

N° d'ordre : 4620

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I**

Discipline : Chimie

Par

**Annick Froideval**

**Chimie de l'uranium(VI) à l'interface solution/minéraux  
(quartz et hydroxyde d'aluminium) :  
expériences et caractérisations spectroscopiques**

Thèse soutenue le 24 Septembre 2004 devant le Jury composé de :

M. Klaus Lützenkirchen	Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France <i>Directeur de thèse</i>
M. Pierre Légaré	Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France <i>Rapporteur interne</i>
M. Bernd Grambow	Professeur à l'Ecole des Mines de Nantes, France <i>Rapporteur externe</i>
M. Jordi Bruno	Professeur à l'Universitat Politècnica de Catalunya, Cerdanyola, Espagne <i>Rapporteur externe</i>
Mme Mireille Del Nero	Chargée de recherche, Institut de Recherches Subatomiques, Strasbourg, France <i>Examinatrice</i>



*A mes parents,*

*A Alain,*

*Et à tous ceux qui me sont chers*



## Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie nucléaire de l'Institut de recherches subatomiques de Strasbourg en collaboration avec des organismes de recherches nationaux. Cette thèse a bénéficié d'un support financier du Collège doctoral européen des Universités de Strasbourg. Si cette thèse représente un travail personnel, il n'est en rien solitaire, et nombreux sont celles et ceux qui en auront accompagné la réalisation.

Mes premiers remerciements s'adressent conjointement et tout naturellement à Mme Mireille Del Nero et M. Rémi Barillon pour la qualité de leur encadrement, leurs compétences et leurs conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je leur suis également reconnaissante pour leur disponibilité et leurs qualités humaines qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à remercier M. Klaus Lützenkirchen d'avoir accepté d'être le directeur de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont accepté de faire partie du jury de ma thèse :

MM. Bruno, Grambow et Légaré, qui m'ont fait l'honneur de donner leur appréciation sur ce manuscrit. Merci à eux pour le temps qu'ils m'ont accordé.

M. Légaré, qui a bien voulu présider mon jury et MM. Bruno et Grambow pour leur concours à ce jury. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

Ce travail de thèse est le fruit d'un travail collectif. Un grand merci donc à toutes les personnes avec lesquelles j'ai collaboré tout au long de ces trois dernières années :

MM. Jean Samuel, Robert Rouault et René Boutin pour les nombreuses analyses ICP-MS et ICP-AES, qu'ils ont réalisées dans le cadre de ce travail ;

MM. Jean-Luc Cézard, François Gauthier-Lafaye, Pierre Larqué et Mme Nicole Liewig pour les mesures RX ;

Mmes Nathalie Viart et Mireille Richard-Plouet pour leurs conseils quant à l'utilisation du logiciel de cristallographie « Carine crystallography » ;

M. Jean Hommet pour m'avoir fait partager ses connaissances et son savoir-faire concernant la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ;

MM. Jean-Louis Hazemann, Jean-Jacques Menthonnex et Olivier Proux pour l'accueil et la disponibilité dont ils ont fait preuve lors de nos huit jours passés sur la ligne FAME de l'ESRF ;

Mme Solange Hubert, M. Gérard Lagarde et Melle Aurélie Habert pour leur coopération et l'aide apportées lors de nos expériences à l'Institut de physique nucléaire d'Orsay ;

Mme Mireia Grivé pour la sélection des données thermodynamiques révisées des espèces uranyle carbonatées ;

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues de MM. André Bonnenfant et Vincent Gaertner pour la mise en place des dispositifs expérimentaux, Melle Clotilde Gaillard pour l'acquisition des données EXAFS et leur exploitation ; Mmes. Geneviève Wernert-Jaboulay et Denise Kueny pour la gestion des démarches administratives lors des missions et des conférences et les indispensables informaticiens MM. André Halbwachs, Cédric Muller et Michel Schlee. Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ne sont pas citées et qui ont néanmoins contribuées à ce travail.

## Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>5</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I. L'interface minéral/solution et les mécanismes réactionnels de la « sorption » des actinides sur des minéraux .....</b>	<b>20</b>
<b>Chapitre II. Etudes préliminaires.....</b>	<b>27</b>
Introduction .....	27
II.1. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $\text{UO}_2^{2+}$ .....	29
II.2. Données structurales des espèces uranyle aqueuses.....	29
II.2.1. Les produits d'hydrolyse .....	29
II.2.2. Les complexes uranyle carbonatés .....	30
II.3. Données thermodynamiques des espèces uranyle aqueuses.....	31
II.3.1. Les produits d'hydrolyse .....	31
II.3.2. Les complexes uranyle carbonatés .....	34
II.3.3. Les complexes uranyle silicatés .....	35
II.4. Calcul de la distribution initiale des espèces uranyle aqueuses de nos solutions expérimentales.....	36
II.4.1. Le système U(VI)/solution électrolyte $\text{NaNO}_3$ .....	36
II.4.2. Le système U(VI)/solution électrolyte $\text{NaNO}_3$ /carbonate .....	37
II.4.3. Le système U(VI)/solution électrolyte $\text{NaNO}_3$ /silicate .....	38
II.4.3.a. Solutions à l'équilibre vis-à-vis du quartz .....	38
II.4.3.b. Les solutions expérimentales.....	41
II.5. Étude de la stabilité de solutions uranyle .....	44
II.5.1. Procédure expérimentale .....	44
II.5.2. Résultats expérimentaux sur la stabilité de solutions uranyle décarbonatées .....	45
II.5.3. Résultats expérimentaux sur la stabilité de solutions uranyle carbonatées .....	49
II.5.4. Résumé des résultats des expériences de stabilité de solutions uranyle.....	51
II.6. Caractérisations spectroscopiques de minéraux uranyle .....	51
II.6.1. Synthèse de la métaschoepite et de la soddyite .....	51
II.6.2. Analyse EXAFS des minéraux uranyle de référence .....	53

II.6.3. Analyse XPS des minéraux uranyle de référence.....	54
II.6.4. Analyse SLRT de la métaschoepite.....	56
Conclusion.....	58
<b>Chapitre III. Sorption de U(VI) sur le quartz .....</b>	<b>61</b>
Introduction .....	61
III.1. Le quartz.....	63
III.1.1. Structure cristalline .....	63
III.1.2. Propriétés de surface .....	63
III.1.3. Caractéristiques du quartz utilisé .....	64
III.1.3.a. Composition chimique.....	64
III.1.3.b. Caractéristiques de surface.....	64
III.2. Présentation des expériences et analyses réalisées.....	66
III.3. Résultats expérimentaux .....	70
III.3.1. Effet de la présence du quartz sur le partage de U(VI) entre phases aqueuse, colloïdale et « minérale » .....	70
III.3.2. Effet de la présence de quartz sur les concentrations aqueuses finales de U(VI) .....	74
III.3.3. Résumé des résultats expérimentaux pour le système quartz/solution uranyle .....	75
III.4. Analyses XPS du quartz.....	76
III.4.1. Expériences préliminaires .....	76
III.4.2. Résultats des analyses XPS des fractions « quartz ».....	78
III.4.3. Interprétation des résultats XPS .....	85
III.4.3.a. Signification du déplacement chimique des énergies de liaison .....	86
III.4.3.b. Environnement de coordination de l'uranium dans la métaschoepite.....	86
III.4.3.c. Hypothèses sur les environnements de coordination des ions uranyle dans nos fractions « quartz ».....	87
III.4.4. Résumé des résultats des analyses XPS des fractions « quartz ».....	90
III.5. Analyses SLRT .....	91
III.5.1. Résultats SLRT – L'échantillon de référence Q <sub>1000</sub> – .....	91
III.5.1.a. Spectre d'émission de fluorescence.....	91
III.5.1.b. Déclin temporel de fluorescence : temps de vie.....	92
III.5.2. Résultats SLRT – Les fractions « quartz » –.....	94
III.5.2.a. Spectres d'émission de fluorescence : positions des maxima de fluorescence .....	94
III.5.2.b. Déclins temporels de fluorescence : temps de vie.....	97
III.5.3. Discussion des résultats SLRT .....	99

