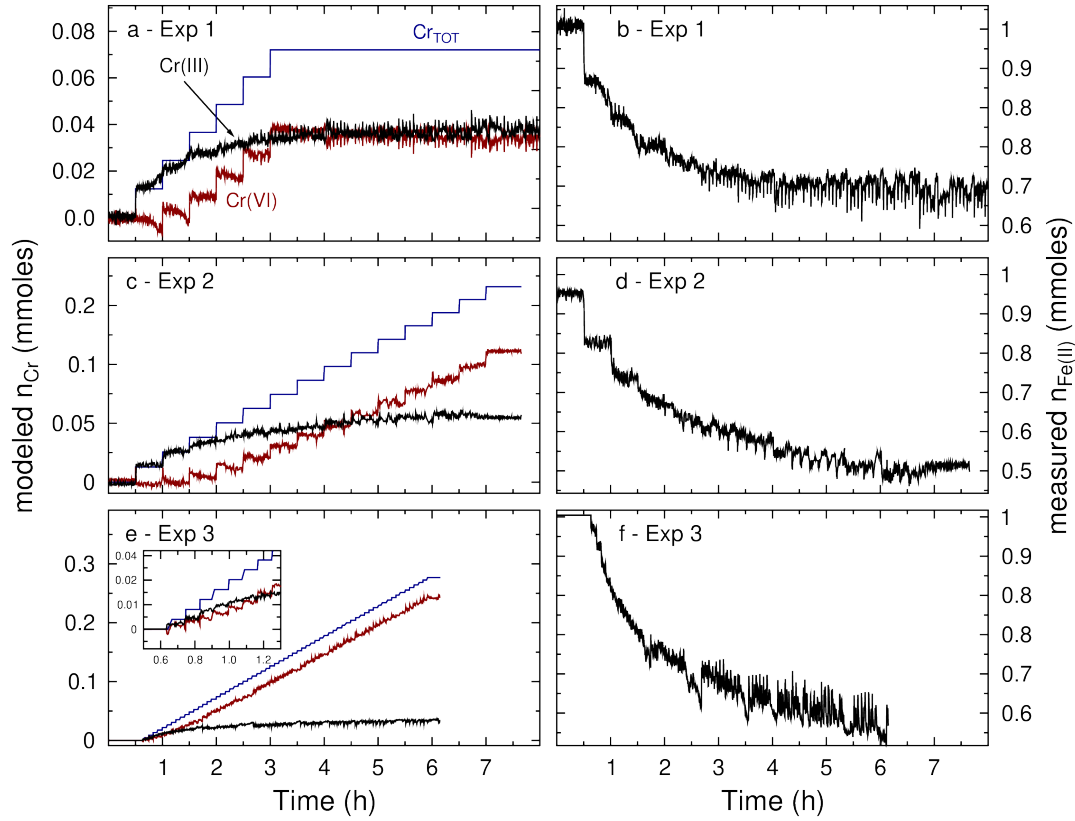


FIGURE 5.4 – Quantités de $n_{Cr(VI)}$, $n_{Cr(III)}$, $n_{Cr(TOT)}$ modélisées (figure de gauche a, c et e) et quantités mesurées de $n_{Fe(II)}$ (figures de droite b, d et f) en fonction du temps. (a et b) Exp. 1 ; (c et d) Exp. 2 ; (e et f) Exp. 3.

que l' O_2 ou des composés nitroaromatiques (Yuan et coauteurs, 2018; Neumann et coauteurs, 2008, 2009). Cependant, nos données ont une résolution temporelle beaucoup plus élevée pour caractériser la réactivité initiale, ce qui peut être révélateur de mécanismes différents.

5.4.4 Mécanisme de la réaction rapide

Le $Fe(II)$ dans la nontronite réduite présente différents environnements structuraux (Manceau et coauteurs, 2000b). Son emplacement dans la particule, que ce soit dans la structure interne ou sur les surfaces latérales de la particule, peut également influencer sa réactivité (Yuan et coauteurs, 2018). À un niveau de réduction ($\equiv Fe^{II}/\equiv Fe_{TOT}$) inférieur à 30 %, le déficit de charge créé par la réduction est principalement compensé par l'adsorption de cations supplémentaires dans l'espace interfoliaire des particules de nontronite et par une déshydroxylation limitée de la structure (Hadi et coauteurs, 2013). Lorsque la réduction s'intensifie, ce qui était le cas de nos échantillons de nontronite réduite, la

distorsion croissante du réseau conduit à une réorganisation du réseau octaédrique et tétraédrique avec la migration ou la libération de cations, une déshydroxylation intense et la liaison de protons à des atomes d'oxygène sous-saturés (Hadi et coauteurs, 2013). Cette réorganisation du réseau conduit à la présence de domaines trioctaédriques, dans lesquels les atomes de Fe(II) sont regroupés en entités Fe(II)-Fe(II)-Fe(II) (Manceau et coauteurs, 2000b). Dans la structure interne, les entités Fe(II)-Fe(II)-Fe(II) trioctaédriques sont plus réactives que les entités Fe(II)-Fe(II) dioctaédriques, Al-Fe(II) et Fe(II)-Fe(III) (Neumann et coauteurs, 2011). Le Fe(II) situé sur les surfaces latérales est également très réactif (Charlet et coauteurs, 2007; Jaisi et coauteurs, 2008; Géhin et coauteurs, 2007). Les entités Fe(II)-Fe(II)-Fe(II) et le Fe(II) individuel sur les surfaces latérales sont donc des candidats probables pour expliquer la cinétique de réaction très rapide observée dans les expériences actuelles.

Le processus de réaction rapide a conduit à une réduction complète du Cr(VI) en Cr(III), dans la limite de la précision des données. La densité du site réactif correspondant était $d_{\text{fast}} \sim 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$, ce qui représente $\sim 20\text{-}30 \%$ de la teneur initiale en Fe(II) des échantillons de nontronite réduite. En considérant une aire spécifique de surface latérale typique entre 5 et $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et en utilisant les informations cristallographiques, la densité maximale des sites octaédriques peut être estimée à des valeurs comprises entre 0.02 et 0.08 mmol g^{-1} , ce qui est significativement plus bas que d_{fast} (Tournassat et coauteurs, 2016, 2015b). Par conséquent, le processus de réaction rapide ne peut être attribué à la seule réactivité du Fe(II) sur les surfaces latérales, et une réaction d'oxydoréduction du Cr(VI) avec des entités Fe(II)-Fe(II)-Fe(II) à travers le plan basal ou un transfert rapide d' e^- du Fe(II) dans la structure interne au Fe(III) nouvellement formé sur les surfaces latérales doit avoir eu lieu comme l'ont supposé (Joe-Wong et coauteurs, 2017).

5.4.5 Contrôle thermodynamique vs. contrôle cinétique

Dans l'Exp. 1. L'addition de Cr(VI) à la dispersion d'argile a été arrêtée à $t = 3 \text{ h}$ et le système a été surveillé pendant 9 h supplémentaires. À $t = 4 \text{ h}$, $n_{\text{Fe(II)}}$ a atteint une valeur d'équilibre de 0.21 mmol, alors que le Cr(VI) était toujours présent dans la solution (Figure 3). L'arrêt de la réaction a été causé soit par une diminution du taux de transfert d'électrons jusqu'à une valeur négligeable, soit par l'atteinte d'un équilibre redox entre les couples Cr(VI)/Cr(III) et les couples redox $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$. Dans les expériences 2 et 3, les ajouts de Cr(VI) à la dispersion d'argile ont eu lieu régulièrement jusqu'à la fin des expériences et la concentration totale de Cr ajoutée a augmenté jusqu'à des valeurs supérieures à la valeur finale de l'expérience 1. Pendant ce temps, $n_{\text{Fe(II)}}$ a diminué continuellement dans ces deux expériences et a atteint des valeurs inférieures à celles enregistrées à la fin de l'Exp. 1. Ces observations contredisent la première hypothèse d'une diminution du taux de transfert d'électrons jusqu'à des valeurs négligeables, laissant l'hypothèse de l'équilibre redox comme la plus plausible.

Le potentiel redox en solution a été calculé selon la procédure suivante : (i) la concentration totale de Cr(VI) aqueux a été obtenue à partir de l'équation 5.8, en négligeant l'adsorption de Cr(VI) sur les surfaces minérales argileuses, et l'activité de CrO_4^{2-} a été calculée en conséquence avec PHREEQC; (ii) l'activité de Cr^{3+} aqueux a été calculée

directement en considérant que le Cr(III) aqueux était en équilibre avec l'hydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, juste avant l'ajout suivant de CrO_4^{2-} . Avec ces hypothèses, le potentiel redox calculé était en bon accord avec le potentiel mesuré (figure 5.5), ce qui donne confiance dans l'estimation du potentiel redox sondé par le couple redox Cr(VI)/Cr(III).

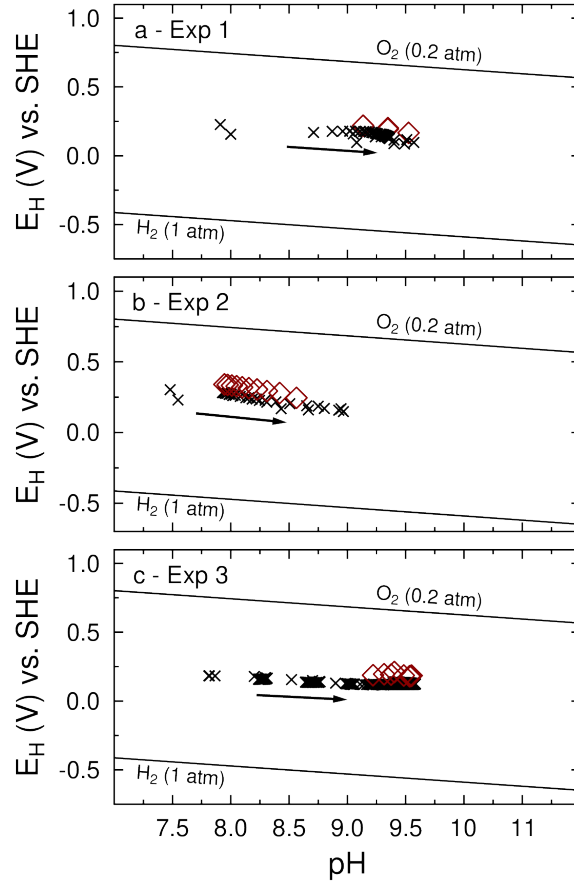


FIGURE 5.5 – Comparaison des potentiels redox mesurés (croix noires) et calculés (losanges rouges) aux cours des expériences 1 à 3 (respectivement a - c). Les valeurs mesurées et modélisées diffèrent de 60 ± 7 , 61 ± 8 et 68 ± 7 mV pour les expériences 1, 2 et 3 respectivement.

Le potentiel redox du couple $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ dans la structure réduite de la nontronite n'a pas été directement sondé dans nos expériences, mais il peut être estimé à partir de la littérature. En particulier, Gorski et al. ont développé des méthodes électrochimiques utilisant des médiateurs d'électrons pour quantifier cette propriété (Gorski et coauteurs, 2012a,b, 2011). La comparaison du potentiel redox Cr(VI)/Cr(III) calculé et du potentiel redox de $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ dans la structure du minéral soulève deux difficultés. Premièrement, les données de Gorski et coauteurs (2013) mettent en évidence une hystérèse entre les mesures effectuées avec une nontronite oxydée en cours de réduction et une nontro-

nite réduite en cours d'oxydation (Figure 5.6a). Comme les conditions expérimentales de cette étude correspondent à ce dernier cas, la branche d'hystérèse de la mesure électrochimique avec une nontronite réduite a été prise en compte. Deuxièmement, le potentiel redox de $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ dans la structure dépend de la valeur du pH (Sander et coauteurs, 2015). Les valeurs initiales du pH dans les présentes expériences étaient comprises entre 7.5 et 8, c'est-à-dire en accord avec les conditions étudiées dans les expériences de Gorski et coauteurs (2013). Cependant, après la première addition de Cr(VI) dans la dispersion d'argile, le pH a augmenté jusqu'à une valeur de 9.5 et a ensuite fluctué en fonction des additions de Cr(VI).

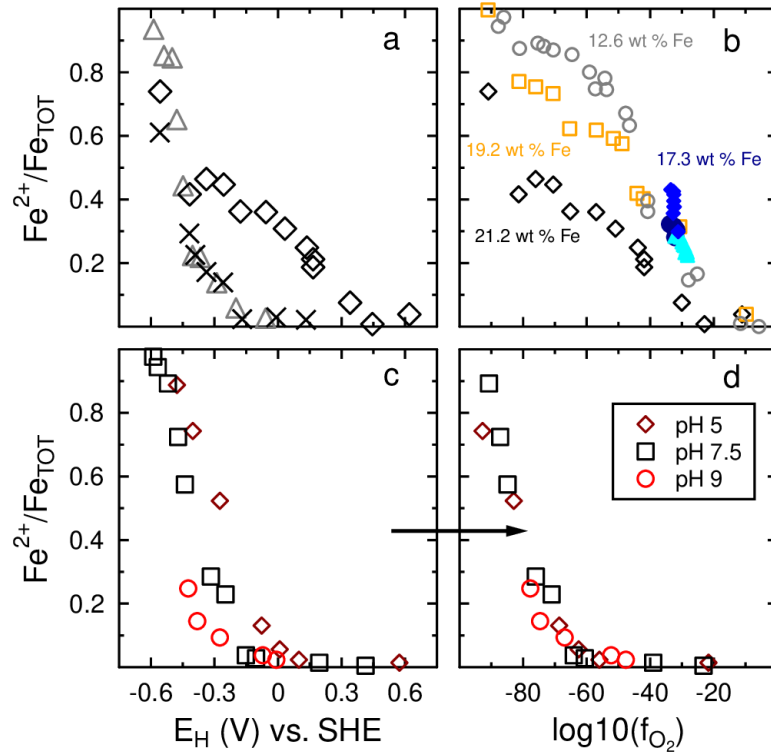


FIGURE 5.6 – Comparaison entre les potentiels redox calculés à partir des concentrations de Cr(VI) et Cr(III) avec des valeurs de potentiels mesurées par Gorski et al. par l'intermédiaire d'un médiateur en solution (Gorski et coauteurs, 2012b). (a) Donnée de Gorski et al. obtenue sur une N_{Au}-1 (Gorski et coauteurs, 2012b) montrant l'hystérèse qui se produit selon que le minéral est oxydé ou réduit. (b) Comparaison entre les valeurs de $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ en fonction du potentiel estimé à partir des activités des espèces en solution et des potentiels appliqués dans les travaux de Gorski et coauteurs (2013) dans le sens de l'oxydation. (c et d) Conversion des valeurs d'une échelle redox (E_h) (c) vers une échelle utilisant la fugacité de l'oxygène f_{O_2} (d). Données de Sander et coauteurs (2015).

La valeur du potentiel redox (en V) dépend des conditions de pH en présence de réactions impliquant H^+ (voir section 1.3.3). Comme la réactivité redox du couple $\equiv Fe^{III}/\equiv Fe^{II}$ du minéral est couplée à des réactions de (dé)hydroxylation, on s'attend à ce que le potentiel redox correspondant varie avec le pH, ce qui est effectivement le cas (figure 5.6c). Il est donc nécessaire de corriger l'influence du pH sur la valeur du potentiel d'oxydoréduction. La fugacité de l' O_2 (ou de l' H_2 ou de leur pression partielle) est également une échelle d'oxydoréduction couramment utilisée dans la littérature, qui présente l'avantage de ne pas dépendre de la valeur du pH (voir section 1.3.5). Les valeurs de fugacité de l' O_2 dans l'expérience de Sander et coauteurs (2015) ont été calculées avec PHREEQC, en utilisant les valeurs de pH et de E_h rapportées. Ce changement d'échelle redox a permis de réconcilier les données du couple redox $\equiv Fe^{III}/\equiv Fe^{II}$ obtenues à différents pH de 5.5 à 9.0 (figure 5.6d). Une fois reporté sur cette échelle $f_{(O_2)}$, le potentiel redox Cr(VI)/Cr(III) calculé à l'équilibre avec Cr(OH)₃ et le potentiel redox de $\equiv Fe^{III}/\equiv Fe^{II}$ dans la structure de NAu-1 montrent un accord raisonnable (figure 5.6b). En notant que l'échantillon de nontronite NAu-1 utilisé dans la présente étude avait une teneur totale en Fe plus faible (17.3 %_{massique} Fe), un accord encore meilleure est trouvé si les données sont comparées à celles de la nontronite NAu-2 (19.2 %_{massique} Fe).

