

## Modélisation *ab initio* du fractionnement isotopique du magnésium associé aux processus de précipitation des minéraux carbonatés

Les roches sédimentaires carbonatées enregistrent les conditions physiques (température) et chimiques (pH, concentrations) régnant dans l'océan au moment de leur formation. Elles peuvent par là même servir d'archive du fonctionnement du système Terre au cours des temps géologiques. En particulier, les impuretés chimiques, comme le magnésium et ses isotopes, constituent des signatures potentiellement très intéressantes. Pour se servir de ces « proxies » géochimiques, il est nécessaire de bien comprendre comment ils dépendent de ces conditions physico-chimiques, et, au-delà, de rentrer dans le détail des processus réactionnels en cause à l'échelle atomique. La variabilité des résultats des précédentes études expérimentales et théoriques met en évidence que les mécanismes d'incorporation du magnésium dans ces structures cristallines, les propriétés physico-chimiques influençant cette incorporation et les fractionnements isotopiques associés restent mal compris.

Le GET a une longue expérience de l'étude expérimentale des processus de précipitation des carbonates. En étroite collaboration avec ces géochimistes, nous proposons ici d'aborder ce problème par une approche modélisatrice à l'échelle de l'atome, permettant d'éclairer les observations expérimentales par la prédiction théorique des effets de processus élémentaires bien identifiés. La méthode employée consistera en des calculs de structure électronique permettant de prédire les propriétés énergétiques, structurales, vibrationnelles et thermodynamiques (comme le fractionnement isotopique à l'équilibre) d'un matériau à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique régissant le mouvement des électrons. On s'intéressera plus particulièrement à l'effet de la concentration et de la distribution (aléatoire ou en agrégats) du Mg dans les carbonates sur leurs propriétés de fractionnement isotopique à l'équilibre. Ensuite, pour expliquer la variabilité des mesures expérimentales, nous proposons de tester différentes hypothèses. La première consiste à considérer que le Mg est piégé dans le minéral sous forme hydratée, avant de se déshydrater. Dans ce cas, c'est l'équilibre entre ce Mg hydraté piégé et la solution qui compte pour comprendre le fractionnement. Une autre hypothèse du même ordre est que le Mg acquière sa signature lors de son adsorption à la surface du carbonate, avant d'être piégé par croissance de ladite surface. Dans ce cas, c'est le complexe de surface formé par le Mg qui doit être correctement modélisé. Plus globalement, ces deux exemples illustrent la nécessité d'explorer les mécanismes d'incorporation élémentaires possibles, au-delà de la simple substitution isovalente  $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ . Le choix des mécanismes d'incorporation modélisés (parmi les deux exemples précédents ou différents) sera effectué en concertation avec les expérimentateurs du GET.

**Profil et compétences recherchées :** Il est souhaité que le (la) candidat(e) ait des bases de physiques du solide, avec éventuellement une expérience en modélisation atomistique, et un intérêt pour la minéralogie, géochimie.

**Financement :** concours pour un contrat doctoral

**Début de la thèse :** 1 octobre 2018

**Date limite de candidature :** 11 juin 2018

**Personnes à contacter (directeurs de thèse) :**

Marc Blanchard      marc.blanchard@get.omp.eu

Merlin Méheut      merlin.meheut@get.omp.eu

Géosciences Environnement Toulouse (GET)

Université Toulouse III

14 avenue Edouard Belin

31400 Toulouse

*Ab initio* calculations of Mg isotope fractionation associated  
with precipitation processes of carbonate minerals

Carbonate sedimentary rocks record the physical (temperature) and chemical (pH, concentration) conditions prevailing in the ocean at the time of their formation. They can thus serve as an archive of the functioning of the Earth system through geological time. In particular, chemical impurities, such as magnesium and its isotopes, are potentially very interesting signatures. To use these geochemical proxies, it is necessary to understand how they depend on these physicochemical conditions, and, beyond that, to go into the details of the reaction processes involved at the atomic scale. The variability of the results of previous experimental and theoretical studies shows that the incorporation mechanisms of magnesium into these crystal structures, the physicochemical properties influencing this incorporation and the associated isotopic fractionations remain poorly understood.

The GET laboratory has a long experience in the experimental study of carbonate precipitation processes. In close collaboration with these geochemists, we propose here to tackle this problem by a modeling approach at the atomic scale, allowing to shed light on experimental observations by the theoretical prediction of the effects of well-identified fundamental processes. The method will consist in electronic structure calculations to predict the energetic, structural, vibrational and thermodynamic properties (such as equilibrium isotopic fractionation) of a material from the resolution of the quantum mechanics equations governing the motion of electrons. Special attention will be given to the effect of Mg concentration and distribution (random or in cluster) in carbonates on their equilibrium isotope fractionation properties. Then, to explain the variability of experimental measurements, we propose to test different hypotheses. The first hypothesis is to consider that the Mg is trapped in the mineral in hydrated form, before dehydrating. In this case, it is the equilibrium between this trapped hydrated Mg and the solution that counts to understand the fractionation. Another hypothesis is that the Mg acquires its signature during its adsorption on the carbonate surface, before being trapped by crystal growth. In this case, it is the surface complex formed by the Mg that must be correctly modeled. More generally, these two examples illustrate the need to explore the possible fundamental incorporation mechanisms, beyond the simple isovalent substitution  $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ . The choice of modeled incorporation mechanisms (among the two previous examples or different ones) will be done in consultation with the GET experimentalists.

**Profile and skills required:** The applicant is expected to have a background in solid-state physics, possibly with experience in atomistic modeling, and an interest in mineralogy, geochemistry.

**Funding:** competition for a doctoral contract

**Beginning of the thesis:** 1 October 2018

**Deadline for application :** 11 June 2018

**Contact persons (thesis supervisors):**

Marc Blanchard            marc.blanchard@get.omp.eu

Merlin Méheut            merlin.meheut@get.omp.eu

Géosciences Environnement Toulouse (GET)

Université Toulouse III

14 avenue Edouard Belin

31400 Toulouse