III.5.3.a. Signification du déplacement des maxima de fluorescence et des temps de vie .....	99
III.5.3.b. Interprétation des données SLRT et comparaison avec nos données XPS .....	100
III.6. Analyse EXAFS des fractions « quartz » .....	103
Conclusions générales : notre contribution aux recherches entreprises sur la spéciation des ions uranyle à l'interface solution / minéral de la silice .....	105
<b>Chapitre IV. Sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium « amorphe » .....</b>	<b>109</b>
Introduction .....	109
IV.1. Les hydroxydes d'aluminium.....	110
IV.1.1. Caractéristiques du sorbant utilisé .....	110
IV.1.2. Caractéristiques de surface des hydroxydes d'aluminium.....	112
IV.2. Résultats expérimentaux .....	113
IV.2.1. Concentrations finales en U(VI) des solutions .....	113
IV.2.2. Concentrations finales en U(VI) de la fraction « hydroxyde d'aluminium » .....	115
IV.2.3. Pourcentages de U(VI) extrait de la phase aqueuse.....	116
IV.3. Résultats spectroscopiques des échantillons de référence A <sub>1000</sub> et A <sub>50</sub> .....	117
IV.3.1. Spectres d'émission de fluorescence.....	118
IV.3.2. Déclins temporels de fluorescence.....	120
IV.3.3. Analyses EXAFS et SLRT.....	120
IV.4. Résultats spectroscopiques des autres fractions « hydroxyde d'aluminium » .....	123
IV.4.1. Spectres d'émission de fluorescence.....	124
IV.4.2. Déclins temporels de fluorescence.....	126
IV.5. Discussion des résultats spectroscopiques .....	131
Conclusion.....	136
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>137</b>
Bibliographie.....	141
Liste des figures .....	149
Liste des tableaux .....	159
Annexes.....	163
<b>Annexe A . Synthèse de la soddyite.....</b>	<b>165</b>
<b>Annexe B . Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....</b>	<b>167</b>

---

<b>Annexe C . Spectroscopie de luminescence à résolution temporelle (SLRT) .....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe D . Spectroscopie d'absorption X (EXAFS).....</b>	<b>179</b>

## Introduction générale

### *Présentation générale de l'étude*

Ce travail aborde la chimie de U(VI) dans des systèmes solution électrolyte 0,1 M NaNO<sub>3</sub>/minéral. Il se focalise sur la caractérisation des espèces uranyle à l'interface quartz/solution et hydroxyde d'aluminium « amorphe »/solution, i.e. sur des surfaces minérales recouvertes de groupements fonctionnels hydroxyle. Le but est (i) d'identifier et de caractériser les différentes « espèces » uranyle aux interfaces (complexes mononucléaires, polynucléaires et/ou précipités...), i.e. les différents environnements de coordination des atomes d'uranium aux interfaces, et (ii) de déterminer l'influence de certains paramètres clés des systèmes tels que le pH, la concentration en uranium, la concentration en ligands hydroxyle et la structure et la réactivité de la surface, sur la formation des différentes espèces uranyle de surface.

Cette étude a ainsi permis de caractériser les espèces uranyle de surface sur le quartz et un hydroxyde d'aluminium « amorphe » dans une grande gamme de conditions chimiques favorisant, en solution et en l'absence de minéral, l'hydrolyse de l'ion uranyle et la formation d'espèces hydrolysées soit mononucléaires, soit polynucléaires et/ou colloïdales. Elle apporte donc des informations sur l'influence de la chimie de la solution, mais aussi de la phase minérale à son contact (i.e. concentration en ligands hydroxyle, structure et réactivité chimique de la surface) sur la nature des espèces uranyle de surface. Etant donné le peu d'études reportées dans la littérature – et surtout le manque de consensus – sur les espèces uranyle à la surface des minéraux siliceux et des (hydr-)oxydes d'aluminium, nos résultats représentent une contribution importante aux recherches actuelles sur l'influence des caractéristiques des minéraux et de leur surface sur la chimie de l'ion uranyle aux interfaces.

De par le choix des systèmes étudiés, nos résultats sont également d'intérêt pour les mécanismes de « sorption » de U(VI) dans les aquifères. Les (hydr-)oxydes d'aluminium sont en effet des produits d'altération communs des minéraux alumino-silicatés des roches, présentant une surface spécifique élevée et des groupements de surface ayant une forte affinité chimique pour les métaux dissous. Le quartz est un minéral commun de certaines roches (et parfois prédominant, dans certains grès par exemple), mais il présente, au contraire, une surface spécifique faible et des ligands de surface qui sont des sites « faibles ».