Nos résultats sont en faveur d'un contrôle thermodynamique de la réaction de réduction du Cr(VI) à la fin de chaque étape d'addition du Cr(VI). Cependant, l'hystérèse dans la relation $\equiv Fe^{III}/\equiv Fe^{II}$ versus E_h rend difficile l'utilisation d'un tel modèle d'équilibre local en présence de conditions redox fluctuantes, ce qui peut empêcher son utilisation pour la prédiction du devenir des contaminants dans les sols qui subissent des cycles de conditions redox en fonction des événements saisonniers (Favre et coauteurs, 2006). La raison de cette hystérèse a été explorée récemment par Pothanamkandathil et coauteurs (2024) qui ont montré qu'un modèle incorporant la cinétique de transfert interfaciale d'électrons et la redistribution de la charge à l'intérieur de la particule permettait de prédire l'ensemble des données redox obtenues avec des méthodes électrochimiques utilisant des médiateurs d'électrons en fonction du temps. D'après les données de Gorski et coauteurs (2012b), en utilisant un médiateur d'électrons (leur figure 3 pour un échantillon de smectite Swa-1), il est possible d'estimer un taux initial de transfert d'électrons de la structure argileuse à l'électrode de l'ordre de quelques $\mu mol\ g^{-1}\ s^{-1}$. Dans les expériences 1 et 2, l'oxydation rapide du Fe^{2+} après l'ajout de CrO_4^{2-} a eu lieu en 1 min environ. En utilisant le Quick-XAS et les variations correspondantes de $n_{Fe(II)}$, le taux de transfert d'électrons peut être estimé à $0.5\ \mu mol\ g^{-1}\ s^{-1}$ dans nos expériences. Ainsi, nous pouvons conclure que le taux d'oxydation rapide observé dans notre expérience obéit à des taux de transfert d'électrons similaires à ceux sondés par les médiateurs d'électrons dans les expériences de Gorski et coauteurs (2012b) et Pothanamkandathil et coauteurs (2024) qui ont également montré que les valeurs de potentiel redox obtenues après une période d'équilibration de 12 h à 24 h en présence de médiateurs d'électrons et d'un potentiel imposé se situaient entre les valeurs des deux branches hystérétiques obtenues avec une période d'équilibration plus courte (réaction de 30 min). Dans les Exps. 1 et 2, des injections progressives de CrO_4^{2-} ont eu lieu toutes les 30 minutes. Le fait que les valeurs redox obtenues dans nos expériences étaient en bon accord avec les valeurs de la

branche d'hystérèse supérieure avec une nontronite réduite est donc en bon accord avec les résultats de Pothanamkandathil et coauteurs (2024).

5.5 Implications environnementales

Nos résultats améliorent notre compréhension de la manière dont le fer sensible au redox des minéraux argileux interagit avec les contaminants, appliqués ici au Cr(VI). En améliorant la compréhension des mécanismes et des contrôles derrière ces réactions redox, cette recherche aide à prédire et à gérer le devenir des contaminants sensibles à l'oxydoréduction dans les systèmes naturels, ce qui est crucial pour développer des stratégies efficaces d'assainissement de l'environnement et de contrôle de la pollution. Bien qu'il manque encore de généralité, le bon accord entre le potentiel redox sondé par les couples redox Cr(VI)/Cr(III) aqueux et $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ représente un pas en avant pour justifier l'utilisation de la relation entre le rapport structural $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}/\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$, la teneur en Fe_{TOT} et les valeurs de $f_{(\text{O}_2)}$ pour quantifier la mobilité des contaminants en présence de minéraux argileux réduits avec des codes de calcul géochimique. D'après nos analyses, le quasi-équilibre redox a été atteint en moins d'une heure, ce qui permet d'utiliser un modèle thermodynamique d'équilibre local pour faire des prédictions quantitatives. Ce modèle pourrait être affiné avec des paramètres cinétiques extraits de l'étude de Pothanamkandathil et coauteurs (2024) pour simuler des conditions redox transitoires sur des périodes inférieures à 12 h. Ce résultat est particulièrement important pour des applications telles que la modélisation des dépôts géologiques de déchets radioactifs, dans lesquels les radionucléides oxydés et les composés chimiotoxiques devraient interagir avec les minéraux argileux réduits au cours de leur migration depuis le conteneur de déchets à travers les barrières géologiques (Debure et coauteurs, 2018; Altmann, 2008). D'autres études portant sur une gamme plus large de composés inorganiques et organiques et sur différents niveaux de réduction du fer dans les structures minérales argileuses sont nécessaires pour évaluer la fiabilité de cette approche thermodynamique pour prédire la réactivité redox de l'argile dans les environnements naturels.

6 Utilisation d'un contaminant organique en tant qu'espèce sonde du potentiel redox

6.1 Résumé

Dans cette partie de l'étude, la cinétique de réduction d'un composé nitroaromatique en solution par le Fe(II) contenu dans la structure d'échantillons d'argiles ferrugineuses réduites (NAu-1, nontronite) a été suivie afin de déterminer, comme pour le cas de la réduction du Cr(VI) en Cr(III), si l'arrêt de la réaction est dû à une contrainte cinétique ou thermodynamique.

Le suivi de la réduction a été effectué par spectrophotométrie et analyses GC-MS afin de quantifier et qualifier l'évolution des concentrations des composés initiaux, finaux et intermédiaires au cours de la réaction. Nous avons calculé l'évolution du rapport Fe(II)/Fe_{TOT} par bilan massique et électronique, dans le but de relier cette propriété à un potentiel redox estimé et de le comparer au potentiel redox représentatif. Le potentiel redox a été estimé en suivant le comportement nernstien du composé nitroaromatique en solution, à l'aide du logiciel PHREEQC et d'une méthode de contribution de groupes pour calculer l'énergie libre de Gibbs de formation du réactif et de son produit de réduction. L'évolution du rapport Fe(II)/Fe_{TOT} est calculée par bilan électronique. Les propriétés thermo-cinétiques sondées par le couple redox organique ont ensuite été comparées à celles du couple Fe(III)/Fe(II) structural, telles que déduites de l'analyse de données de la littérature. Les résultats de cette étude ont été présentés au cours de la conférence Goldschmidt Lyon 2023.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Expérimentation en réacteur en conditions contrôlées

La cinétique redox entre le Fe structural et le composé nitroaromatique a été étudiée dans un réacteur fermé de 200 mL (figure 6.1), avec une dérive libre du pH. Le pH des suspensions était mesuré dans le surnageant à l'aide d'un pH-mètre. Toutes les expériences ont été réalisées à partir de la suspension mère de nontronite réduite, dans un fond électrolytique de NaCl 0.1 M, sous un flux continu de N₂, et à une température constante de 25 °C grâce à un bain thermostaté. Une solution mère de 2'-nitroacétophénone (2-NAP)

a été préparée dans de l'eau ultrapure après un bullage de 6 h sous flux de N_2 . La concentration en argile de la suspension a été fixée à 1 g/L pour l'ensemble des expériences.

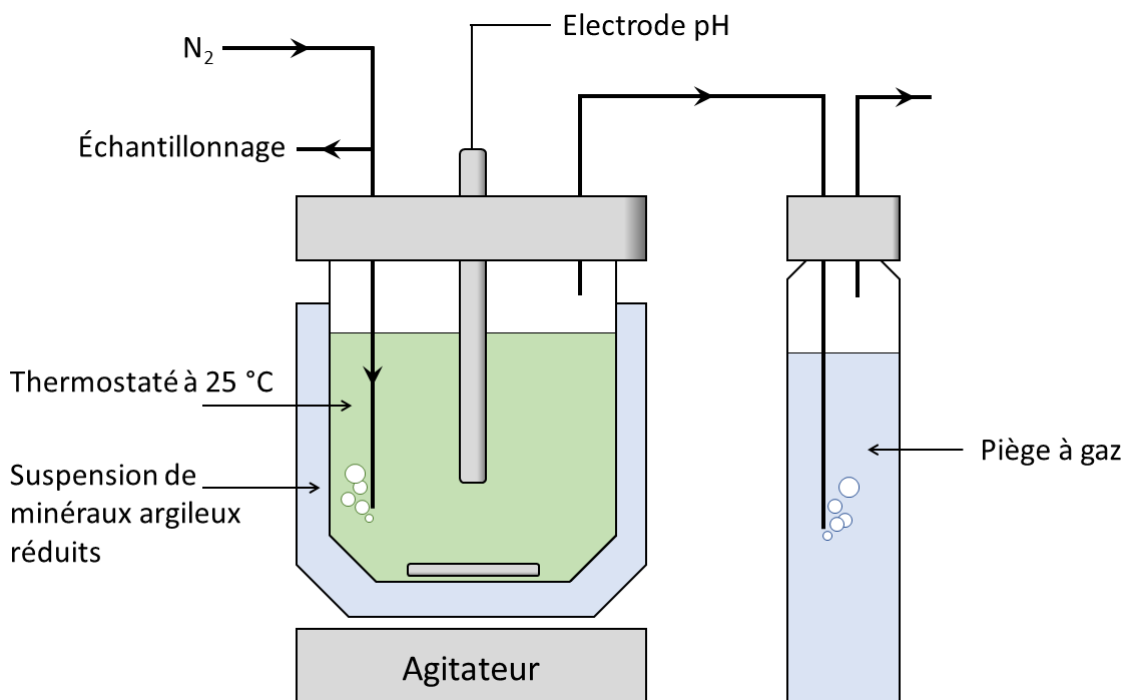


FIGURE 6.1 – Représentation schématique du réacteur utilisé pour préserver les conditions anoxiques et une température constante de 25 °C au cours des expérimentations.

Chaque expérience a débuté par l'ajout de la solution mère de 2-NAP dans le réacteur fermé, déjà rempli de la suspension d'argile réduite. Le 2-NAP a été introduit à l'aide d'une seringue via l'orifice d'échantillonnage. À l'instant initial (temps zéro), la concentration de la solution de 2-NAP était de 1.0×10^{-5} M. Des échantillons de 2 mL ont été régulièrement prélevés à l'aide d'une seringue pendant les deux semaines de l'expérience. Les échantillons ont été immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre-seringue de 0.2 μm , puis analysés au spectrophotomètre. L'expérience a été répétée avec différents niveaux initiaux de réduction. Le pH de départ, après ajustement avec des ajouts de HCl 0.01 M, était de 6. Le réacteur a été enveloppé dans du papier aluminium afin d'éviter toute exposition à la lumière. L'ensemble des conditions expérimentales est résumé dans le tableau 6.1.

6.2.2 Modélisation géochimique

Les calculs de modélisation géochimique ont été réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC v3 (Parkhurst et coauteurs, 2013) et de la base de données Thermoddem (Blanc et coau-

TABLE 6.1 – Conditions expérimentales pour les différentes expériences.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Fe(II)/FeTOT	0.51	0.48	0.51	0.51
Concentration solide (g L ⁻¹)	1	0.9	1	1
Volume de dispersion d'argile (mL)	189	200	197	200
pH initial de la dispersion d'argile	9.3	8.6	5.7	6.1
Concentration électrolyte fond NaCl (mmol L ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	0.1
Concentration solution stock de 2-NAP (mmol L ⁻¹)	10	10	10	10
Volume de pic de 2-NAP (mL)	1.97	1.97	1.97	1.98
Condition d'éclairement	Light	Light	Light	Dark
Symbole (graphique)	◇	△	◇	■

teurs, 2012), disponible à l'adresse : <https://thermoddem.brgm.fr/>. La constante d'équilibre logarithmique (K) de la réaction de réduction organique n'était pas disponible dans la base de données, ce qui empêchait directement la réalisation de ce calcul. Afin de compléter cette donnée, une méthode de contribution de groupes a été appliquée pour estimer l'énergie libre de formation de Gibbs des composés organiques concernés. Cette méthode est décrite ci-dessous.

6.2.3 Estimation du potentiel redox pour les composés organiques

Le potentiel redox relatif à l'électrode à hydrogène à l'état standard, le E_h^o , est indispensable à la réalisation de tout calcul de spéciation redox en solution. Or, cette donnée n'est pas toujours disponible pour les composés organiques. Cette lacune doit donc être comblée pour pouvoir appliquer la méthode proposée aux espèces organiques.

Nous rappelons ici que le E_h^o est relié à l'énergie libre de Gibbs de la réaction par l'équation 6.1.

$$\Delta_r G^o = -nFE^o \quad (6.1)$$

Pour calculer l'énergie libre de Gibbs de la réaction, il est nécessaire de connaître les enthalpies libres de formation des espèces impliquées dans la réaction. Par exemple, pour la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .



$$\Delta_r G_{\text{Fe}^{2+}}^o = -78.9 \text{ kJ/mol} \quad (6.3)$$

$$\Delta_f G_{\text{Fe}^{3+}}^o = -4.7 \text{ kJ/mol} \quad (6.4)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{Fe^{2+}}^\circ - (\Delta_f G_{Fe^{3+}}^\circ + \Delta_f G_{e^-}^\circ) = -74.2 \text{ kJ/mol} \quad (6.5)$$

ce qui permet d'obtenir :

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = -\frac{-74.2}{96.45} = 0.77 \text{ V} \quad (6.6)$$

L'enthalpie libre de formation ($\Delta_f G^\circ$) d'une espèce chimique est obtenue indirectement par le calcul, en utilisant l'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$, kJ/mol) et l'entropie standard de formation ($\Delta_f S^\circ$, J/mol·K) (équation 6.7), deux données obtenues par mesure calorimétrique.

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ \quad (6.7)$$

Les enthalpies libres de formation sont généralement bien connues pour les espèces les plus étudiées, notamment pour les espèces inorganiques. En ce qui concerne les espèces organiques, ces données thermodynamiques sont connues pour les espèces chimiques les plus simples et les plus étudiées, mais ce n'est pas toujours le cas pour les composés plus complexes tels que ceux utilisés dans cette thèse. Pour pallier cette lacune, la méthode de calcul par contribution de groupes a été utilisée pour obtenir une estimation des propriétés thermodynamiques de ces composés organiques (Joback et Reid, 1987; Marrero et Gani, 2001; Mavrovouniotis, 1990; Jankowski et coauteurs, 2008; Benson et Buss, 1958).

Le principe de base (Benson et Buss, 1958) repose sur le fait que les propriétés des espèces chimiques sont déterminées par l'architecture des composés. Les composés sont divisés en groupes fonctionnels, chaque groupe contribuant à la valeur de la propriété du composé dans son ensemble. Autrement dit, pour calculer la valeur d'une propriété thermodynamique d'un composé, il suffit d'additionner la valeur de la contribution de chacun des groupes qui constituent le composé. Par exemple, si l'on considère une molécule d'éthanol (C_2H_5OH , ou CH_3-CH_2-OH), nous pouvons la diviser en trois groupes : $-CH_3$, $-CH_2-$ et $-OH$, la valeur d'une propriété thermodynamique calculée sera égale à la somme des valeurs des propriétés thermodynamiques de chacun des groupes suivant l'équation 6.8 (Joback et Reid, 1987).

$$Propriété = \Sigma(\text{nombre de groupe}) \times (\text{contribution du groupe}) \quad (6.8)$$

La valeur de chaque groupe est calculée par régression linéaire. À partir d'un grand ensemble de données expérimentales, portant sur des composés dont à la fois les propriétés et les structures sont connues, la valeur de chaque groupe est ajustée pour que l'équation 6.8 donne la meilleure estimation. Par exemple, si l'on considère le propane ($H_3C-CH_2-CH_3$) et l'éthanethion (H_3C-CH_2-SH), les deux espèces sont composées d'un groupement éthyl. La différence d'enthalpie entre ces deux composants est due à la différence d'enthalpie entre un groupement thiol et un groupement méthyle. Si l'on prend d'autres couples de composés qui ne diffèrent entre eux que par le remplacement d'un groupement méthyl par un groupement thiol, la différence d'enthalpie se révèle constante, autour de $15.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Stull et coauteurs, 1969). Cette méthode appliquée à un large

nombre de groupements permet de leur attribuer des valeurs pour les paramètres thermodynamiques. Les déviations de la simple addition sont prises en compte par l'ajout de facteurs de correction qui correspondent à la valeur à l'origine de la fonction (Joback et Reid, 1987) :

$$Propriété = Correction + \Sigma(\text{nombre de groupe}) \times (\text{contribution du groupe}) \quad (6.9)$$

Présentée telle quelle, la méthode reste incomplète, elle ne prend pas en compte l'interaction qui existe entre les groupes, ainsi qu'une différenciation des groupes, rendant possible le calcul des écarts entre isomères (Joback et Reid, 1987). C'est pour ces raisons que la méthode a continué à être développée. Des groupes ont été rajoutés aux 41 déjà décrits par Joback et Reid (1987) afin de pouvoir calculer les propriétés thermodynamiques d'un plus grand nombre de composés (Mavrovouniotis, 1990).

Un autre développement de la méthode a pour principe de diviser l'estimation en trois niveaux (Marrero et Gani, 2001). Le premier niveau comprend la large gamme de groupes, qui constitue le choix présent dans les articles précédents. Ces groupes ne prennent en compte que les effets de proximité et sont donc destinés à la description de composés simples, monofonctionnels. Le second niveau inclut des groupes plus larges qui englobent les groupes du premier niveau. Ce second niveau permet une meilleure description des effets de proximité ainsi que la distinction entre les isomères. Il permet donc la description de composés plus complexes, polyfonctionnels ainsi que celle des composés contenant un cycle aromatique. Les groupes du troisième niveau englobent les groupes des premiers et deuxième niveaux et sont utilisés pour la description de composés contenant plusieurs cycles aromatiques (Marrero et Gani, 2001). En prenant en compte ces modifications, nous obtenons :

$$G_f = G_{f_0} + \sum_i N_i G_{f_1,i} + \sum_j N_j G_{f_2,j} + \sum_k N_k G_{f_3,k} \quad (6.10)$$

où G_{f_0} est la valeur à l'origine (-34.967 kJ mol⁻¹), $G_{f_1,i}$ est la contribution du groupe fonctionnel de premier ordre i , multipliée par son nombre d'occurrences N_i , $G_{f_2,j}$ est la contribution des interactions de second ordre entre groupes voisins j , avec N_j occurrences,

TABLE 6.2 – Calcul du $\Delta_f G^o$ du propane, valeur expérimental = -23.5 kJ/mol

Groupes ou corrections	Nombre d'occurrences	Contributions (kJ/mol)	Contribution total (kJ/mol)
-CH ₃	2	2.878	5.756
-CH ₂ -	1	8.064	8.064
Constante			-34.967
Total			-21.147

TABLE 6.3 – Comparatif des valeurs d’enthalpie libre de formation calculées par méthode de contribution de groupe (Marrero et Gani, 2001) avec les valeurs expérimentales pour des molécules organiques communes.

