

Offre de thèse:

Etude de l'incorporation d'éléments traces ou mineurs dans la pyrite :
structure - composition - stabilité

Informations pratiques

Laboratoire d'accueil – Laboratoire Géomatériaux et Environnement, UGE, Noisy-le-Grand
La thèse aura lieu en collaboration avec le SIMaP de l'Université Grenoble Alpes.

Direction de thèse – ROSSANO Stéphanie, LGE : stephanie.rossano@univ-eiffel.fr

Co-encadrement – ODIN Giliane, LGE : giliane.odin@univ-eiffel.fr

CHAUSSENDE Didier, SIMaP : didier.chaussende@grenoble-inp.fr

Date prévisionnelle de démarrage – 1er octobre 2026 *Durée* – 36 mois

Salaires : 2 300 €/mois brut + rémunération éventuelle selon les heures d'enseignement

Financement : Soumis à audition à l'école doctorale

Cadre et objectifs du projet

La pyrite (FeS_2) est un minéral sensible à l'oxydation, qu'elle soit exposée à des conditions atmosphériques, en tant qu'objet patrimonial répandu dans les collections muséales (Howie, 1992) ou à des conditions aqueuses, en tant que résidu minier donnant lieu au drainage minier acide (Evangelou and Zhang, 1995). Sous l'effet de paramètres extrinsèques (présence d'eau, d'oxygène, de microorganismes) et intrinsèques, les pyrites s'oxydent et provoquent la solubilisation d'éléments métalliques toxiques en milieu aqueux ou la croissance de minéraux secondaires en milieu atmosphérique, menant à la destruction d'artefacts. Parmi les paramètres intrinsèques, les éléments traces et mineurs (ETM) sont connus pour affecter les vitesses d'altération (Lehner et al., 2007), or la pyrite peut en contenir toute une gamme, à des concentrations allant du ppb au % (Abratis et al., 2004). Les travaux conduits dans le cadre de la thèse de L. Dubern (LGE) ont démontré, à travers l'étude de pyrites naturelles, que des pyrites contenant de l'arsenic sont moins sensibles à l'oxydation en milieux atmosphérique que celles contenant du nickel ou du cobalt. Néanmoins, de nombreuses questions restent ouvertes. Par exemple, ces résultats dépendent-ils de la concentration en éléments dopants ? Comment ces derniers s'insèrent-ils dans la structure de la pyrite ? Comment modifient-ils les propriétés physico-chimiques de la pyrite ? Que deviennent-ils lors de l'altération ?

Ce projet vise ainsi à aller plus loin dans la compréhension de l'impact de ces éléments sur la stabilité de la pyrite en conditions atmosphérique et aqueuse, en évaluant comment leur composition influence la structure et à plus haute échelle, la stabilité macroscopique de ce minéral. Le projet se focalisera sur un dopage en As, Co et Ni mais il est envisagé d'étudier par la suite d'autres éléments dopants, à déterminer.

- **Etude de l'incorporation des éléments dopants lors de la synthèse.**

Les pyrites naturelles incorporant rarement un seul ETM, la synthèse de pyrites dopées est une approche privilégiée pour pouvoir examiner l'effet exclusif d'un seul ETM, par exemple par CVT (Lehner et al., 2006). De premières synthèses ont permis de réaliser avec succès des pyrites dopées en As, Co ou Ni, mais le contrôle des concentrations effectivement incorporées est une première étape importante à développer.

Le travail de caractérisation qui s'ensuivra visera :

(i) à comprendre les processus d'incorporation (procédés de croissance, sites d'incorporation, répartition surfacique et volumique – interféromètre optique, AFM, μ XRF et μ DRX, EXAFS). En effet, la caractérisation de pyrites naturelles montre que selon la nature de l'élément et sa concentration le processus d'incorporation varie (substitution vs. nano-inclusions), induisant une répartition rarement uniforme (Deditius et al., 2011 ; Gregory et al., 2015). Celle-ci peut alors donner des indices quant au rôle cinétique de certains ETM sur la formation de cristaux (contexte diagénétique - Morin et al., 2017).

(ii) à étudier l'impact de ces incorporations sur les propriétés électroniques de la pyrite (spectroscopie d'impédance, voltamétrie). En effet, un des mécanismes d'oxydation de la pyrite proposé dans la littérature est un mécanisme électrochimique (Rimstidt and Vaughan, 2003). Or les pyrites naturelles sont des semi-conducteurs de type p ou n, les premiers pouvant avoir des conductivités 100 fois plus faibles que les seconds (Rimstidt and Vaughan, 2003). Ainsi, la présence de dopants, qui va avoir un effet majeur sur le transfert d'électrons, le potentiel redox ou encore la recombinaison et le piégeage d'électrons, peut jouer un rôle déterminant dans la réactivité des pyrites naturelles (formation de phases superficielles, vitesse de corrosion ...). Le lien entre ETM, propriétés électriques, type de semi-conducteur et réactivité macroscopique n'est que peu clairement établi, bien que des éléments comme As, Ni et Co semblent liés au type de semi-conducteur (Abratis et al., 2004 ; Savage et al., 2008) ou à la concentration et mobilité de porteurs libres (Lehner et al., 2006).