### *Cadre général de l'étude : la migration de l'uranium dans l'environnement*

L'activité minière liée à l'extraction de l'uranium pour le cycle électronucléaire a produit dans l'environnement des quantités considérables de sédiments ou déchets miniers riches en uranium. Certains de ces sites contaminés sont des sources de la contamination locale en uranium d'eaux de nappes [1]. L'uranium contribue également à la radiotoxicité à

long terme du combustible nucléaire après retraitement. L'importance de l'uranium en tant que polluant ne dépend pas que des quantités de sédiments contaminés et/ou déchets nucléaires, elle doit être évaluée sur la facilité de l'uranium à migrer dans les eaux de nappe (sa « mobilité »). Or, de nombreuses réactions chimiques peuvent contrôler la mobilité de l'uranium dans les aquifères, elles dépendent de l'état d'oxydation de l'uranium et des conditions physico-chimiques du milieu.

En solution aqueuse, l'uranium(VI) se présente sous la forme de cations trans-dioxo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), appelés cations uranyle [2]. La structure linéaire de l'ion uranyle, i.e. la distribution des électrons entre l'uranium et les deux atomes d'oxygène, confère à l'uranium une charge « effective » de  $3,3 \pm 0,1$  répartie dans le plan équatorial de la molécule (plan perpendiculaire à l'axe formé par l'alignement O-U-O), dans lequel se produit la complexation de  $\text{UO}_2^{2+}$  [2, 3]. L'ordre d'affinité de l'ion uranyle reporté pour les anions prédominants des eaux naturelles est le suivant :  $\text{OH}^- \square \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \square \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \square \text{Cl}^-$  [3, 4]. Choppin [5] a confirmé que l'uranium dissous dans certaines eaux de nappes est sous forme de complexes uranyle carbonatés. Par ailleurs, des études expérimentales ont révélé que les oxydes uranyle hydratés, se formant initialement à partir de solutions uranyle concentrées, sont des phases métastables, microcristallines ou amorphes – éventuellement de petite taille ou de taille colloïdale – [6-8]. La persistance des structures métastables maintient la concentration aqueuse en uranium à des valeurs plus élevées que celles de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la schoepite cristalline. Ainsi, des études expérimentales suggèrent que les réactions de « sorption » de l'ion uranyle, comme la complexation, la polymérisation, la précipitation de surface et l'échange d'ions, peuvent contrôler la concentration aqueuse de U(VI) même dans des systèmes minéral/solution concentrés en uranium (e.g. [9]). Des études de roches ou systèmes naturels montrent que les réactions de « sorption » retardent la migration de U(VI) dans certains milieux, par immobilisation sur des minéraux des roches [10-14], ou, au contraire, la favorisent dans des milieux riches en colloïdes inorganiques (formation de « pseudo colloïdes ») [15]. Ainsi, dans tous les cas, les réactions aux interfaces solution/colloïdes/minéraux jouent un rôle primordial dans le cycle de l'uranium dans les écosystèmes. Ceci est corroboré par des études expérimentales suggérant que les groupements hydroxyle de surface des minéraux silicatés, des (hydr-)oxydes de fer ou d'aluminium sont des ligands en forte compétition avec les ligands hydroxyde ou carbonate pour la coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$  (Tableau 1). Des études spectroscopiques confirment la formation de complexes uranyle de surface à l'interface solution/minéral (Tableau 2). Cependant, de nombreuses questions restent posées quant aux espèces uranyle de surface formées sur des silicates ou (hydr-)oxydes, même en l'absence de ligands carbonate.

Tableau 1 : Espèces uranyle de surface supposées lors de la modélisation de données macroscopiques de sorption de U(VI) sur différents sorbants.