Molécule	Valeurs expérimentales (kJ mol ⁻¹)	Valeurs estimées (kJ mol ⁻¹)
Propane	-23.5	-21.147
Éthanol	-174.8	-168.076
Acetone	-155.3	-152.756
Acide formique	-361.4	-372.057

$G_{f3,k}$ est la contribution des interactions de troisième ordre ou corrections spécifiques k , présentes N_k fois.

J’ai développé un code générique sur Python qui effectue les calculs des propriétés thermodynamiques à partir des groupes constitutifs d’un composé (code en annexe). Les valeurs calculées pour des molécules organiques communes sont présentées dans le tableau 6.3. Le détail de la contribution des groupes spécifiques aux propanes est détaillé dans le tableau 6.2.

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Réduction de composé nitroaromatique par le Fe(II) structural

L’ajout de 2-NAP aux dispersions de nontronite réduite a conduit à sa réduction progressive. Trois étapes peuvent être observées (figures 6.2 et 6.3) : (i) au cours des deux premiers jours, le 2-NAP est réduit en un produit intermédiaire de réaction, (ii) entre le deuxième et le dixième jour, ce produit intermédiaire est à son tour réduit en 2-AN, (iii) après ce point, aucun produit intermédiaire ne reste en solution, et les concentrations de 2-NAP et 2-AN se stabilisent. Parallèlement, à l’exception de l’expérience 4, les mesures de pH indiquent une variation minimale (figure 6.4).

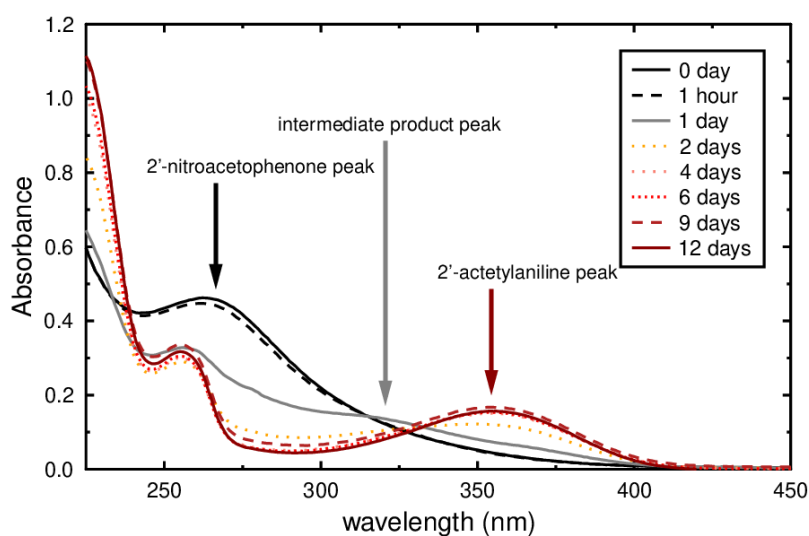


FIGURE 6.2 – Spectre d'absorption des différents échantillons recueillis au cours de l'expérience 2. Le sommet du pic en noir, visible principalement au début de l'expérience, correspond au pic d'absorbance du 2'-nitroacetophénone, le sommet du pic en rouge, visible principalement à la fin de l'expérience, correspond au pic d'absorbance du 2'-acetylaniline, le pic en gris visible principalement après 1 jour de réaction correspond au pic d'absorbance du produit intermédiaire.

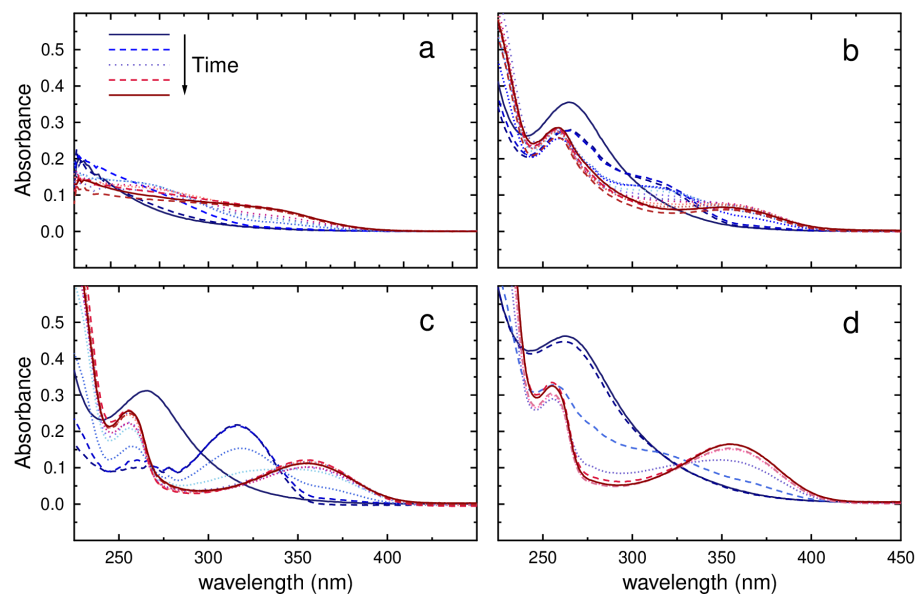


FIGURE 6.3 – Évolution des spectres obtenus par mesure d'absorbance en fonction du temps (du bleu vers le rouge). (a) Expérience 1, (b) expérience 2, (c) expérience 3 et (d) expérience 4.

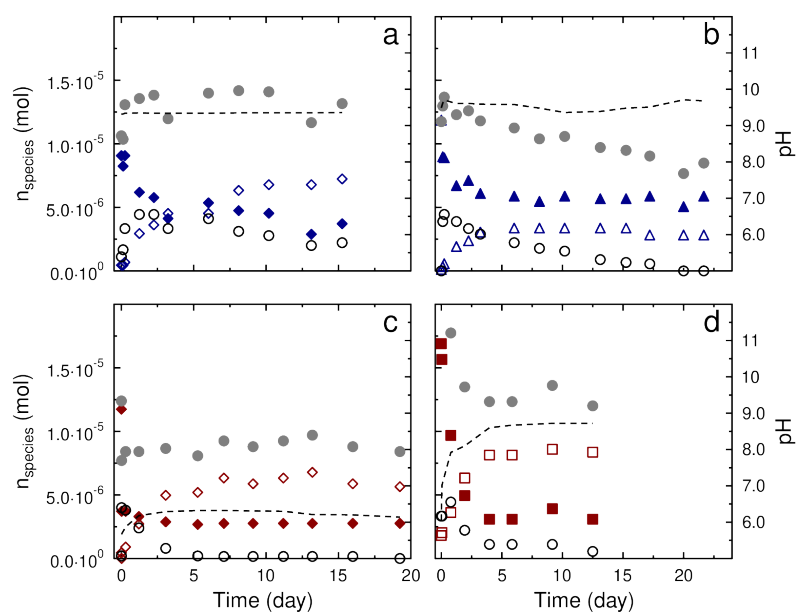
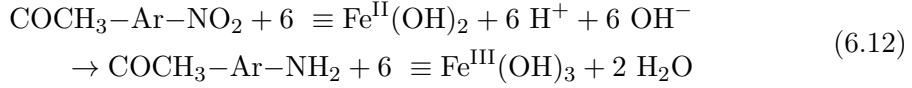


FIGURE 6.4 – Évolution des concentrations de 2'nitroacetophenone (losange plein), 2'-acetylaniline (losange creux) et produit intermédiaire (cercle creux) en fonction du temps. Le pH est indiqué avec la ligne noire en tirets.

Selon la réaction :



la réduction de 1 mol du groupe nitro dans le 2-NAP en groupe amine dans le 2-AN consomme 6 mol de H^+ . En supposant que la seule espèce capable de réduire le composé nitroaromatique dans notre système est le Fe(II) structural, la réaction peut s'écrire :



où $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ représentent respectivement des sites réactifs Fe(II) et Fe(III). Ici, la consommation de H^+ est compensée par la production de OH^- due à l'oxydation du Fe(II) structural.

Des conditions acides accélèrent la réduction du 2-NAP, permettant au système d'atteindre un état stationnaire en moins de deux jours (Figure 6.4 c et d). La réaction a également lieu dans l'obscurité (Figure 6.4 d).

Les quantités de Fe(II) restantes dans la dispersion de nontronite ($n_{\text{Fe(II)}}$ en mol) ont été estimées en fonction du temps à l'aide des équations suivantes :

$$n_{\text{Fe(II)}} = n_{\text{FeTOT}} \times R_{\text{init.}} - \frac{\Delta n_{2\text{-NAP}}}{6} \quad (6.13)$$

$$\Delta n_{2\text{-NAP}} = n_{2\text{-NAP}_{\text{init.}}} - n_{2\text{-NAP}} \quad (6.14)$$

où $n_{2\text{-NAP}}$ est la quantité de 2-NAP (en mol) dans la dispersion d'argile. Selon ces calculs, il reste suffisamment de Fe(II) dans les feuillets de nontronite pour réduire le 2-NAP en solution, soit entre 0.2 et 0.3 mmol de Fe(II) structural dans la dispersion d'argile (figure 6.5).

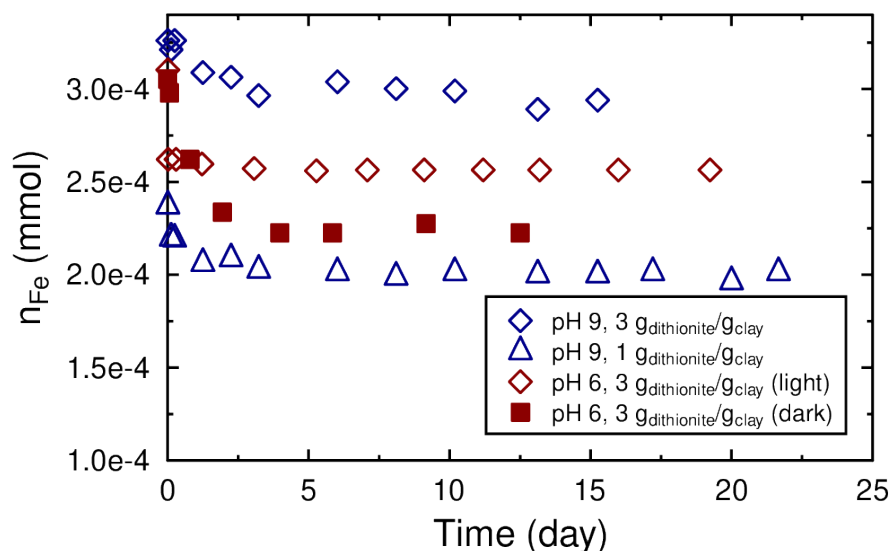


FIGURE 6.5 – Évolutions de la quantité de Fe(II) en fonction du temps.

6.3.2 Mécanisme de réduction du 2'-nitroacétophénone

L'atome d'azote du groupe nitro porte une charge partielle positive en raison de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'azote. Par conséquent, une réaction courante dans les systèmes biogéochimiques est la réduction, qui transforme le groupe nitro en groupe amine (Spain, 1995) (Figure 6.7). Dans notre étude, la source d'électrons pour cette réduction est le fer structural. Les groupes nitro et amine sont tous deux relativement stables (Spain, 1995). En revanche, les intermédiaires hydroxylamine et nitroso (non représentés ici) sont hautement réactifs. Lors de nos expériences, nous avons observé la formation d'un composé intermédiaire dans l'heure suivant le début de la réaction. La spectrométrie de masse réalisée sur les échantillons contenant les concentrations les plus élevées de cet intermédiaire a permis de l'identifier comme étant la *2'-hydroxylaminophénone* (Figure 6.6).

6.3.3 Valeur de E_h calculé

L'énergie libre de formation de Gibbs des composés organiques n'était pas disponible. Afin d'estimer leurs propriétés thermodynamiques, des méthodes de contribution de groupes ont été utilisées (Joback et Reid, 1987; Marrero et Gani, 2001). Ces méthodes permettent de calculer les propriétés d'un composé en fonction de paramètres dépendants de sa structure, en sommant la fréquence de chaque groupe fonctionnel présent dans le composé et en la multipliant par la contribution correspondante. La décomposition des deux composés nitroaromatiques utilisés dans cette étude est illustrée dans la figure 6.8. Dans la méthode utilisée (Marrero et Gani, 2001), l'estimation s'effectue à deux niveaux. Le premier niveau comprend un grand ensemble de groupes simples, qui

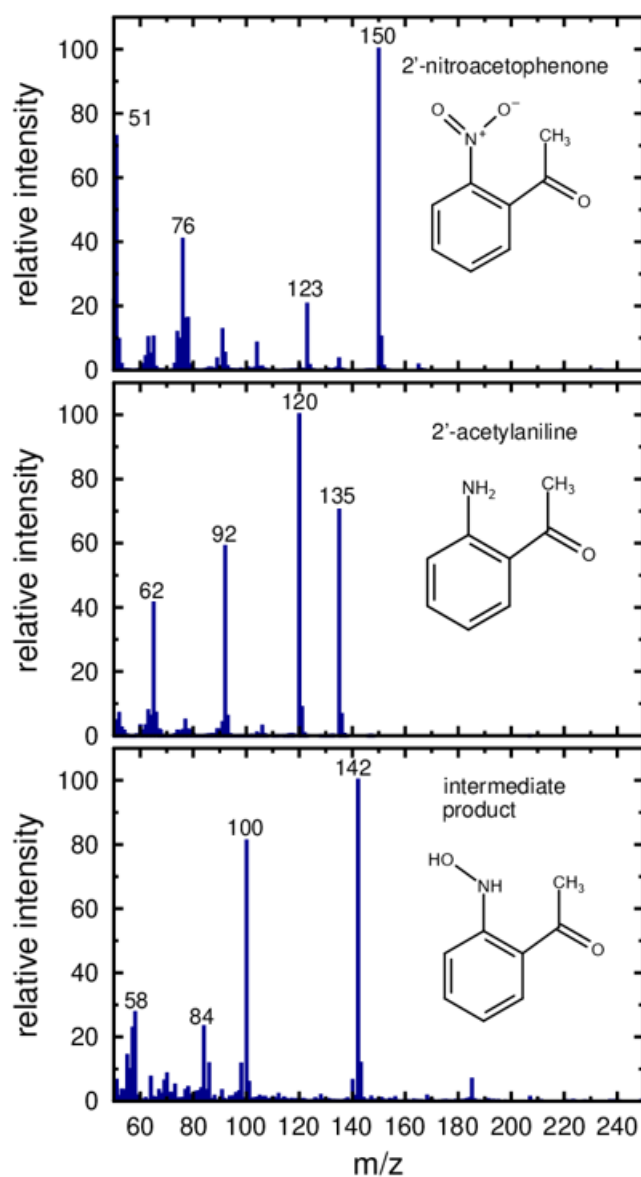


FIGURE 6.6 – Spectre de masse du 2'-nitroacetophenone, 2'-acetylaniline et du produit intermédiaire.

permet de décrire les composés nitroaromatiques étudiés ici. Le second niveau inclut des groupes qui permettent de différencier les isomères. Il existe un autre niveau, non utilisé dans cette étude, qui est destiné aux composés plus complexes, tels que les composés polyaromatiques.

La contribution de chaque groupe est présentée dans le tableau 6.4. Ces contributions sont utilisées conformément à l'équation 6.10. L'énergie libre de formation de Gibbs

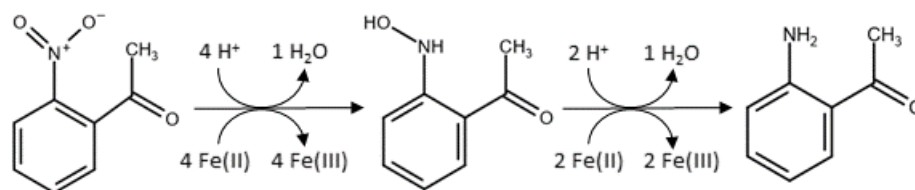


FIGURE 6.7 – Mécanisme réactionnel de la réduction du 2'-nitroacetophenone en 2'-acetylaniline

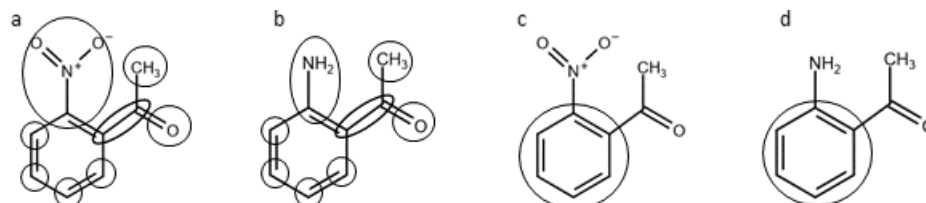


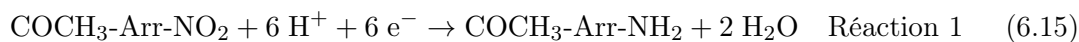
FIGURE 6.8 – Décomposition en groupe fonctionnel de premier ordre (a et b) et de second ordre (c et d) du 2'-nitroacetophenone (a et c) et du 2'-acetylaniline (b et d).

calculée est présentée dans le tableau 6.5.

TABLE 6.4 – Contribution des groupes pour les composés nitroaromatiques étudiés.

Groupes	Nombre	Contribution	Nombre	Contribution
	de groupes	(kJ mol ⁻¹)	de groupes	(kJ mol ⁻¹)
	2'-nitroacétophénone		2'-acétylaniline	
aCH	4	26.732	4	26.732
CH ₃	1	2.878	1	2.878
aC-CO	1	-91.812	1	-91.812
aC-NO ₂	1	57.352	0	0
aC-NH ₂	0	0	1	66.47
AROMRINGS1s2	1	1.577	1	1.577

Le log K de la réaction de réduction du 2-NAP (équation 6.15) a été calculé à partir de la relation entre l'énergie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et log k (équation 6.16).



