

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Monsieur Lucas MOUSQUES-SOULAS

Candidat au Doctorat de Chimie environnementale,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

Caractérisation de la production aphotique de dérivés réactifs de l'oxygène en conditions environnementales.

Dirigée par Monsieur THIERRY PIGOT et Monsieur Aubin THIBAUT DE CHANVALON

le 29 mai 2026 à 9h00

Lieu : IPREM, Technopôle Helioparc 2 avenue P. Angot 64053 Pau Cedex 9

Salle : Amphithéâtre IPREM

Composition du jury :

M. Thierry PIGOT, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M. Aubin THIBAUT DE CHANVALON, Chargé de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directeur de thèse
M. Guillaume MORIN, Directeur de recherche CNRS	CNRS - Centre national de la recherche scientifique	Rapporteur
M. Didier JEZEQUEL, Maître de conférences HDR	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)	Rapporteur
Mme Séverine LE FAUCHEUR, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice
M. Edouard METZGER, Professeur des universités	Université d'Angers	Examinateur

Mots-clés : ERO, Aphotique, Environnement, Fer, Soufre, Ligands

Résumé :

Les sédiments naturels constituent des milieux complexes caractérisés par des gradients chimiques importants et régulent ainsi de nombreux cycles biogéochimiques, en particulier le cycle du fer. Principalement déposé sous forme d'oxydes, le fer ferrique (FeIII) est réduit en absence d'oxygène à quelques centimètres sous la surface libérant du fer ferreux (FeII) dissous dans les eaux porales. Plus mobile, ce fer ferreux peut entrer en contact avec de l'oxygène dissous, entraînant sa re-oxydation qui produit successivement $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , OH^{\bullet} puis H_2O . Ces espèces intermédiaires sont nommées espèces réactives de l'oxygène (ROS), car elles présentent une réactivité marquée et, par effet de conséquence, ont une importance sans commune mesure par rapport à leur faible concentration, qui a probablement été sous-estimée jusqu'à maintenant. Par exemple il apparaît qu'elles soient capables d'assurer une oxydation abiotique de la matière organique, y compris des contaminants organiques. Les sédiments rendraient alors un service écosystémique de remédiation générique des contaminants. Les travaux de cette thèse ont donc été encadrés par ce contexte environnemental. En premier lieu, il était nécessaire de développer une méthode d'analyse des ROS, car les précédentes issues de la photochimie présentaient des biais sérieux pour leur application en milieu pauvre en oxygène. La méthode High Frequency Amplex Red (HF AR) a donc été développée afin de pouvoir mesurer les concentrations et les vitesses de production en H_2O_2 des échantillons, et ce autant in-situ qu'en milieu contrôlé, démontrant par la même occasion le risque de surestimation significative des autres protocoles disponibles. Des profils verticaux de H_2O_2 ont pu être établis dans trois milieux sédimentaires contrastés, le lac endoréique hypersalin de Gallocanta, le lac d'Artix situé le long du Gave et la vasière des Brillantes situé le long de l'estuaire de la Loire. De plus, la colonne d'eau du lac Gentau, à 1947 m d'altitude dans les Pyrénées, a aussi été caractérisée. Ces profils ont montré une forte variabilité des concentrations de H_2O_2 observables dans l'environnement atteignant systématiquement un maximum à l'interface eau/sédiment pouvant atteindre 200 nM. Bien que seul trois milieux aient été observés, il semblerait que la présence importante de fer ferreux, ou sous forme de FeS, soit nécessaire et qu'un pH élevé favorise de forte concentration de H_2O_2 . Une deuxième partie de ces travaux a été consacrée à l'étude en laboratoire de l'oxydation du fer ferreux et des productions de H_2O_2 associées. A travers l'analyse cinétique de l'influence de complexants de FeII et de FeIII, l'importance des réactions mettant en jeu le superoxyde $O_2^{\bullet-}$ a été souligné et a mené à une nouvelle proposition de chemin réactionnel d'oxydation du fer. Il s'agit d'une proposition audacieuse modifiant subtilement le consensus sur les cinétiques d'oxydation du fer dans l'environnement. En particulier, les formes complexées sont considérées comme moins réactives vis-à-vis de l'oxygène, et l'accélération de l'oxydation observée en présence de ligand est expliqué par la diminution du FeIII réagissant avec les superoxydes du fait de la compétition de complexation. En complément, la méthode HF AR a permis de mettre en évidence un comportement jusqu'alors indétecté de la concentration en H_2O_2 lors de l'oxydation du FeII. Au-delà d'une certaine concentration initiale de FeII, en présence de citrate, la concentration de H_2O_2 connaît un maximum transitoire pendant quelques secondes avant de diminuer jusqu'à son état stationnaire 5 fois plus faible dans des conditions optimales. Cet effet survenant dans les toutes premières secondes de l'oxydation du fer a donc été nommé « Blast Effect », et cette découverte ouvre de larges perspectives de recherche.