Sorbant	R	S (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>s</sub> (mol sites/l)	[U] <sub>i</sub> (mol/l)	SC <sub>max</sub> (%)	pH <sub>F</sub>	Espèces de surface supposées	Réf.
(hydr-)oxydes de fer								
ferrihydrate Fe(OH) <sub>3</sub> (am)	1 g/l	306	<sup>a</sup> 10,2 mM	10 <sup>-5</sup>	0,1	4-10	>FeOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[16]
hematite α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	3,1	<sup>b</sup> 0,1 mM	"	10	"	et	
goethite α-FeOOH	"	45	<sup>c</sup> 0,86 mM	"	7	"	>(FeO) <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	
ferrihydrate	10 <sup>-3</sup> M en Fe	600	<sup>d</sup> 0,205 mM	de 10 <sup>-4</sup> à 10 <sup>-8</sup>	de 11 à 0,001	3-9	complexes mononucléaires bidentés >(FeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub>	[17]
(hydr-)oxydes d'aluminium								
gibbsite α-Al(OH) <sub>3</sub>	6 g/l	0,8	<sup>e</sup> 80 μM	10 <sup>-6</sup>	1	3-7,5	>AlOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[11]
gibbsite	0,5-5,7 g/l	3,4	6,5-74 μM	≈ 9.10 <sup>-6</sup>	> 12	3-9	>AlOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> >AlO(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	[18]
Minéraux								
silice SiO <sub>2</sub>	0,01-0,15 g/l	180	6,9-103 μM	≈ 9. 10 <sup>-6</sup>	> 8	3-9	>SiOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> >SiO(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	[18]
silice	21 g/l	0,1	8 μM	1,5.10 <sup>-6</sup>	18	4-10	>SiOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , >SiOUO <sub>2</sub> OH >SiO(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	[19]
silice	1 g/l	169	0,65 mM	10 <sup>-6</sup> et 10 <sup>-7</sup>	0,15 et 0,02	3-9	>SiO <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> et >SiO <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> OH <sup>-</sup>	[20]
quartz	29 g/l	0,31	34 μM	2.10 <sup>-7</sup>	0,6	3-9	>SiOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> >SiOUO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[21]
Minéraux aluminosilicatés								
montmorillonite	0,6 g/l	31	<sup>f</sup> 21 μM	8,5.10 <sup>-6</sup>	40	3-10	AlOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> et SiO(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	[18]
smectite	1,5 g/l	99	<sup>g</sup> 1,3 mM	8,4.10 <sup>-6</sup>	0,65	4-8	-complexe majoritaire : AlOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> -complexes minoritaires : SiOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> SiO(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	[22]

Note : R et S représentent la concentration en solide et la surface spécifique du sorbant, respectivement. [U]<sub>i</sub> représente la concentration initiale de U(VI) en solution. La valeur estimée du taux maximal de recouvrement de U(VI) (SC<sub>max</sub>) et celle de la concentration de sites de surface (C<sub>s</sub>) sont aussi mentionnées sur la base d'une densité de sites de surface égale à 2,31 sites/nm<sup>2</sup> (si non spécifié par les auteurs).

<sup>a</sup> 20 sites/nm<sup>2</sup>; <sup>b</sup> 19 sites/nm<sup>2</sup>; <sup>c</sup> 18 sites/nm<sup>2</sup>; <sup>d</sup> 0,875 mol sites/mol Fe; <sup>e</sup> 10 sites/nm<sup>2</sup>; <sup>f</sup> concentration des sites de bord des feuillets: 3,52 × 10<sup>-5</sup> mol/g; <sup>g</sup> concentration totale de sites hydroxyle de surface mesurée par échange au tritium : 86,1 × 10<sup>-2</sup> mol/kg

Tableau 2 : Caractérisation par différentes techniques analytiques de surface des complexes et/ou précipités uranyle formés à la surface de différents sorbants.

Sorbant et technique	R (g/l ou mol/l)	S (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>s</sub> (mol sites/l)	[U] <sub>i</sub> (mol/l)	SC <sub>max</sub> (%)	pH <sub>F</sub>	Espèces de surface (C. S./Rec.)	Réf.
(hydr-)oxydes de fer								
ferrihydrite EXAFS	10 <sup>-3</sup> M en Fe	600	<sup>a</sup> 0,86 mM	10 <sup>-4</sup>	12	5,0 - 5,5	mononucléaire, bidenté (4 % - 8 %)	[17]
ferrihydrite EXAFS	10 <sup>-3</sup> M en Fe	—	<sup>a</sup> 0,86 mM	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	12-1,2	5,8	mononucléaire (50 % - 5 %)	[23]
hématite EXAFS	0,2 g/l	46,1	35 μM	1,5.10 <sup>-5</sup>	43	5,4 - 6,1	mononucléaire, bidenté (26 %/1 μmol/m <sup>2</sup> )	[24]
Oxydes d'aluminium								
alumine EXAFS	1 g/l	87	0,33 mM	9,9.10 <sup>-3</sup> 4,2.10 <sup>-5</sup>	> 13	3,5 6,5	mononucléaire, bidenté + polynucléaire (13 %/0,5 μmol/m <sup>2</sup> )	[25]
Minéraux								
gel de silice EXAFS	10 g/l	490	18,7 mM	5.10 <sup>-2</sup> - 3.10 <sup>-4</sup>	> 1,6	3,5- 4,5	mononucléaire, bidenté (<13 %/< 0,5 μmol/m <sup>2</sup> )	[23]
silice EXAFS	1 g/l	370	1,41 mM	9,8.10 <sup>-3</sup> 4,1.10 <sup>-5</sup>	> 2,9	3,1 6,5	mononucléaire, bidenté + polynucléaire (3 %/0,1 μmol/m <sup>2</sup> )	[25]
gel de silice SLRT	1 g/l	169	0,65 mM	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-7</sup>	> 0,02	3-9	2 complexes dépendants du pH	[20]
Minéraux alumino-silicatés								
montmoril~lonite SLRT	20 g/l	—	24 mM	de 4.10 <sup>-5</sup> à 2.10 <sup>-2</sup>	de 0,2 à 80	3-7	mononucléaire de sphère interne dans une large gamme de conditions (< 3%) <sup>b</sup> + polynucléaire à des taux de recouvrement modérés (3-5 %/35-55 μmol/g) <sup>b</sup>	[26]
hydrobiotite EXAFS	0,2 g/l	13,4	10,2 μM	≈ 3.10 <sup>-6</sup>	30	7,7	complexe polynucléaires de surface et/ou précipité de surface de type schoepitique (15 %/0,6 μmol/m <sup>2</sup> )	[27]