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (6.16)$$

La valeur calculée $\Delta_r G^\circ = -473048 \text{ J mol}^{-1}$ correspond à un potentiel standard E_h° de 0.8 V selon l'équation 6.16. Les valeurs de potentiel redox calculées avec PHREEQC

TABLE 6.5 – Énergies libres standard de formation estimées pour les différentes espèces.

Composés	$\Delta_f G^\circ$ (J/mol)	Source
2-COCH ₃ -NB (2-NAP)	41 956	Contributions de groupes (Marrero et Gani, 2001)
2-COCH ₃ -AN (2-AA)	51 074	Contributions de groupes (Marrero et Gani, 2001)
H ⁺	0	Convention
e ⁻	0	Convention
H ₂ O	-237 129	Stumm et coauteurs (1996)

sont obtenues via les équations 6.17 et 6.18, en fonction des concentrations mesurées des composés nitroaromatiques. Les conditions expérimentales (pH, température, force ionique) sont également prises en compte dans PHREEQC.

$$E_h^\circ = \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} k \quad (6.17)$$

$$E_h = E_h^\circ + \frac{2.3RT}{6F} \log_{10} \left(\frac{(2\text{NAP})(\text{H}^+)^6}{(2\text{AN})} \right) \quad (6.18)$$

6.3.4 Un équilibre thermodynamique ?

Les expériences ont été arrêtées lorsque les concentrations mesurées du réactif et des produits ont atteint un état stationnaire. La quantité de composés organiques est alors d'environ 5.0×10^{-6} mol de 2-NAP et 3.0×10^{-6} mol de 2-AN pour les expériences 1 à 3. Pour l'expérience 4, la quantité à l'état stationnaire est d'environ 3.0×10^{-6} mol pour le 2-NAP et 8.0×10^{-6} mol pour le 2-AN. Selon le calcul précédemment décrit avec PHREEQC, la valeur de potentiel redox correspondante est égale à -28.9 mV (figure 6.9). Le même résultat pour toutes les expériences est cohérent avec le niveau de réduction similaire des différentes nontronites réduites (tableau 5.2).

Conformément à notre hypothèse précédente, qui stipule que le potentiel redox calculé à l'état stationnaire est représentatif de l'ensemble du système, et donc du potentiel redox à l'intérieur des minéraux argileux, nous pouvons le corréler à l'évolution des rapports $\equiv \text{Fe}^{\text{III}} / \equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ calculés à partir des mesures XPS et du bilan de masse des électrons (figure 6.10).

En prenant en compte la plus faible teneur en fer de nos échantillons de nontronites, (17.3 % contre 21.2 %), nous obtenons un bon accord entre nos résultats et ceux de Gorski et coauteurs (2012a), comme dans le cas du chrome. Cet accord est un argument en faveur d'un contrôle thermodynamique de la réaction, le système évoluant vers un état d'équilibre entre le couple $\equiv \text{Fe}^{\text{III}} / \equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ et les couples redox des composés nitroaromatiques.

Dans les expériences réalisées avec du chrome en tant qu'espèces sondes, l'addition séquentielle de Cr(VI) induit une diminution rapide de la concentration suivie d'un ra-

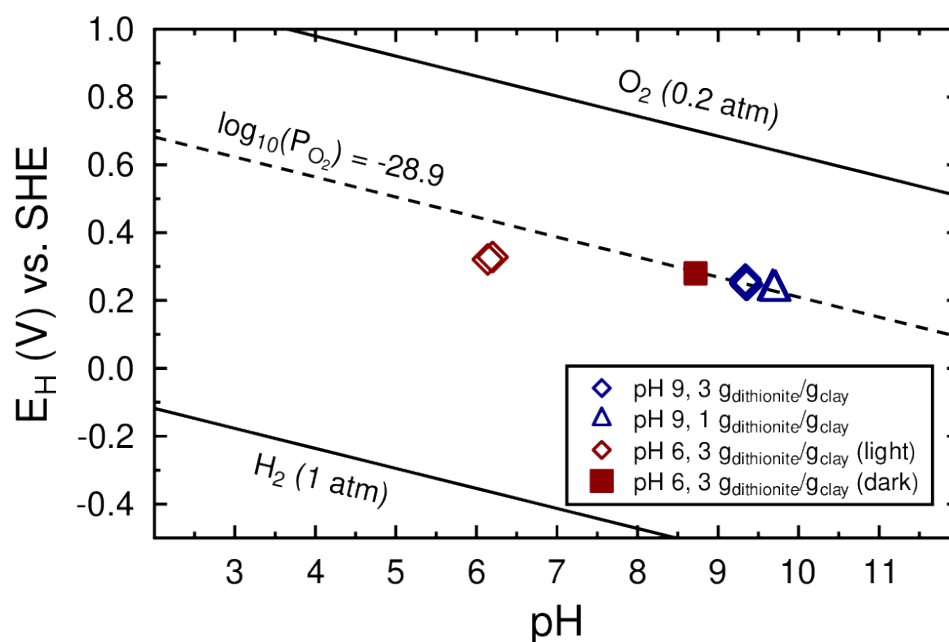


FIGURE 6.9 – Valeurs estimées de potentiel redox des systèmes étudiés placés dans un diagramme de Pourbaix.

lentissement et d'un plateau. Ici, nous observons aussi une cinétique à deux vitesses : (i) dans un premier temps, une cinétique rapide, (bien que plus lente qu'avec le chrome), la concentration de la forme oxydée de l'espèce sonde chute rapidement en moins d'une journée. Pour l'expérience 1, nous observons une diminution de 0.36 mol pour la première journée. (ii) Ensuite, la concentration continue à diminuer mais avec une cinétique plus lente. Toujours pour l'expérience 1, entre le jour 2 et le jour 6, la quantité de 2-NAP chute de 1 μ mol. (iii) Enfin, un plateau est atteint entre 5 et 6 jours après le début de l'expérience.

Les résultats similaires entre les deux systèmes (Cr(VI) et nitroaromatiques), sur les valeurs de potentiel redox d'une part, et sur le comportement cinétique d'autre part, montrent que, quel que soit le type d'oxydant (inorganique ou organique), la réactivité du fer structural dans la nontronite est similaire. Les valeurs de potentiel redox calculées proches les unes des autres pour des conditions de réduction similaire pousse à penser que l'état stationnaire observé est dû à un effet thermodynamique plus qu'à un effet cinétique ou à une question d'accessibilité.

6.4 Implications environnementales

La méthode développée dans une étude précédente, qui utilisait le chrome comme espèce sonde pour estimer le potentiel redox (actuellement en cours de soumission), a été appliquée ici en utilisant des contaminants organiques comme espèces sonde. La

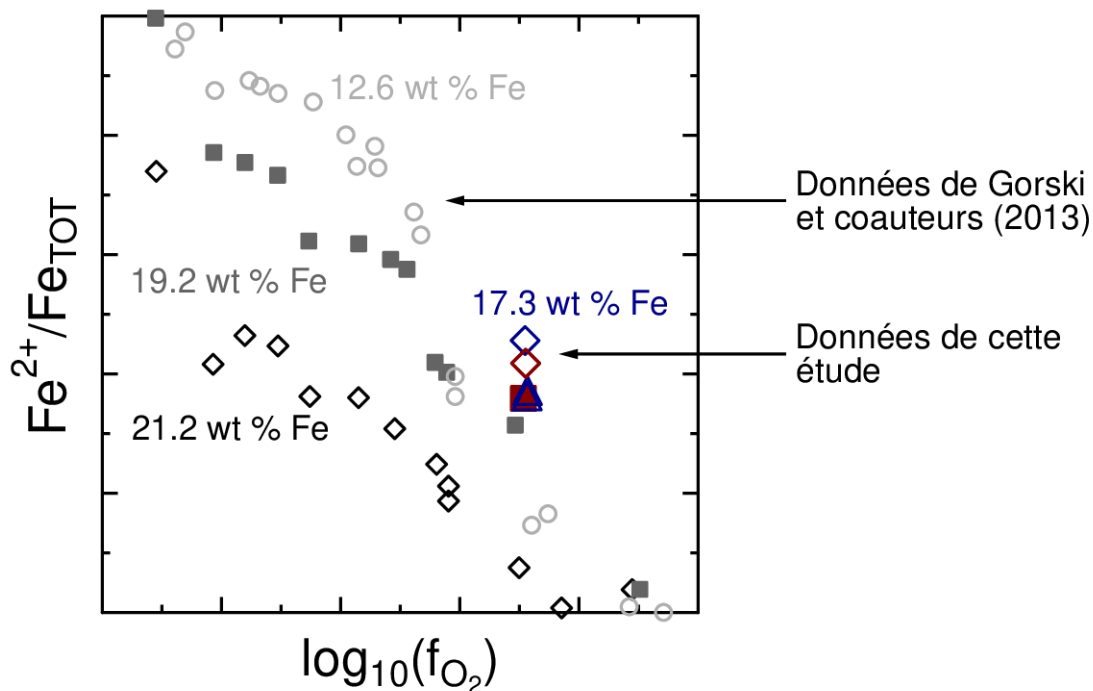


FIGURE 6.10 – Comparaison entre les valeurs de $\equiv \text{Fe}^{\text{III}} / \equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ en fonction du potentiel estimé à partir des activités des espèces en solution (symboles bleus et rouges, cette étude) et des potentiels appliqués dans les travaux de Gorski et coauteurs (2013) dans le sens de l'oxydation (gris et noirs).

cohérence entre le potentiel calculé et les rapports structuraux $\equiv \text{Fe}^{3+} / \equiv \text{Fe}^{2+}$ confirme la validité de la méthode développée dans l'étude précédente et nous permet d'affirmer qu'elle est également applicable aux composés organiques. Cela justifie l'utilisation du rapport $\equiv \text{Fe}^{3+} / \equiv \text{Fe}^{2+}$, de la teneur en Fe_{TOT} et de la valeur de E_H pour quantifier la dégradation des contaminants organiques dans l'environnement.

7 Conclusion et perspectives

7.1 Résultats obtenus

L'objectif de cette thèse a été de développer une méthode expérimentale pour accéder aux potentiels redox des minéraux argileux ferrifères, tout en obtenant des informations sur l'atteinte, ou non de l'équilibre redox. Cette méthode est adaptée des travaux de Ma et coauteurs (2020) et consiste en l'utilisation d'espèces en solution, inorganiques et organiques, sensibles aux redox, aux propriétés connues, et capables d'échanger des électrons avec la phase solide. En caractérisant les cinétiques des réactions en phase aqueuse et en phase solide, il devient possible de caractériser des états stationnaires et de discuter de leur représentativité d'états d'équilibre. Cette méthode n'est pas l'unique manière d'accéder à ces données. Dans leurs travaux, Gorski et coauteurs (Gorski et coauteurs, 2011, 2012a,b, 2013; Pothanamkandathil et coauteurs, 2024; Sander et coauteurs, 2015) ont déjà développé une méthode électrochimique utilisant des médiateurs en solution, mettant en évidence la multiplicité et la complexité des processus chimiques et minéralogiques caractérisant la réactivité du fer structural.

Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur les nontronites N_{Au}-1, qui présentent l'avantage d'être bien caractérisées et riches en fer. Les deux contaminants utilisés, un composé nitroaromatique (organique) et le chrome (inorganique), ont tous les deux tenu le rôle d'oxydant dans leurs réactions avec le fer structural des nontronites qui tenait le rôle du réducteur. Les expériences réalisées, que ce soit avec des composés organiques nitroaromatiques ou avec le chrome hexavalent, ont conduit à un même constat : les systèmes atteignent un état stationnaire caractérisé par des concentrations d'espèces oxydées et réduites cohérentes avec des potentiels redox (E_h) similaires, dès lors que les minéraux argileux présentent un même niveau de réduction. Cette convergence des potentiels redox entre systèmes différents suggère que l'arrêt des réactions de transfert d'électrons impliquant le fer(II) structural des minéraux argileux sont gouvernées, à l'échelle de nos expériences, par un contrôle thermodynamique, et non par des limitations cinétiques ou des effets d'accessibilité du fer réducteur. De plus, les cinétiques à deux vitesses observées dans les expériences, que l'on explique par la présence de deux types de sites réactifs au sein du minéral, peuvent être justifiées par la présence de sites tri-octaédriques apparus au cours de la forte réduction (Manceau et coauteurs, 2000a; Neumann et coauteurs, 2011).

Ce résultat est renforcé par la bonne correspondance entre les potentiels calculés et ceux rapportés dans la littérature, notamment dans les travaux de Gorski et coauteurs,

qui décrivent le comportement électrochimique des smectites réduites à l'aide de médiateurs d'électrons. Les valeurs de E_h mesurées dans nos expériences, qu'il s'agisse de la réduction du Cr(VI) ou de celle des composés organiques, se placent dans la même gamme que celles attendues pour des nontronites présentant un rapport Fe(II)/Fe_{TOT} donné, indépendamment du système réductible utilisé. Ces résultats renforcent l'hypothèse selon laquelle l'état stationnaire atteint dans nos systèmes expérimentaux correspond à un véritable équilibre redox, plutôt qu'à une simple interruption cinétique des réactions. L'utilisation d'indicateurs supplémentaires (par exemple la fugacité de l'oxygène, indépendante du pH) permet de confirmer visuellement cette interprétation et de dépasser les effets liés aux fluctuations de conditions expérimentales.

Afin de tester la robustesse de cette hypothèse thermodynamique, il conviendrait d'étendre l'étude à d'autres couples redox impliquant des espèces métalliques ou organiques variées, et d'évaluer si la convergence des potentiels redox persiste, quelle que soit la nature de l'accepteur d'électrons et les conditions physico-chimiques du système.

7.2 Travaux récents

Des études récentes (parues en 2025) portent également sur le sujet des interactions entre des nontronites réduites et des contaminants organiques (Liu et coauteurs, 2025a) et inorganiques (Park et coauteurs, 2025; Liu et coauteurs, 2025b).

Dans leurs travaux, Liu et coauteurs (2025a) étudient les interactions entre des nontronites NAu-2 réduites, des micro-organismes et des hydrocarbures pétroliers. Plus précisément, la transformation abiotique des hydrocarbures pétroliers par des espèces réactives de l'oxygène, générées lors de l'oxygénation d'une nontronite réduite. Les hydrocarbures sont oxydés en composés partiellement oxygénés par des radicaux hydroxyles. Dans un second temps, ces composés sont utilisés par des micro-organismes et favorisent la bio-réduction du Fe(III) structural des nontronites. En ce qui concerne les interactions entre des nontronites réduites et des contaminants inorganiques, les deux études citées utilisent l'arsenic. Liu et coauteurs (2025b) montrent que la présence de médiateurs en solution, en facilitant le transfert d'électrons vers la nontronite, accroît fortement la libération d'As(V) et d'As(III) par répulsion électrostatique et déshydroxylation, soulignant le rôle du potentiel redox des minéraux argileux dans la mobilité de l'arsenic. Une corrélation négative très forte est observée entre le potentiel redox des médiateurs en solution et les vitesses de libération de l'arsenic, soulignant le contrôle thermodynamique du processus. Park et coauteurs (2025) montrent quant à eux que l'adsorption de Fe(II) à la surface des minéraux argileux et la réoxydation du Fe structural favorisent l'oxydation de l'As, mettant en évidence le potentiel des minéraux argileux réduits comme agents d'immobilisation.

Ces trois études récentes mettent en évidence l'intérêt croissant pour les interactions entre les minéraux argileux ferrugineux et les polluants environnementaux. Elles montrent, une fois de plus, que l'état redox du fer dans la structure des argiles joue un rôle clé dans la transformation et la mobilité de composés comme l'arsenic ou les hydrocarbures, que ce soit par des mécanismes abiotiques (oxydation partielle, radicaux

hydroxyles) ou par des processus biologiques (réduction microbienne). La composition minérale, les modifications redox et la présence de médiateurs en solution influencent directement la biodisponibilité et la réactivité de ces polluants. Le fait que ces recherches, toutes publiées en 2025, abordent des aspects complémentaires — de la mobilisation de l'arsenic à l'oxydation des hydrocarbures, en passant par le rôle des transporteurs d'électrons et le potentiel redox du fer structural — témoigne de l'essor rapide de ce domaine. Il s'inscrit pleinement dans les enjeux environnementaux actuels, tels que la contamination des sols et des eaux par les métalloïdes ou les hydrocarbures, et la quête de solutions durables pour leur stabilisation ou leur transformation.

À l'avenir, exploiter les minéraux argileux comme indicateurs ou régulateurs de l'état redox, tout en étudiant les interactions abiotiques et biotiques, ouvre des perspectives prometteuses pour mieux comprendre la mobilité des polluants et développer des stratégies innovantes de gestion des sols et des eaux contaminés. L'évaluation du potentiel redox du fer structural dans les argiles se révèle ainsi être un champ de recherche à la fois fondamental et appliqué, avec des implications importantes pour l'environnement.

7.3 Perspectives

Comme dit précédemment, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur l'étude des réactions de réduction de contaminant par des nontronites N_{Au}-1 fortement réduites à la dithionite. Les spécificités de ces expériences nous donnent comme perspective d'en diversifier les différentes composantes, que ce soit le type de minéraux argileux, le niveau de réduction du minéral, le contaminant utilisé ou encore le sens de la réaction.