- **Etude du comportement des pyrites dopées lors d'expériences d'altération.**

Afin de s'affranchir des inhomogénéités de concentration, les expériences d'altération seront menées prioritairement sur des pyrites broyées. L'utilisation de cristaux complets pourra être menée dans un second temps. Les expériences d'altération seront menées (i) en milieu atmosphérique et (ii) en milieu aqueux.

(i) En milieu atmosphérique, les expériences seront menées dans une étuve, à haute température et haute humidité (80 °C/ 96 % HR) afin de pouvoir accélérer les processus et obtenir des résultats dans un laps de temps limité (~2 mois d'après les résultats de L. Dubern). Imageries optique, électronique et caractérisation chimique permettront de quantifier la dégradation des pyrites étudiées (microscope numérique, MEB-SDE, spectroscopie Raman, DRX). Ces expériences seront menées en absence de bactéries ; l'étude de l'altération atmosphérique en présence d'une souche bactérienne oxydant la pyrite, telle *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Pisapia et al., 2007), est une perspective qui nécessitera le développement d'un protocole spécifique, car aucun protocole n'est disponible actuellement dans la littérature.

(ii) En milieu aqueux, les travaux menés précédemment ayant montré que l'activité microbienne augmente significativement la cinétique d'altération de la pyrite, les expériences seront menées en présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*. Un contrôle sera réalisé en conditions abiotiques afin de quantifier les parts biotique et abiotique des phénomènes observés. Deux types d'altération sont envisagées : en réacteur fermé et en réacteur ouvert, ce dernier permettant de maintenir les conditions d'altération stables et optimales à la croissance bactérienne, permettant ainsi l'accélération du processus de libération élémentaire par exemple. La composition de la solution de lixiviation (Fe, S, ETM) sera suivie par ICP-OES et une caractérisation de la phase solide sera également réalisée, comme précédemment.

Environnement de travail

Le laboratoire Géomatériaux et Environnement (<https://lge.univ-gustave-eiffel.fr/>) est un laboratoire dont les activités sont dédiées à l'étude des interactions entre polluants et environnement ou matériaux et environnement, avec des compétences fortes en sciences des matériaux, géochimie, chimie de l'eau et microbiologie. Le/la candidat.e sera également amené.e à se rendre au laboratoire SIMaP (Science et ingénierie des matériaux et des procédés ; <https://simap.grenoble-inp.fr/>), dont les activités couvrent l'élaboration et la conception de matériaux et de procédés, allant de leur caractérisation *in situ* à des simulations et modélisations multi-échelles.

Le/la candidat.e sera amené.e à mener dans ces deux laboratoires un travail expérimental et de caractérisation important. Iel bénéficiera d'un accès à des instruments de caractérisation variés. Des analyses sur grand instrument, dépendant de réponse à des appels à projets auxquels soumettent régulièrement les encadrant.es de ce projet, sont également prévues.

Profil recherché

Les candidat.es doivent être titulaires d'un master/ diplôme d'ingénieur en sciences des matériaux, avec un intérêt pour la géochimie/ minéralogie. Une expérience pratique en caractérisation de matériaux et techniques analytiques et/ou sciences expérimentales sera un atout particulièrement bienvenu. Un bon sens de l'organisation et une autonomie sont requis, ainsi que des compétences en communication orale et écrite en anglais.

Procédure de candidature et calendrier

Candidature par mail à Giliane ODIN (CV + lettre de motivation + notes M1 et M2 + nom d'un.e référent.e) au plus tard le 02/04/2026. Les candidat.es retenus pour l'audition seront notifié.e.s le 03/04/2026 pour audition la semaine suivante et décision finale le 10/04/2026. Le/la candidat.e retenu.e devra ensuite envoyer un dossier de candidature officiel pour le 04/05/2026 afin de postuler au concours de l'école doctorale Sciences Ingénierie et Environnement (ED531 SIE) de Paris Est Sup, qui aura lieu le 02/06/2026.

References

- Abratis, P. K., et al. (2004). *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4), 41-59.
- Deditius, A. P., et al. (2011). *Ore Geology Reviews*, 42(1), 32-46.
- Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. (1995). *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.
- Gregory, D. D., et al. (2015). *Economic Geology*, 110(6), 1389-1410.
- Howie, F. M. (1992). Pyrite and marcasite. In *Care and Conservation of Geological Material*
- Lehner, S., et al. (2006). *Journal of Crystal Growth*, 286(2), 306-317.
- Lehner, S., et al. (2007). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10), 2491-2509.
- Morin, G., et al. (2017). *Geochemical Perspectives Letters*, 5(5), 6-11.
- Pisapia, C., et al. (2007). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10), 2474-2490.
- Rimstidt, J. D. & Vaughan, D. J. (2003) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 873–880.