Note : R et S représentent la concentration en solide et la surface spécifique du sorbant, respectivement. [U]<sub>i</sub> représente la concentration initiale de U(VI) en solution. La valeur estimée du taux maximal de recouvrement de U(VI) (SC<sub>max</sub>), celle de la concentration de sites de surface (C<sub>s</sub>), celle de la concentration de surface (C. S.) et celle du taux de recouvrement (Rec.) sont aussi mentionnées sur la base d'une densité de sites de surface égale à 2,31 sites/nm<sup>2</sup> (si non spécifié par les auteurs).

<sup>a</sup>0,875 mol sites/mol Fe ; <sup>b</sup>valeurs spécifiées par les auteurs

### *Buts et problématique de l'étude*

De nombreuses données expérimentales sur la rétention de l'ion uranyle en fonction du pH sur des minéraux (Tableau 1) – quelle que soit la concentration en uranium dans le système – ont été modélisées en tenant compte de la formation de complexes uranyle de sphère interne dans des modèles de complexation de surface (modèles dits « pseudo-thermodynamiques » incluant la formation d'une double couche électrique à l'interface minéral/solution). Néanmoins, des recherches sont encore nécessaires pour réellement identifier les complexes uranyle de surface responsables de la dépendance vis-à-vis du pH de la rétention « macroscopique » de U(VI), en l'absence de ligands carbonate. Les auteurs ont généralement considéré dans leurs modèles, la formation de complexes uranyle mononucléaires de surface pour décrire la « sorption » de faibles concentrations de U(VI) (Tableau 1). Cependant, certains d'entre eux ont postulé des complexes monodentés [11, 21, 28-30], alors que d'autres ont postulé des complexes bidentés de surface [17, 20, 31-33]. Le choix de complexes uranyle bidentés de surface est basé sur des analyses par spectroscopie d'absorption X de U(VI) « sorbé » sur la ferrihydrite et la silice au contact de solutions à pH acide (3,5-4,5) et à concentration initiale en U(VI) élevée (Tableau 2, [17, 23, 34]).

Mais le désaccord majeur reporté dans la littérature concerne la formation d'espèces uranyle hydrolysées *polynucléaires/polymérisées* à l'interface minéral/solution. D'une part, la sorption de U(VI) sur différents minéraux, à forte concentration aqueuse initiale, a été modélisée par des complexes de surface mononucléaires et des complexes polynucléaires (Tableau 1). La formation de complexes uranyle polynucléaires a été confirmée récemment par des analyses par spectroscopie d'absorption X de U(VI) sorbé à la surface de minéraux mis au contact de solutions uranyle à des pH proches de la neutralité, et ceci pour une grande gamme de concentrations aqueuses initiales en U(VI) (Tableau 2). D'autre part, un complexe uranyle mononucléaire bidenté, se formant sur des sites hypothétiques forts et faibles des minéraux, a été utilisé pour modéliser l'effet du pH et de la concentration aqueuse en U, ou de la concentration en solide, sur la rétention de U(VI) à la surface d'(hydr-)oxydes de fer. Ce type de complexe a également été identifié à la surface de différents minéraux, par spectroscopie d'absorption X, non seulement dans le cas de solutions uranyle concentrées et à pH acide (Tableau 2, [17, 23, 25]), mais aussi dans le cas de solutions uranyle concentrées à des pH proches de la neutralité, pour lesquelles les espèces uranyle polynucléaires prédominent en solution (Tableau 2, [23, 24]). Finalement, seule une étude spectroscopique récente sur U(VI) sorbé sur la montmorillonite s'est focalisée sur la caractérisation des espèces uranyle formées à différents taux de recouvrement en uranium des sites de surface du minéral, et a pu suggérer l'influence de la nature et de la concentration des ligands hydroxyle sur la formation additionnelle de complexes uranyle polynucléaires de surface [26].