Tout d'abord, en ce qui concerne les minéraux argileux, la nontronite N_{Au}-1 est caractérisée par sa forte teneur en fer structural contenu dans sa couche octaédrique (dioctaédrique). La méthode développée dans cette thèse peut être appliquée à d'autres minéraux tels que des beidellites, qui contiennent une plus forte proportion d'Al au sein de leurs couches octaédriques, ou les Montmorillonites, qui contiennent une plus forte proportion de Mg au sein de leurs couches octaédriques. D'autres nontronites peuvent également être utilisées, telles que la N_{Au}-2 qui a une plus forte proportion de fer tétraédrique que la N_{Au}-1. Les propriétés redox de ces minéraux sont étudiées dans des travaux déjà évoqués dans cette thèse, tels que ceux de Gorski et coauteurs (2013), Jaisi et coauteurs (2005) ou encore ceux de Neumann et coauteurs (2011). D'autres phases solides que les minéraux argileux peuvent également être étudiées avec cette méthode pour leur capacité à échanger des électrons avec des espèces en solution sans que des phénomènes de précipitations / dissolution ne rentrent en jeu, notamment les substances humiques (Klöpfer et coauteurs, 2014; Davranche et coauteurs, 2020) évoquées dans l'introduction.

Diversifier les niveaux de réduction d'origine, avant réaction avec les espèces sonde, nous permettrait d'explorer l'influence des changements structuraux sur le potentiel redox estimé. Les travaux de Pothanamkandathil et coauteurs (2024) ont montré qu'un temps de mise à l'équilibre laissé plus long permettait de réduire l'hystérèse observée entre les deux sens de réaction. Leur modèle incorporant la cinétique de transfert inter-

faciale d'électrons et la redistribution de la charge à l'intérieur de la particule permettait de prédire l'ensemble des données redox obtenues avec des méthodes électrochimiques utilisant des médiateurs d'électrons en fonction du temps. Cette hystérèse était déjà très atténuée quand les cycles redox ont été effectués sur une montmorillonite plus pauvre en fer (Gorski et coauteurs, 2013), une autre possibilité pour réduire cette hystérèse pourrait être de partir du niveau de réduction plus bas que celui habituellement utilisé comme niveau de départ.

Les mécanismes de réduction sont différents d'un minéral argileux selon que la réduction est effectuée par un agent réducteur fort, tel que la dithionite, ou des micro-organismes. Lors d'une réduction à la dithionite, le transfert d'électrons se fait à travers les surfaces basales et progresse de façon homogène dans la structure. Lors d'une réduction par des micro-organismes, la réduction du fer structural s'opère depuis les sites des surfaces latérales du minéral et progresse en dessinant un front de réduction. Ce processus plus "doux" atteint des niveaux de réduction plus bas que ceux atteints à la dithionite (Jaisi et coauteurs, 2005). Ces différences peuvent supposer que la valeur de potentiel obtenue selon le processus de réduction n'est pas forcément équivalente.

Il est également possible d'utiliser des espèces sondes qui tiendraient le rôle de réducteur vis-à-vis du fer structural d'un minéral argileux non réduit. Par exemple, le Fe(II) aqueux est une espèce inorganique capable de réduire le fer structural des minéraux argileux (Schaefer et coauteurs, 2011). Pour les composés organiques, les travaux de Arroyo Jacqueline et coauteurs (2005) ont montré que le 1-naphtol, un composé aromatique bicyclique, était également capable de réduire le Fe(III) structural des minéraux argileux.

Enfin, intégrer ces résultats dans un contexte de calcul de transport réactif semblable à PHREEQC serait une manière de les exploiter pour rendre ces travaux utilisables pour l'étude des systèmes naturels dans différents contextes tels que la dépollution des sols ou des systèmes naturels soumis à des oscillations redox.

8 Annexes

8.1 Code de calcul méthode de contribution de groupe

La valeur de chaque groupe est rentré de la manière suivante, les "-", ">" et "<" représente les liaisons chimique :

(comment : Molecular substructures involving saturated carbons)

GI1 = 2.878 (comment -CH3)

GI2 = 8.064 (comment >CH2)

GI3 = 8.254 (comment >CH-)

GI4 = 16.413 (comment >C<)

GI5 = 26.732 (comment =CH- participating in one ring)

GI8 = 20.379 (comment =C< participating in two fused rings)

L'équation, issus de Marrero et Gani (2001) et inséré dans le code comme suit :

def calcul_Mav() :

```
result = round((((GI1 * nGI1) + (GI2 * nGI2) + (GI3 * nGI3) + (GI4 * nGI4) + (GI5 *
nGI5) + (GI6 * nGI6) + (GI7 * nGI7) + (GI8 * nGI8) + (GI9 * nGI9) + (GII1 * nGII1)
+ (GII2 * nGII2) + (GII3 * nGII3) + (GII4 * nGII4) + (GII5 * nGII5) + (GII6 * nGII6) +
(GII7 * nGII7) + (GII8 * nGII8) + (GII9 * nGII9) + (GII10 * nGII10) + (GII11 * nGII11)
+ (GII12 * nGII12) + (GII13 * nGII13) + (GIII1 * nGIII1) + (GIII2 * nGIII2) + (GIII3
* nGIII3) + (GIII4 * nGIII4) + (GIII5 * nGIII5) + (GIII6 * nGIII6) + (GIII7 * nGIII7) +
(GIII8 * nGIII8) + (GIII9 * nGIII9) + (GIII10 * nGIII10) + (GIV1 * nGIV1) + (GIV2 *
nGIV2) + (GIV3 * nGIV3) + (GIV4 * nGIV4) + (GIV5 * nGIV5) + (GIV6 * nGIV6) +
(GIV7 * nGIV7) + (GIV8 * nGIV8) + (GIV9 * nGIV9) + (GIV10 * nGIV10) + (GIV11
* nGIV11) + (GIV12 * nGIV12) + (GIV13 * nGIV13) + (GIV14 * nGIV14) + (GIV15 *
nGIV15) + (GIV16 * nGIV16) + (GIV17 * nGIV17) + (GIV18 * nGIV18) + (GV1 * nGV1)
+ (GV2 * nGV2) + (GV3 * nGV3) + (GV4 * nGV4) + (GV5 * nGV5) + (GV6 * nGV6)
+ (GVI1 * nGVI1) + (GVI2 * nGVI2) + (GVI3 * nGVI3) + (GVI4 * nGVI4) + (GVI5 *
nGVI5) + (GVI6 * nGVI6) + (GVI7 * nGVI7) + (GVI8 * nGVI8) + (GVII1 * nGVII1) +
(GVII2 * nGVII2) + (GVII3 * nGVII3) + (GVII4 * nGVII4) + (GVII5 * nGVII5) + (GVII6 *
nGVII6) + (GVII7 * nGVII7) + (GVII8 * nGVII8) + (GVII9 * nGVII9) + (HETERORINGS *
nHETERORINGS) + (THREEMEMBERRINGS * nTHREEMEMBERRINGS) + (HC * nHC)
+ (AMIDE * nAMIDE) + (THIOESTER * nTHIOESTER) + (VICINAL_CI * nVICINAL_CI)
+ (OCCCconj * nOCCCconj) + (OCCOconj * nOCCOconj) + (OCCNconj * nOCCNconj)
+ (CCCNconj * nCCCNconj) + (CCCCconj * nCCCCconj)) - 34.967, 2)
return result
```

Les différents groupes sont ensuite listés dans un fichier texte :

```
with open("G_Mav_utiC.txt", "r+") as file :  
    groups = list()  
    numberGroups = list()  
  
    for line in file :  
        if "#" in line :  
            continue  
        data = line.split()  
        groups.append(data[0])  
        numberGroups.append(data[1])  
  
    if groups.count('-CH3') == 1 :  
        nGl1 = int(numberGroups[groups.index('-CH3')])  
    else :  
        nGl1 = 0
```

Un fichier de sortie est ensuite créé pour montrer le résultat calculé :

```
with open("G_Mav_resC.txt", "w+") as file :  
    file.write("Enthalpie libre de formation calculée : ")  
    file.write(str(calcul_Mav()))  
    file.write(" kJ/mol")  
    file.close()  
  
print(groups)  
print(numberGroups)  
print(calcul_Mav())
```

8.2 Caractérisation de la nontronite NAu-1

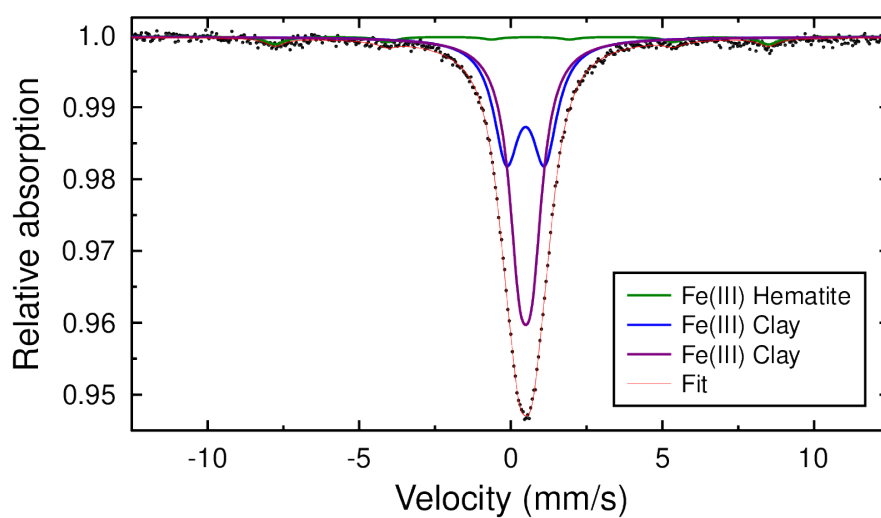


FIGURE 8.1 – Spectre Mössbauer du ^{57}Fe d'une nontronite NAu-1 à 77 K.

8.3 Expériences en synchrotron

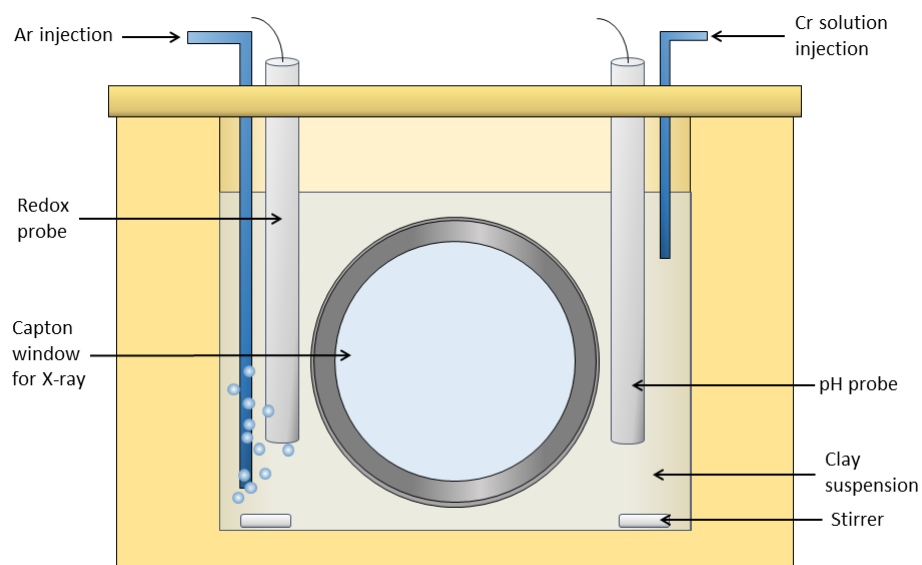


FIGURE 8.2 – Représentation schématique du réacteur utilisé pour les expériences en synchrotron.

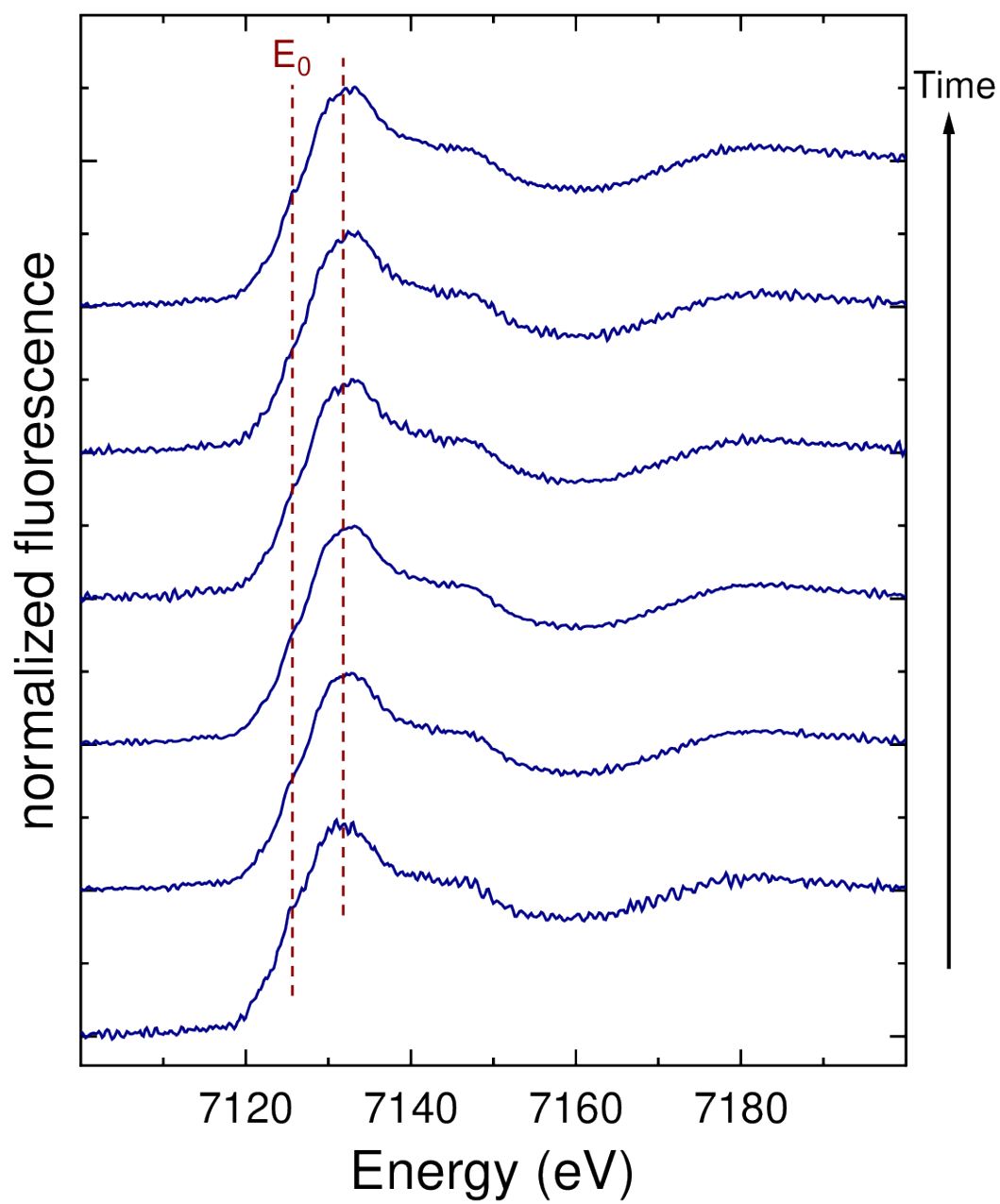


FIGURE 8.3 – Spectre XANES au seuil du fer de l’expérience 1 du début (bas) à la fin (haut) de l’expérience 1.

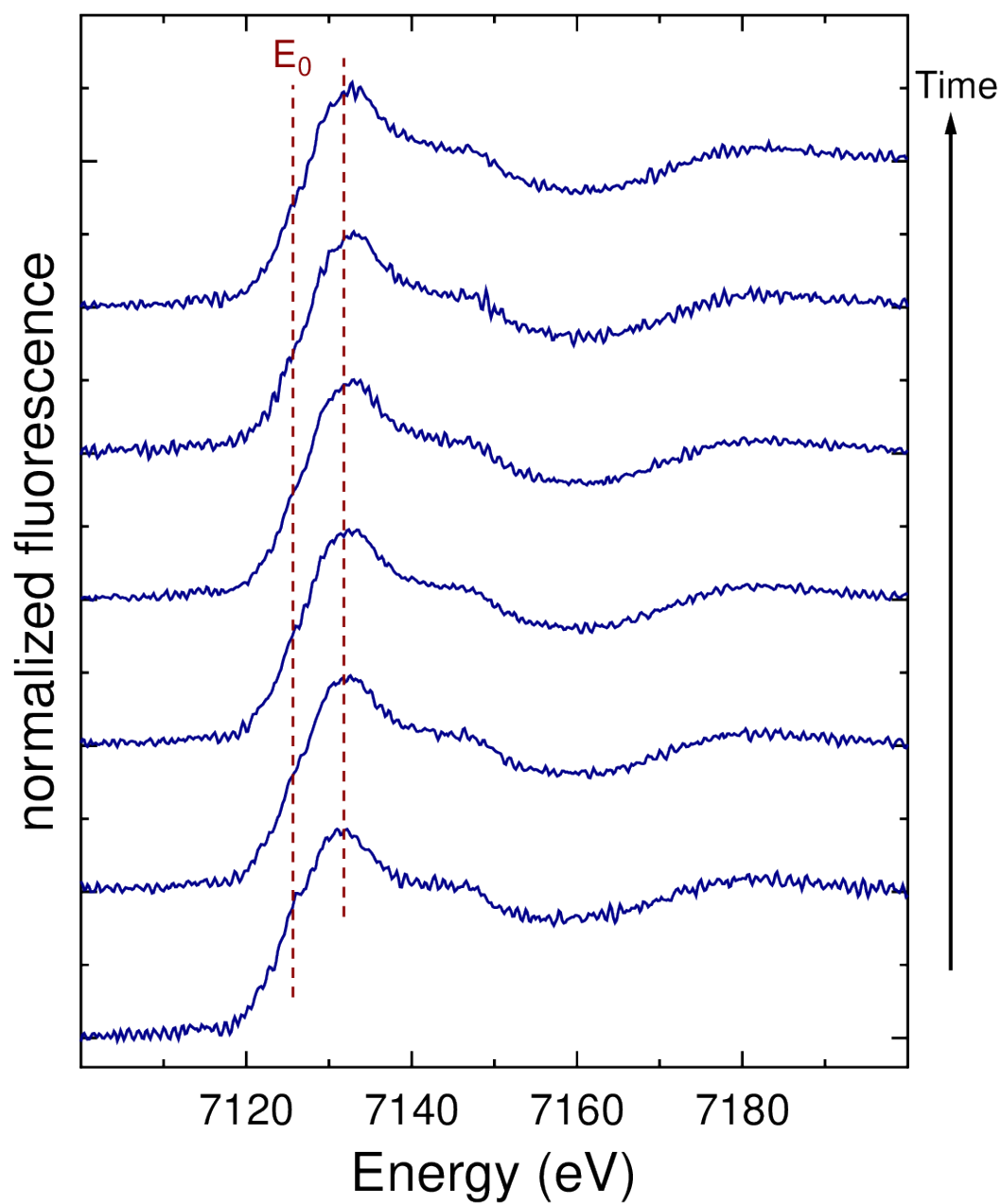


FIGURE 8.4 – Spectre XANES au seuil du fer de l'expérience 1 du début (bas) à la fin (haut) de l'expérience 2.

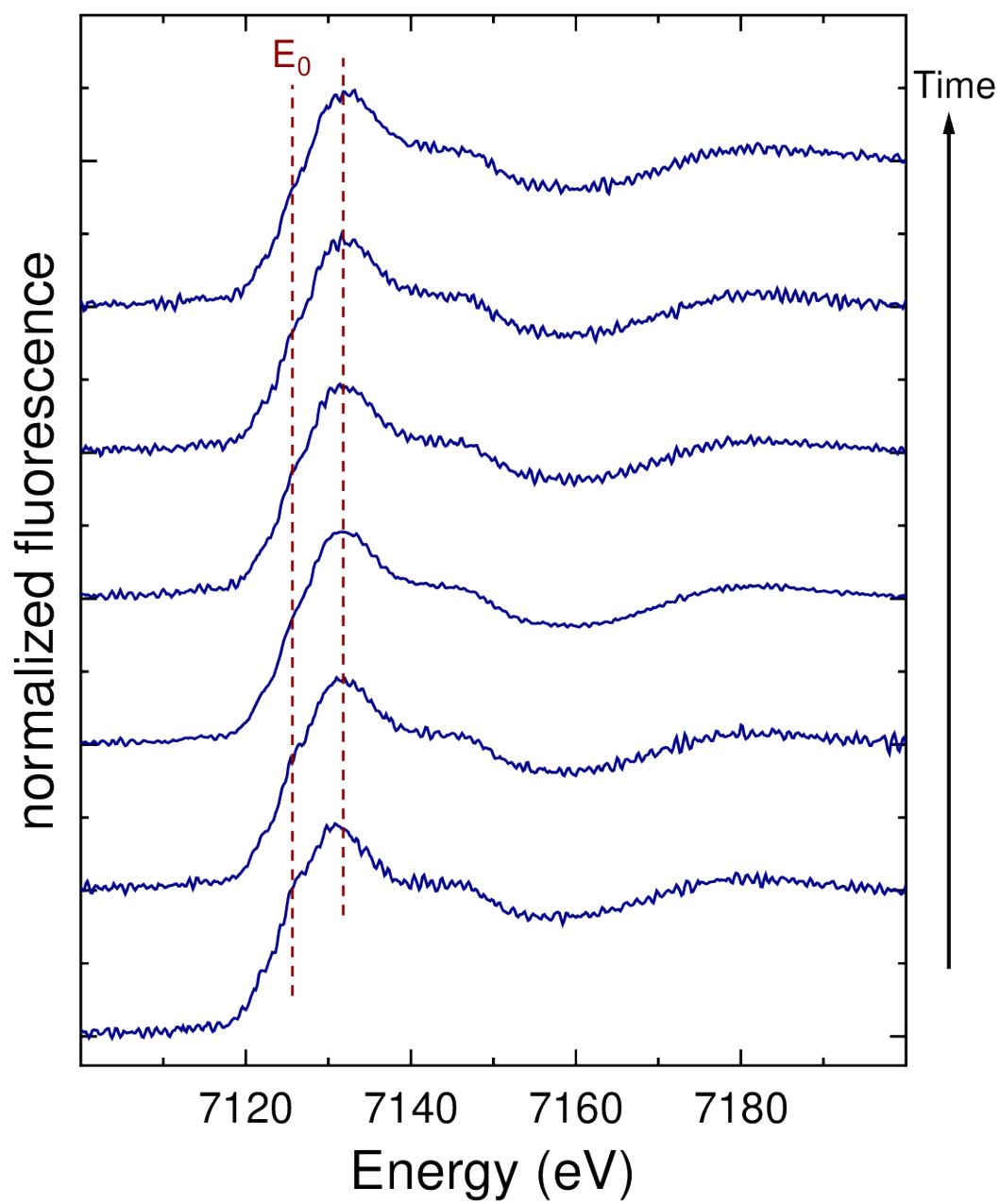


FIGURE 8.5 – Spectre XANES au seuil du fer de l'expérience 1 du début (bas) à la fin (haut) de l'expérience 3.

Exemple d'un calcul du potentiel redox des expériences en synchrotron à partir de la spéciation du chrome en solution. La "SOLUTION 1" correspond à la composition initiale de la suspension, la "SOLUTION 2" correspond au troisième ajout de chrome dans la suspension (apparition de Cr(III) en solution).

DATABASE ThermodemV1.10_15Dec2020.dat

PHASES

Fix_pH

H+ = H+

log_k 0

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Hepes HepesH 1 Hepes 999

SOLUTION_SPECIES

HepesH = HepesH

log_k 0

HepesH = Hepes- + H+

log_k -7.55

SOLUTION 1

pH 7.919

Na 100

Cl 100 charge

Hepes 0.5

END

SOLUTION 2

-redox Cr(3)/Cr(6)

pH 9.525

Na 100

Cl 100 charge

Cr(6) 0.04953

Cr(3) 0.41

Hepes 0.5

END

8.4 Déconvolution des spectres d'absorption des expériences utilisant des composés nitroaromatiques

Les spectres des réactifs (2'-nitroacétophénone, 2NAP, figure 8.6) et des produits issus de la réduction (2'-acétylaniline, 2AA, figure 8.7), enregistrés lors de la préparation des étalons, servent de spectres de déconvolution. Le 2NAP présente un maximum d'absorbance à 270 nm, tandis que le 2AA atteint son maximum à 355 nm. Pour chaque espèce, sept étalons sont réalisés ; le quatrième est choisi comme référence et sert à recalculer les concentrations des autres spectres, en multipliant leurs valeurs d'absorbance par rapport à celui-ci.

Le spectre de l'aliquote numéro 2 de l'expérience 3 est celui qui présente la plus forte concentration en composé intermédiaire. Il est donc sélectionné pour en extraire un spectre spécifique, obtenu par soustraction des contributions des spectres du 2NAP et du 2AA au spectre mesuré (figure 8.8).

Les trois spectres — les deux spectres étalons et le spectre extrait du produit intermédiaire — sont ensuite utilisés pour la déconvolution des spectres mesurés des autres aliquotes des expériences concernées (figure 8.9).

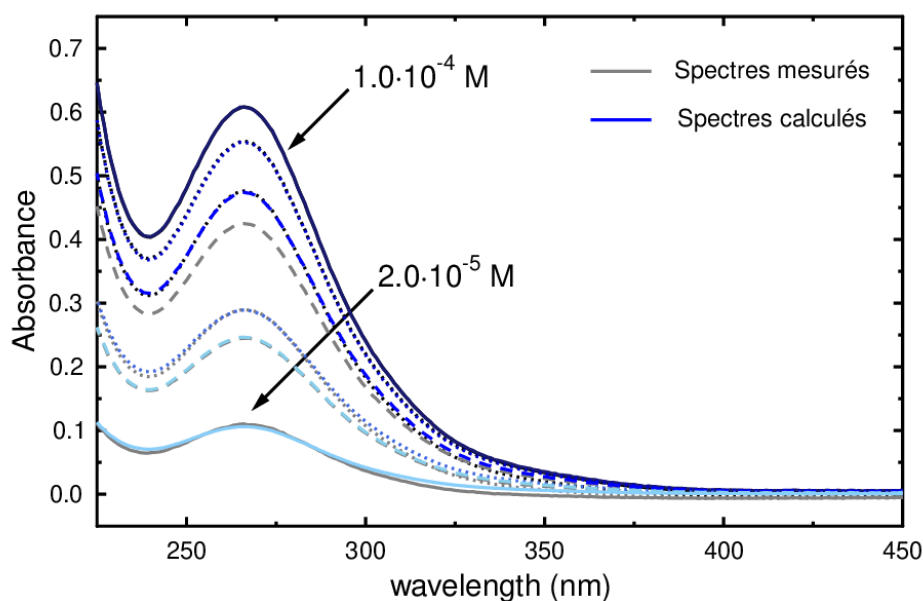


FIGURE 8.6 – Spectres d'absorption mesuré des étalons de 2'-nitroacétophénone (gris) et spectre calculés par multiplication du spectre de l'échantillon numéro 4 (bleu)

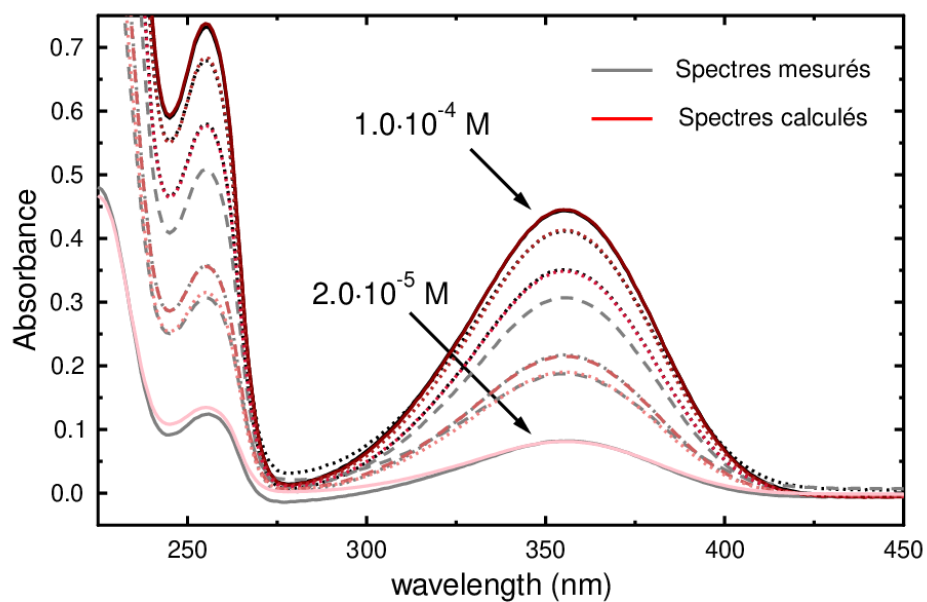


FIGURE 8.7 – Spectres d’absorption mesuré des étalons de 2'-acetylaniline (gris) et spectre calculés par multiplication du spectre de l'échantillon numéro 4 (rouge)

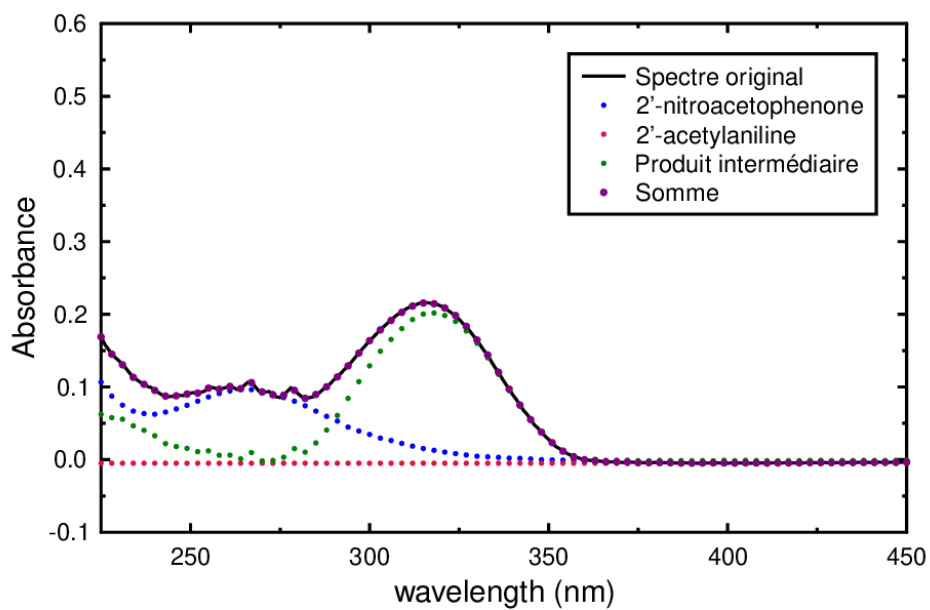


FIGURE 8.8 – Extractions du spectre du produit intermédiaire de réaction (vert) à partir du spectre de l’aliquote numéro 2 de l’expérience 3 (noir) qui présente le plus haut pic d’absorbance pour cette espèce.

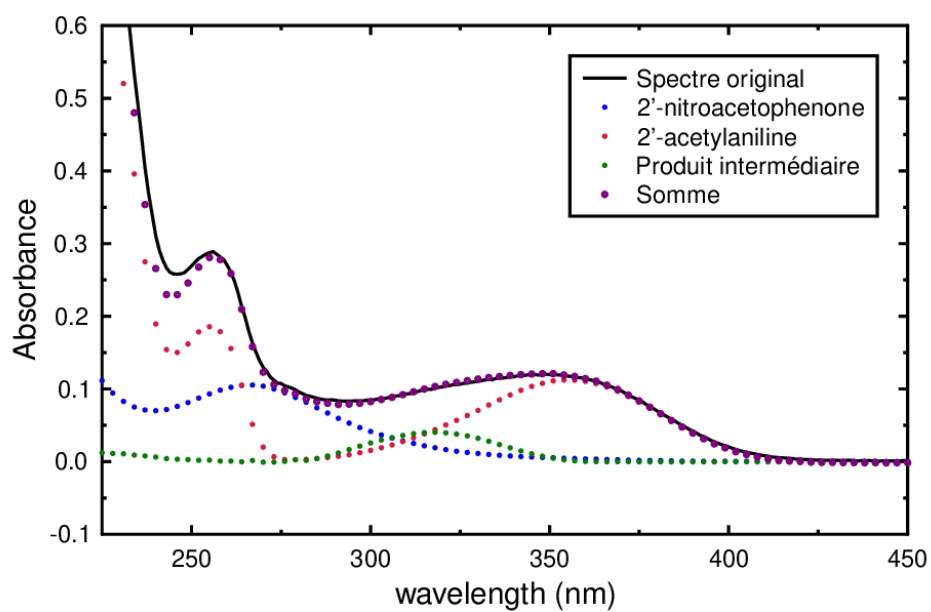


FIGURE 8.9 – Déconvolution de l’aliquot numéro 4 de l’expérience 4 à partir des spectres des étalons numéro 4 du 2NAP et du 2AA ainsi que du spectre extrait du composé intermédiaire.

Bibliographie

- Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), 2005. Dossier 2005 argile : Système de stockage géologique profond pour les déchets radioactifs HA et MA-VL – rapport de synthèse. Tech. rep.
- Alexandrov, V., Rosso, K. M., 2015. Ab initio modeling of Fe (II) adsorption and interfacial electron transfer at goethite (α -FeOOH) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 14518–14531.
- Altmann, S., 2008. ‘geo’chemical research : a key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology* 102, 174–179.
- Amirbahman, A., Sigg, L., von Gunten, U., 1997. Reductive dissolution of Fe (III)(hydr) oxides by cysteine : kinetics and mechanism. *Journal of colloid and interface science* 194, 194–206.
- Appelo, C. A. J., Postma, D., 2004. *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Arroyo Jacqueline, L., Li, H., Teppen, B. J., Johnston, C. T., Boyd, S. A., 2005. Oxidation of 1-naphthol coupled to reduction of structural Fe^{3+} in smectite. *Clays and Clay Minerals* 53, 587–596.
- Baeyens, B., Bradbury, M. H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite part I : Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 199–222.
- Benson, S. W., Buss, J. H., 1958. Additivity rules for the estimation of molecular properties. thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Physics* 29, 546–572.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Handbook of clay science*. Newnes.
- Bildstein, O., Claret, F., Frugier, P., 2019. Rtm for waste repositories. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 85, 419–457.
- Bishop, M. E., Dong, H., Glasser, P., Briggs, B. R., Pentrak, M., Stucki, J. W., 2020. Microbially mediated iron redox cycling of subsurface sediments from hanford site, washington state, USA. *Chemical Geology* 546, 119643.
- Bishop, M. E., Dong, H., Glasser, P., Briggs, B. R., Pentrak, M., Stucki, J. W., Boyanov, M. I., Kemner, K. M., Kovarik, L., 2019. Reactivity of redox cycled Fe-bearing subsurface sediments towards hexavalent chromium reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 252, 88–106.