A ce jour, aucune étude spectroscopique extensive n'a été réalisée pour confirmer la formation de telles espèces à la surface de minéraux de la silice ou de l'alumine, ni pour déterminer *l'influence du pH et du taux de saturation en uranium des sites hydroxyle de surface sur la formation de ces espèces*. Une étude par spectroscopie d'absorption X [26] confirme bien la présence de complexes uranyle polynucléaires et/ou polymérisées, et/ou des

précipités sur la silice et la  $\alpha$ -alumine, à des taux de recouvrement modérés des sites de surface en uranium (3 à 13% des sites occupés par U), mais les conditions de pH et  $[U]_i$  étudiées sont très restreintes (Tableau 2). Par ailleurs, bien que la spectroscopie d'absorption X soit une technique de choix pour déterminer les paramètres chimiques et structuraux de l'uranium dans les espèces uranyle de surface, son désavantage est l'obtention de moyennes sur plusieurs structures de surface éventuelles.

*Les buts de cette étude sont :*

- (i) *d'identifier et caractériser les différentes espèces uranyle qui coexistent à l'interface solution/quartz et hydroxyde d'aluminium – i.e. les différents environnements de coordination des atomes d'uranium à l'interface –,*
- (ii) *et de comprendre comment la chimie de la solution (pH et  $[U]_i$ ) et du minéral à son contact (nature et concentration des sites hydroxyle de surface, éventuellement du taux de recouvrement en uranium des sites) influencent la formation des différentes espèces uranyle de surface, et particulièrement les espèces polynucléaires/polymérisées.*

La première partie de l'étude se focalise la distribution des espèces/précipités uranyle formés à l'interface quartz/solution uranyle, en fonction du pH, pour une faible aire de surface minérale au contact de la solution (de l'ordre de  $2,5 \text{ m}^2/\text{l}$ ) et des concentrations surfaciques en U(VI) modérées ( $1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) à fortes ( $26 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Le but est (i) de confirmer/infirmier la formation d'espèces uranyle polynucléaires pour ces différentes teneurs surfaciques en U(VI) et (ii) de déterminer l'influence du pH et de la concentration uranyle aqueuse initiale sur leur formation. L'étude est réalisée dans une grande gamme de valeurs de pH et de concentrations aqueuses initiales en U(VI), favorisant la formation en solution (en l'absence de solide) soit d'espèces uranyle hydrolysées mononucléaires, soit polynucléaires et/ou colloïdales. Une seule étude a été reportée à ce jour sur la spéciation de surface de U(VI) en fonction du pH sur la silice, et elle s'est limitée à de fortes aires de surface minérale au contact de solutions peu concentrées en U(VI) ( $0,1$  à  $1 \text{ } \mu\text{M}$ ), favorisant la formation d'espèces uranyle hydrolysées mononucléaires en surface et en solution [20]. Le quartz représente un sorbant idéal pour étudier les processus de polynucléation/polymérisation de U(VI) en surface, du fait de sa faible surface spécifique, qui permet l'obtention de fortes concentrations uranyle de surface pour une grande gamme de concentration en U(VI) des solutions.

La deuxième partie de l'étude est consacrée à la caractérisation des espèces uranyle de surface pouvant coexister à l'interface hydroxyde d'aluminium « amorphe »/solutions uranyle, pour des aires de surface minérale élevées (de  $140$  à  $14000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et des concentrations surfaciques en U(VI) modérées ( $\approx 0,4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) à faibles ( $\approx 0,01 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). L'étude est réalisée pour deux valeurs de pH ( $\approx 4,2$  et  $\approx 6,2$ ), en faisant varier la concentration en ligands hydroxyle (i.e. l'aire de la surface minérale au contact de la solution), afin

d'obtenir *différents taux de saturation des sites*, pour une concentration aqueuse en U(VI) donnée. L'étude est réalisée dans la même gamme de concentrations aqueuses en U(VI) que pour le quartz. Du fait de sa forte surface spécifique ( $\approx 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ), l'hydroxyde d'aluminium utilisé permet l'obtention d'échantillons à faible concentration de surface en U(VI), pour des valeurs de  $[U]_i$  élevées.