- Bishop, M. E., Dong, H., Kukkadapu, R. K., Liu, C., Edelmann, R. E., 2011. Bioreduction of Fe-bearing clay minerals and their reactivity toward pertechnetate (Tc-99). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5229–5246.
- Bishop, M. E., Glasser, P., Dong, H., Arey, B., Kovarik, L., 2014. Reduction and immobilization of hexavalent chromium by microbially reduced Fe-bearing clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 186–203.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E. C., 2012. Thermoddem : A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied geochemistry* 27, 2107–2116.
- Bodénan, F., Baranger, P., Piantone, P., Lassin, A., Azaroual, M., Gaucher, E., Braibant, G., 2004. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, massif central, france : hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. *Applied Geochemistry* 19, 1785–1800.
- Borah, D., Senapati, K., 2006. Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite. *Fuel* 85, 1929–1934.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. V., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., Campbell, K., 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental science & technology* 44, 15–23.
- Brigatti, M. F., Lugli, C., Cibin, G., Marcelli, A., Giuli, G., Paris, E., Mottana, A., Wu, Z., 2000. Reduction and sorption of chromium by Fe(II)-bearing phyllosilicates : chemical treatments and X-ray absorption spectroscopy (XAS) studies. *Clays and Clay Minerals* 48, 272–281.
- Briggs, M. A., Day-Lewis, F. D., Zarnetske, J. P., Harvey, J. W., 2015. A physical explanation for the development of redox microzones in hyporheic flow. *Geophysical Research Letters* 42, 4402–4410.
- Briois, V., La Fontaine, C., Belin, S., Barthe, L., Moreno, T., Pinty, V., Carcy, A., Girardot, R., Fonda, E., 2016. ROCK : the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL. In : *Journal of Physics : Conference Series*. Vol. 712. IOP Publishing, p. 012149.
- Buchholz, A., Laskov, C., Haderlein, S. B., 2011. Effects of zwitterionic buffers on sorption of ferrous iron at goethite and its oxidation by CCl₄. *Environmental science & technology* 45, 3355–3360.
- Buerge, I. J., Hug, S. J., 1997. Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). *Environmental science & technology* 31, 1426–1432.
- Cervini-Silva, J., Larson, R. A., Wu, J., Stucki, J. W., 2001. Transformation of chlorinated aliphatic compounds by ferruginous smectite. *Environmental science & technology* 35, 805–809.

- Cervini-Silva, J., Wu, J., Larson, R. A., Stucki, J. W., 2000a. Transformation of chloropirrin in the presence of iron-bearing clay minerals. *Environmental science & technology* 34, 915–917.
- Cervini-Silva, J., Wu, J., Stucki, J. W., Larson, R. A., 2000b. Adsorption kinetics of pentachloroethane by iron-bearing smectites. *Clays and Clay Minerals* 48, 132–138.
- Chakraborty, S., Favre, F., Banerjee, D., Scheinost, A. C., Mullet, M., Ehrhardt, J.-J., Brendle, J., Vidal, L., Charlet, L., 2010. U (VI) sorption and reduction by Fe (II) sorbed on montmorillonite. *Environmental Science & Technology* 44, 3779–3785.
- Charlet, L., Scheinost, A., Tournassat, C., Greneche, J.-M., Géhin, A., Fernández-Martí, A., Coudert, S., Tisserand, D., Brendle, J., et coauteurs, 2007. Electron transfer at the mineral/water interface : Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5731–5749.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., Zhao, J., 2009. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of hazardous materials* 165, 13–26.
- Davranche, M., Gélabert, A., Benedetti, M. F., 2020. Electron transfer drives metal cycling in the critical zone. *Elements : An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology* 16, 185–190.
- Dayan, A., Paine, A., 2001. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity : review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology* 20, 439–451.
- De Juan, A., Jaumot, J., Tauler, R., 2014. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. *Analytical Methods* 6, 4964–4976.
- Debure, M., Tournassat, C., Lerouge, C., Madé, B., Robinet, J.-C., Fernández, A. M., Grangeon, S., 2018. Retention of arsenic, chromium and boron on an outcropping clay-rich rock formation (the tégulines clay, eastern france). *Science of the total environment* 642, 216–229.
- Dixit, S., Hering, J. G., 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals : implications for arsenic mobility. *Environmental science & technology* 37, 4182–4189.
- Dong, H., Jaisi, D. P., Kim, J., Zhang, G., 2009. Microbe-clay mineral interactions. *American Mineralogist* 94, 1505–1519.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005a. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement : 1. literature review. *Journal of colloid and interface science* 289, 139–147.

- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005b. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement : 2. evidence from continuous potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 148–156.
- Duc, M., Thomas, F., Gaboriaud, F., 2006. Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface : a batch titration study of na-montmorillonites. *Journal of colloid and interface science* 300, 616–625.
- Elsner, M., Schwarzenbach, R. P., Haderlein, S. B., 2004. Reactivity of fe (II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. *Environmental science & technology* 38, 799–807.
- Entwistle, J., Latta, D. E., Scherer, M. M., Neumann, A., 2019. Abiotic degradation of chlorinated solvents by clay minerals and Fe (II) : Evidence for reactive mineral intermediates. *Environmental science & technology* 53, 14308–14318.
- Erdem, M., Özverdi, A., 2005. Lead adsorption from aqueous solution onto siderite. *Separation and Purification Technology* 42, 259–264.
- Erdem, M., Ozverdi, A., 2006. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto pyrite and synthetic iron sulphide. *Separation and purification technology* 51, 240–246.
- Ernstsen, V., 1996. Reduction of nitrate by Fe^{2+} in clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 44, 599–608.
- Ernstsen, V., Mørup, S., 1992. Nitrate reduction in clayey till by Fe(II) in clay minerals. *Hyperfine Interactions* 70, 1001–1004.
- Favre, F., Stucki, J. W., Boivin, P., 2006. Redox properties of structural Fe in ferruginous smectite. A discussion of the standard potential and its environmental implications. *Clays and Clay Minerals* 54, 466–472.
- Favre, F., Tessier, D., Abdelmoula, M., Génin, J.-M., Gates, W. P., Boivin, P., 2002. Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. *European Journal of Soil Science* 53, 175–183.
- Gao, P., Liu, X., Guo, Z., Tournassat, C., 2024. Influence of Fe(II), Fe(III), and Al(III) isomorphic substitutions on acid-base properties of edge surfaces of cis-vacant montmorillonite : Insights from first-principles molecular dynamics simulations and surface complexation modeling. *American Mineralogist* 109, 1162–1170.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., Bouchet, A., 2004. Andra underground research laboratory : interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the callovian–oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 29, 55–77.

- Géhin, A., Greneche, J.-M., Tournassat, C., Brendle, J., Rancourt, D. G., Charlet, L., 2007. Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 863–876.
- Giaquinta, D., Soderholm, L., Yuchs, S., Wasserman, S., 1997. The speciation of uranium in a smectite clay : evidence for catalysed uranyl reduction. *Radiochimica Acta* 76, 113–122.
- Gorski, C. A., Aeschbacher, M., Soltermann, D., Voegelin, A., Baeyens, B., Marques Fernandes, M., Hofstetter, T. B., Sander, M., 2012a. Redox properties of structural Fe in clay minerals. 1. Electrochemical quantification of electron-donating and-accepting capacities of smectites. *Environmental science & technology* 46, 9360–9368.
- Gorski, C. A., Klüpfel, L., Voegelin, A., Sander, M., Hofstetter, T. B., 2012b. Redox properties of structural Fe in clay minerals. 2. Electrochemical and spectroscopic characterization of electron transfer irreversibility in ferruginous smectite, SWa-1. *Environmental science & technology* 46, 9369–9377.
- Gorski, C. A., Klüpfel, L. E., Voegelin, A., Sander, M., Hofstetter, T. B., 2013. Redox properties of structural Fe in clay minerals : 3. Relationships between smectite redox and structural properties. *Environmental science & technology* 47, 13477–13485.
- Gorski, C. A., Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Hofstetter, T. B., Scherer, M. M., 2010. Redox behavior of magnetite : Implications for contaminant reduction. *Environmental science & technology* 44, 55–60.
- Gorski, C. A., Sander, M., Aeschbacher, M., Hofstetter, T. B., 2011. Assessing the redox properties of iron-bearing clay minerals using homogeneous electrocatalysis. *Applied Geochemistry* 26, S191–S193.
- Gorski, C. A., Scherer, M. M., 2009. Influence of magnetite stoichiometry on Fe(II) uptake and nitrobenzene reduction. *Environmental science & technology* 43, 3675–3680.
- Grundl, T., 1994. A review of the current understanding of redox capacity in natural, disequilibrium systems. *Chemosphere* 28, 613–626.
- Grygar, T., Marken, F., Schröder, U., Scholz, F., 2002. Electrochemical analysis of solids. a review. *Collection of Czechoslovak chemical communications* 67, 163–208.
- Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., 2007. Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *Journal of colloid and interface science* 315, 47–53.
- Gupta, R., Sen, S., 1975. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II. *Physical Review B* 12, 15.
- Hadi, J., 2012. Influence de la cristallogénie des argiles sur le potentiel redox du fer structural. Ph.D. thesis, Université de Grenoble.

- Hadi, J., Tournassat, C., Ignatiadis, I., Greneche, J. M., Charlet, L., 2013. Modelling CEC variations versus structural iron reduction levels in dioctahedral smectites. existing approaches, new data and model refinements. *Journal of colloid and interface science* 407, 397–409.
- He, H., Wu, D., Wang, Q., Luo, C., Duan, N., 2016. Sequestration of hexavalent chromium by Fe(II)/Fe(III) hydroxides : structural Fe(II) reactivity and PO_4^{3-} effect. *Chemical Engineering Journal* 283, 948–955.
- He, Y., Wilson, J., Su, C., Wilkin, R., 2015. Review of abiotic degradation of chlorinated solvents by reactive iron minerals in aquifers. *Groundwater Monitoring & Remediation* 35, 57–75.
- Heijman, C. G., Grieder, E., Holliger, C., Schwarzenbach, R. P., 1995. Reduction of nitroaromatic compounds coupled to microbial iron reduction in laboratory aquifer columns. *Environmental science & technology* 29, 775–783.
- Hockmann, K., Lenz, M., Tandy, S., Nachtegaal, M., Janousch, M., Schulin, R., 2014. Release of antimony from contaminated soil induced by redox changes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 215–221.
- Hofstetter, T. B., Neumann, A., Schwarzenbach, R. P., 2006. Reduction of nitroaromatic compounds by Fe (II) species associated with iron-rich smectites. *Environmental science & technology* 40, 235–242.
- Hostettler, J. D., 1984. Electrode electrons, aqueous electrons, and redox potentials in natural waters. *American Journal of Science* 284, 734–759.
- Hoving, A. L., Sander, M., Bruggeman, C., Behrends, T., 2017. Redox properties of clay-rich sediments as assessed by mediated electrochemical analysis : separating pyrite, siderite and structural Fe in clay minerals. *Chemical Geology* 457, 149–161.
- Huang, J., Jones, A., Waite, T. D., Chen, Y., Huang, X., Rosso, K. M., Kappler, A., Mansor, M., Tratnyek, P. G., Zhang, H., 2021. Fe(II) redox chemistry in the environment. *Chemical Reviews*, 12230–12292.
- Hunter, D. B., Bertsch, P. M., 1994. In situ measurements of tetraphenylboron degradation kinetics on clay mineral surfaces by ir. *Environmental science & technology* 28, 686–691.
- Ilgen, A. G., Kruichak, J. N., Artyushkova, K., Newville, M. G., Sun, C., 2017. Redox transformations of As and Se at the surfaces of natural and synthetic ferric nontronites : role of structural and adsorbed Fe(II). *Environmental science & technology* 51, 11105–11114.
- Jaisi, D. P., Dong, H., Morton, J. P., 2008. Partitioning of Fe(II) in reduced nontronite (NAu-2) to reactive sites : Reactivity in terms of Tc(VII) reduction. *Clays and Clay Minerals* 56, 175–189.

- Jaisi, D. P., Dong, H., Plymale, A. E., Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Heald, S., Liu, C., 2009. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite. *Chemical Geology* 264, 127–138.
- Jaisi, D. P., Kukkadapu, R. K., Eberl, D. D., Dong, H., 2005. Control of Fe(III) site occupancy on the rate and extent of microbial reduction of Fe(III) in nontronite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5429–5440.
- Jankowski, M. D., Henry, C. S., Broadbelt, L. J., Hatzimanikatis, V., 2008. Group contribution method for thermodynamic analysis of complex metabolic networks. *Biophysical journal* 95, 1487–1499.
- Jaumot, J., de Juan, A., Tauler, R., 2015. Mcr-als gui 2.0 : New features and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 140, 1–12.
- Joback, K. G., Reid, R. C., 1987. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications* 57, 233–243.
- Joe-Wong, C., Brown Jr, G. E., Maher, K., 2017. Kinetics and products of chromium(VI) reduction by iron (II/III)-bearing clay minerals. *Environmental science & technology* 51, 9817–9825.
- Joe-Wong, C., Weaver, K. L., Brown, S. T., Maher, K., 2021. Chromium isotope fractionation during reduction of chromium (VI) by iron (II/III)-bearing clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 292, 235–253.
- Ju, K.-S., Parales, R. E., 2010. Nitroaromatic compounds, from synthesis to biodegradation. *Microbiology and molecular biology reviews* 74, 250–272.
- Kars, M., Lerouge, C., Grangeon, S., Aubourg, C., Tournassat, C., Madé, B., Claret, F., 2015. Identification of nanocrystalline goethite in reduced clay formations : Application to the callovian-oxfordian formation of bure (france). *American Mineralogist* 100, 1544–1553.
- Klüpfel, L., Piepenbrock, A., Kappler, A., Sander, M., 2014. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments. *Nature Geoscience* 7, 195–200.
- Komadel, P., Lear, P. R., Stucki, J. W., 1990. Reduction and reoxidation of nontronite : Extent of reduction and reaction rates. *Clays and Clay Minerals* 38, 203–208.
- Komadel, P., Madejová, J., Stucki, J. W., 2006. Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science* 34, 88–94.
- Komadel, P., Stucki, J. W., 1988. Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1, 10-phenanthroline : III. A rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals* 36, 379–381.

- Kostka, J. E., Haefele, E., Viehweger, R., Stucki, J. W., 1999. Respiration and dissolution of iron (III)-containing clay minerals by bacteria. *Environmental Science & Technology* 33, 3127–3133.
- Kovacic, P., Somanathan, R., 2014. Nitroaromatic compounds : Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology* 34, 810–824.
- Kumar, A. R., Riyazuddin, P., 2012. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater : a comparison of measured and calculated redox potentials. *Journal of Hydrology* 444, 187–198.
- Kwak, S., Yoo, J.-C., Moon, D. H., Baek, K., 2018. Role of clay minerals on reduction of Cr(VI). *Geoderma* 312, 1–5.
- Lear, P. R., Stucki, J. W., 1987. Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals* 35, 373–378.
- Lee, J.-J., Jang, C.-S., Wang, S.-W., Liang, C.-P., Liu, C.-W., 2008. Delineation of spatial redox zones using discriminant analysis and geochemical modelling in arsenic-affected alluvial aquifers. *Hydrological Processes : An International Journal* 22, 3029–3041.
- Lee, W., Batchelor, B., 2004. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing phyllosilicates. *Chemosphere* 56, 999–1009.
- Lefebvre-Drouet, E., Rousseau, M., 1995. Dissolution de différents oxyhydroxydes de fer par voie chimique et par voie biologique : importance des bactéries réductrices. *Soil biology and Biochemistry* 27, 1041–1050.
- Lesage, C., Devers, E., Legens, C., Fernandes, G., Roudenko, O., Briois, V., 2019. High pressure cell for edge jumping x-ray absorption spectroscopy : Applications to industrial liquid sulfidation of hydrotreatment catalysts. *Catalysis Today* 336, 63–73.
- Lindberg, R. D., Runnells, D. D., 1984. Ground water redox reactions : an analysis of equilibrium state applied to eh measurements and geochemical modeling. *Science* 225, 925–927.
- Liu, X., Cheng, J., Sprik, M., Lu, X., Wang, R., 2015. Interfacial structures and acidity of edge surfaces of ferruginous smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 168, 293–301.
- Liu, Y., Chen, H., Sheng, Y., Hou, W., Zhang, W., Hu, W., Dong, H., 2025a. Abiotic and biotic transformation of petroleum hydrocarbons coupled with redox cycling of structural iron in clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 395, 44–63.
- Liu, Y., Zhu, J., Yuan, Q., Meng, Y., Luan, F., 2025b. Electron shuttles enhance arsenic mobilization during bioreduction of iron-bearing clay mineral : Kinetic and thermodynamic considerations. *Journal of Hazardous Materials* 489, 137529.

- Lovley, D. R., Phillips, E. J., 1986. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and environmental microbiology* 51, 683–689.
- Luan, F., Gorski, C. A., Burgos, W. D., 2015a. Linear free energy relationships for the biotic and abiotic reduction of nitroaromatic compounds. *Environmental science & technology* 49, 3557–3565.
- Luan, F., Liu, Y., Griffin, A. M., Gorski, C. A., Burgos, W. D., 2015b. Iron (III)-bearing clay minerals enhance bioreduction of nitrobenzene by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental science & technology* 49, 1418–1426.
- Luther III, G. W., Kostka, J. E., Church, T. M., Sulzberger, B., Stumm, W., 1992. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment : the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Marine chemistry* 40, 81–103.
- Ma, B., Fernandez-Martinez, A., Wang, K., Madé, B., Hénocq, P., Tisserand, D., Bureau, S., Charlet, L., 2020. Selenite sorption on hydrated cem-v/a cement in the presence of steel corrosion products : redox vs nonredox sorption. *Environmental Science & Technology* 54, 2344–2352.
- MacQuarrie, K. T., Mayer, K. U., 2005. Reactive transport modeling in fractured rock : A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews* 72, 189–227.
- Maggi, E., Bracchi, P. G., Campanini, G., Dazzi, G., Madarena, G., 1979. Mercury, chromium, lead and organochlorine pesticide residues in some food products of animal origin : a review. *Meat science* 3, 309–319.
- Manceau, A., Drits, V., Lanson, B., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W. P., Stucki, J., 2000a. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : II. Crystal chemistry of reduced garfield nontronite. *American Mineralogist* 85, 153–172.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V., Chateigner, D., Gates, W. P., Wu, J., Huo, D., Stucki, J., 2000b. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist* 85, 133–152.
- Marinho, B. A., Cristóvão, R. O., Boaventura, R. A., Vilar, V. J., 2019. As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 2203–2227.
- Marrero, J., Gani, R., 2001. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* 183, 183–208.
- Mash, H. E., Chin, Y.-P., Sigg, L., Hari, R., Xue, H., 2003. Complexation of copper by zwitterionic aminosulfonic (good) buffers. *Analytical chemistry* 75, 671–677.
- Matia, L., Rauret, G., Rubio, R., 1991. Redox potential measurement in natural waters. *Fresenius' journal of analytical chemistry* 339, 455–462.

- Mavrovouniotis, M. L., 1990. Group contributions for estimating standard gibbs energies of formation of biochemical compounds in aqueous solution. *Biotechnology and bioengineering* 36, 1070–1082.
- McBride, M. B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Vol. 141580.
- McClain, C. N., Fendorf, S., Webb, S. M., Maher, K., 2017. Quantifying Cr(VI) production and export from serpentine soil of the California coast range. *Environmental Science & Technology* 51, 141–149.
- McIntyre, N., Zetaruk, D., 1977. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Analytical Chemistry* 49, 1521–1529.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer Science & Business Media.
- Mullet, M., Demoisson, F., Humbert, B., Michot, L. J., Vantelon, D., 2007. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite : Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3257–3271.
- Neumann, A., Hofstetter, T. B., Lüssi, M., Cirpka, O. A., Petit, S., Schwarzenbach, R. P., 2008. Assessing the redox reactivity of structural iron in smectites using nitroaromatic compounds as kinetic probes. *Environmental science & technology* 42, 8381–8387.
- Neumann, A., Hofstetter, T. B., Skarpeli-Liati, M., Schwarzenbach, R. P., 2009. Reduction of polychlorinated ethanes and carbon tetrachloride by structural Fe(II) in smectites. *Environmental science & technology* 43, 4082–4089.
- Neumann, A., Olson, T. L., Scherer, M. M., 2013. Spectroscopic evidence for Fe(II)–Fe(III) electron transfer at clay mineral edge and basal sites. *Environmental science & technology* 47, 6969–6977.
- Neumann, A., Petit, S., Hofstetter, T. B., 2011. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2336–2355.
- Nurchi, V. M., Buha Djordjevic, A., Crisponi, G., Alexander, J., Bjørklund, G., Aaseth, J., 2020. Arsenic toxicity : molecular targets and therapeutic agents. *Biomolecules* 10, 235.
- Orucoglu, E., Grangeon, S., Gloter, A., Robinet, J.-C., Madé, B., Tournassat, C., 2022. Competitive adsorption processes at clay mineral surfaces : A coupled experimental and modeling approach. *ACS Earth and Space Chemistry* 6, 144–159.
- Oze, C., Bird, D. K., Fendorf, S., 2007. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 6544–6549.

- Park, J.-H., Shin, D. Y., Lim, D.-H., Kim, J. Y., Kim, Y. H., Bae, E.-J., Han, Y.-S., 2025. Mechanisms of arsenic oxidation and immobilization by structural and surface iron-modified nontronite. *Chemical Engineering Journal* 512, 162212.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C., et coauteurs, 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US geological survey techniques and methods* 6, 497.
- Pedersen, H. D., Postma, D., Jakobsen, R., 2006. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4116–4129.
- Pendias, H., et coauteurs, 1992. Trace elements in soils and plants. CRC press.
- Peterson, M. L., Brown Jr, G. E., Parks, G. A., 1996. Direct xafs evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 77–88.
- Pierce, M. L., Moore, C. B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16, 1247–1253.
- Pothanamkandathil, V., Neumann, A., Thompson, A., Gorski, C. A., 2024. Redox properties of structural Fe in clay minerals : 4. Reinterpreting redox curves by accounting for electron transfer and structural rearrangement kinetics. *Environmental Science & Technology* 58, 19702–19713.
- Pratt, A., Muir, I., Nesbitt, H., 1994. X-ray photoelectron and auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 827–841.
- Qian, Y., Scheinost, A. C., Grangeon, S., Greneche, J.-M., Hoving, A., Bourhis, E., Maubec, N., Churakov, S. V., Fernandes, M. M., 2023. Oxidation state and structure of Fe in nontronite : from oxidizing to reducing conditions. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1868–1881.
- Qian, Y., Scheinost, A. C., Grangeon, S., Hoving, A., Churakov, S. V., Fernandes, M. M., 2024. Influence of structural Fe content in clay minerals on selenite redox reactions : kinetics and structural transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1–15.
- Rai, D., Moore, D. A., Hess, N. J., Rosso, K. M., Rao, L., Heald, S. M., 2007. Chromium (III) hydroxide solubility in the aqueous $K^+ - H^+ - OH^- - CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O$ system : a thermodynamic model. *Journal of Solution Chemistry* 36, 1261–1285.
- Rai, D., Sass, B. M., Moore, D. A., 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic chemistry* 26, 345–349.

- Ratié, G., Vantelon, D., Kalahroodi, E. L., Bihannic, I., Pierson-Wickmann, A.-C., Davranche, M., 2019. Iron speciation at the riverbank surface in wetland and potential impact on the mobility of trace metals. *Science of the total environment* 651, 443–455.
- Rezanezhad, F., Couture, R.-M., Kovac, R., O’Connell, D., Van Cappellen, P., 2014. Water table fluctuations and soil biogeochemistry : An experimental approach using an automated soil column system. *Journal of Hydrology* 509, 245–256.
- Ribeiro, F. R., Fabris, J. D., Kostka, J. E., Komadel, P., Stucki, J. W., 2009. Comparisons of structural iron reduction in smectites by bacteria and dithionite : II. a variable-temperature mössbauer spectroscopic study of garfield nontronite. *Pure and Applied Chemistry* 81, 1499–1509.
- Richard, F. C., Bourg, A. C., 1991. Aqueous geochemistry of chromium : a review. *Water research* 25, 807–816.
- Richards, L. A., Magnone, D., Sovann, C., Kong, C., Uhlemann, S., Kuras, O., van Dongen, B. E., Ballentine, C. J., Polya, D. A., 2017. High resolution profile of inorganic aqueous geochemistry and key redox zones in an arsenic bearing aquifer in cambodia. *Science of the Total Environment* 590, 540–553.
- Rochet, A., Baubet, B., Moizan, V., Devers, E., Hugon, A., Pichon, C., Payen, E., Briois, V., 2017. Intermediate species revealed during sulfidation of bimetallic hydrotreating catalyst : a multivariate analysis of combined time-resolved spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C* 121, 18544–18556.
- Rozenson, I., Heller-Kallai, L., 1976. Reduction and oxidation of Fe^{3+} in dioctahedral smectites—2 : Reduction with sodium sulphide solutions. *Clays and clay minerals* 24, 283–288.
- Salem, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H., Dickson, K. L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Science of the Total Environment* 86, 25–41.
- Sander, M., Hofstetter, T. B., Gorski, C. A., 2015. Electrochemical analyses of redox-active iron minerals : a review of nonmediated and mediated approaches. *Environmental science & technology* 49, 5862–5878.
- Schaefer, M. V., Gorski, C. A., Scherer, M. M., 2011. Spectroscopic evidence for interfacial Fe(II)- Fe(III) electron transfer in a clay mineral. *Environmental science & technology* 45, 540–545.
- Scholz, F., Meyer, B., 1994. Electrochemical solid state analysis : state of the art. *Chemical Society Reviews* 23, 341–347.
- Schultz, C. A., Grundl, T. J., 2000. pH dependence on reduction rate of 4-Cl-nitrobenzene by Fe(II)/montmorillonite systems. *Environmental science & technology* 34, 3641–3648.

- Seybold, C. A., Mersie, W., Huang, J., McNamee, C., 2002. Soil redox, pH, temperature, and water-table patterns of a freshwater tidal wetland. *Wetlands* 22, 149–158.
- Sinke, A., Dury, O., Zobrist, J., 1998. Effects of a fluctuating water table : Column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 231–246.
- Skovbjerg, L., Stipp, S., Utsunomiya, S., Ewing, R., 2006. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate : Formation of Cr-goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3582–3592.
- Spain, J. C., 1995. Biodegradation of nitroaromatic compounds. *Annual review of microbiology* 49, 523–555.
- Stucki, J., 1981. The quantitative assay of minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} using 1, 10-phenanthroline : II. a photochemical method. *Soil Science Society of America Journal* 45, 638–641.
- Stucki, J., 2006. Properties and behaviour of iron in clay minerals. *Developments in Clay Science* 1, 423–475.
- Stucki, J. W., 1988. Structural iron in smectites. In : *Iron in soils and clay minerals*. Vol. 217. Springer. pp. 625–675.
- Stucki, J. W., 2011. A review of the effects of iron redox cycles on smectite properties. *Comptes Rendus Geoscience* 343, 199–209.
- Stucki, J. W., Golden, D., Roth, C. B., 1984. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* 32, 350–356.
- Stucki, J. W., Komadel, P., Wilkinson, H. T., 1987. Microbial reduction of structural iron (III) in smectites. *Soil Science Society of America Journal* 51, 1663–1665.
- Stull, D. R., Westrum, E. F., Sinke, G. C., 1969. *The chemical thermodynamics of organic compounds*. J. Wiley New York.
- Stumm, W., Morgan, J. J., Drever, J. I., 1996. Aquatic chemistry. *Journal of Environmental Quality* 25, 1162.
- Sun, Y., Lv, D., Zhou, J., Zhou, X., Lou, Z., Baig, S. A., Xu, X., 2017. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using fcs and pyrite : a comparative study. *Chemosphere* 185, 452–461.
- Taylor, R. W., Shen, S., Bleam, W. F., Tu, S.-I., 2000. Chromate removal by dithionite-reduced clays : evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces. *Clays and Clay Minerals* 48, 648–654.

- Tiwari, J., Tarale, P., Sivanesan, S., Bafana, A., 2019. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 28650–28667.
- Tournassat, C., Bourg, I. C., Steefel, C. I., Bergaya, F., 2015a. Surface properties of clay minerals. In : *Developments in clay science*. Vol. 6. Elsevier. pp. 5–31.
- Tournassat, C., Davis, J. A., Chiaberge, C., Grangeon, S., Bourg, I. C., 2016. Modeling the acid–base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental Science & Technology* 50, 13436–13445.
- Tournassat, C., Greneche, J.-M., Tisserand, D., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals : I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of colloid and interface science* 273, 224–233.
- Tournassat, C., Lerouge, C., Blanc, P., Brendlé, J., Greneche, J.-M., Touzelet, S., Gaucher, E. C., 2008. Cation exchanged Fe(II) and Sr compared to other divalent cations (Ca, Mg) in the bure Callovian–Oxfordian formation : implications for porewater composition modelling. *Applied Geochemistry* 23, 641–654.
- Tournassat, C., Steefel, C. I., Bourg, I. C., Bergaya, F., 2015b. Natural and engineered clay barriers. Vol. 6. Elsevier.
- Tsarev, S., Waite, T. D., Collins, R. N., 2016. Uranium reduction by Fe(II) in the presence of montmorillonite and nontronite. *Environmental science & technology* 50, 8223–8230.
- Usman, M., Byrne, J., Chaudhary, A., Orsetti, S., Hanna, K., Ruby, C., Kappler, A., Haderlein, S., 2018. Magnetite and green rust : synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. *Chemical reviews* 118, 3251–3304.
- Vantelon, D., Davranche, M., Marsac, R., La Fontaine, C., Guénet, H., Jestin, J., Campaore, G., Beauvois, A., Briois, V., 2019. Iron speciation in iron–organic matter nanoaggregates : a kinetic approach coupling quick-exafs and mcr-als chemometrics. *Environmental Science : Nano* 6, 2641–2651.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 1996. Comparison of different site binding models for cation sorption : description of pH dependency, salt dependency, and cation–proton exchange. *Journal of Colloid and Interface Science* 181, 45–59.
- Vinuth, M., Naik, H. S. B., Manjanna, J., 2015. Remediation of hexavalent chromium from aqueous solution using clay mineral Fe(II)–montmorillonite : encompassing anion exclusion impact. *Applied Surface Science* 357, 1244–1250.
- Wang, Y., Jin, X., Peng, A., Gu, C., 2020. Transformation and toxicity of environmental contaminants as influenced by Fe containing clay minerals : a review. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 104, 8–14.

- Yan, L., Bailey, G. W., 2001. Sorption and abiotic redox transformation of nitrobenzene at the smectite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 241, 142–153.
- Yang, W. H., Weber, K. A., Silver, W. L., 2012. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction. *Nature Geoscience* 5, 538–541.
- Yuan, S., Liu, X., Liao, W., Zhang, P., Wang, X., Tong, M., 2018. Mechanisms of electron transfer from structural Fe(II) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223, 422–436.
- Zhang, Z., Yates Jr, J. T., 2012. Band bending in semiconductors : chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical reviews* 112, 5520–5551.
- Zhao, L., Dong, H., Edelman, R. E., Zeng, Q., Agrawal, A., 2017. Coupling of Fe(II) oxidation in illite with nitrate reduction and its role in clay mineral transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 200, 353–366.

Léo CHEVRIER

Caractérisation de la réactivité redox des minéraux argileux : approche thermocinétique

Le fer structural des minéraux argileux est sensible aux variations redox de l'environnement. Il peut échanger des électrons avec des espèces en solution, notamment certains contaminants, organiques ou inorganiques. L'omniprésence des minéraux argileux dans l'environnement rend cette propriété particulièrement importante en sciences environnementales, par exemple pour la remédiation des contaminants. Les propriétés redox de ces minéraux sont étudiées depuis une quarantaine d'années. Cependant, la quantification et la prédiction de l'immobilisation ou de la libération de contaminants en lien avec cette réactivité restent incomplètement comprises. Les études disponibles ont mis en évidence la multiplicité et la complexité des processus chimiques et minéralogiques impliqués, mais de nombreuses questions subsistent, notamment sur la réalité des états d'équilibre observés, et sur leur applicabilité aux réactions des minéraux argileux avec des espèces chimiques de natures très différentes.

Ce travail de thèse a permis de développer une méthode expérimentale permettant de déterminer les potentiels redox de minéraux argileux ferrifères tout en évaluant si un équilibre redox peut être atteint avec des contaminants inorganiques et organiques. La méthode repose sur l'utilisation d'espèces aqueuses, aux propriétés redox connues, capables d'échanger des électrons avec la phase solide et pour lesquelles des calculs de spéciation chimique peuvent être effectués. Les résultats de ces calculs sont confrontés aux prédictions de potentiels redox déduits d'informations minéralogiques. La réactivité d'échantillons de nontronite réduite avec deux espèces-sondes, le chrome et un composé nitroaromatique, a été caractérisée. Les expériences, menées en laboratoire et sur synchrotron, montrent que la spéciation du fer contenu dans la nontronite atteint un état proche de l'équilibre avec la spéciation des couples redox en solution. L'état stationnaire observé en fin d'expérience semble donc lié à l'atteinte d'un équilibre redox. Ces résultats ont des implications importantes pour l'établissement de modèles prédictifs de la mobilité et de la dégradation de composés sensibles au redox dans l'environnement.

Mots clés : Minéraux argileux, redox, contaminants, géochimie réactive, environnement

Characterization of the Redox Reactivity of Clay Minerals : A Thermokinetic Approach

The structural iron in clay minerals is sensitive to redox variations in the environment. It can exchange electrons with species in solution, including certain organic or inorganic contaminants. The ubiquity of clay minerals in the environment makes this property particularly important in environmental sciences, for instance in contaminant remediation. The redox properties of these minerals have been studied for about forty years. However, the quantification and prediction of contaminant immobilization or release associated with this reactivity remain incompletely understood. Available studies have highlighted the multiplicity and complexity of the chemical and mineralogical processes involved, but many questions remain, particularly regarding the reality of the observed equilibrium states and their applicability to reactions of clay minerals with chemical species of very different natures.

This doctoral work developed an experimental method to determine the redox potentials of ferriferous clay minerals while assessing whether a redox equilibrium can be achieved with inorganic and organic contaminants. The method relies on the use of aqueous species with known redox properties, capable of exchanging electrons with the solid phase and for which chemical speciation calculations can be performed. The results of these calculations are compared with predictions of redox potentials inferred from mineralogical information. The reactivity of reduced nontronite samples with two probe species, chromium and a nitroaromatic compound, was characterized. Experiments conducted in the laboratory and on a synchrotron show that the speciation of iron in nontronite reaches a state close to equilibrium with the speciation of the redox couples in solution. The steady state observed at the end of the experiment therefore appears to be linked to the attainment of a redox equilibrium. These results have important implications for the development of predictive models of the mobility and degradation of redox-sensitive compounds in the environment.

Keywords : Clay minerals, redox, contaminants, reactive geochemistry, environment