Les principales techniques de spectroscopie de surface utilisées sont la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT), qui permettent de distinguer entre des atomes d'uranium ayant des environnements de coordination distincts, i.e. de distinguer si plusieurs espèces uranyle coexistent à la surface d'un minéral. Les spectres XPS et les spectres d'émission de fluorescence (et les temps de vie) obtenus par analyses SLRT sur l'uranium (VI) sorbé sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium sont interprétés en termes d'environnement de coordination des atomes d'uranium à l'interface. Cette interprétation se fait sur la base de données publiées dans la littérature sur l'environnement chimique et structural de l'uranium dans des espèces aqueuses, des minéraux et/ou des composés de surface uranyle, ainsi que sur la base de nos études préliminaires sur des minéraux uranyle de référence.

#### *Démarche utilisée*

Les expériences de sorption sont réalisées en réacteur fermé. Elles consistent à mettre des solutions uranyle au contact du quartz ou de l'hydroxyde d'aluminium à 298 K pendant un temps défini. Le partage de U(VI) entre la phase minérale (U sorbé sur le minéral et éventuellement U précipité sous forme de grandes particules), la phase colloïdale (colloïdes uranyle réels ou « pseudo-colloïdes ») et la phase dissoute est déterminé à la fin de l'expérience ; la « fraction minérale » collectée par centrifugation est analysée par des techniques spectroscopiques.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est utilisée pour identifier si différents types d'espèces uranyle coexistent aux interfaces. En effet, la valeur de l'énergie de liaison d'un électron U 4f ( $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{5/2})$  ou  $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{7/2})$ ) dépend (i) de l'environnement chimique de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. du nombre d'atomes d'oxygène équatoriaux liés à cet atome d'uranium (dans notre cas, deux atomes d'oxygène axiaux sont toujours liés à l'atome d'uranium) et (ii) de l'environnement structural de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. de la longueur des liaisons équatoriales entre les atomes d'uranium et d'oxygène ( $\text{U-O}_{\text{eq}}$ ). La spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) nous permet également d'identifier les différents types d'espèces uranyle fluorescentes et d'obtenir des informations sur la nature des ligands équatoriaux coordonnés à  $\text{UO}_2^{2+}$  et sur le mode de coordination, grâce à deux paramètres : le temps de vie de l'état excité de l'espèce  $i$  et la position des maxima de fluorescence présents sur le spectre d'émission. Enfin, des analyses par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) ont permis de déterminer un environnement de coordination moyen de l'uranium dans des échantillons de référence également analysés par XPS et SLRT.

Des études préliminaires à celles des systèmes solution uranyle/minéral ont été réalisées. D'une part, elles ont consisté à caractériser l'évolution de solutions uranyle, en l'absence de minéral, dans des conditions chimiques similaires à celles utilisées lors des expériences de « sorption ». Le but était (i) de connaître la stabilité dans le temps des solutions uranyle utilisées, (ii) d'identifier la formation éventuelle de colloïdes/précipités uranyle de type oxyde uranyle hydraté et enfin (iii) de préciser les conditions chimiques favorisant la formation de ces colloïdes et/ou de précipités uranyle. Nous disposons ainsi de données de référence, qui aident à l'interprétation des résultats expérimentaux sur la chimie des solutions après contact avec le minéral, et permettent d'évaluer l'influence du minéral sur l'évolution globale du système (« compétition » entre réactions de sorption, de formation de colloïdes et/ou de précipités uranyle). D'autre part, et notamment sur la base des expériences citées précédemment montrant l'instabilité de certaines solutions uranyle et la formation d'oxydes uranyle hydratés, nous avons synthétisé une telle phase (la métaschoepite) et avons déterminé l'environnement de coordination des atomes d'uranium (par analyses XPS, SLRT et EXAFS). La soddyite (ou l'orthosilicate uranyle) a également été synthétisé et analysé pour le cas du système quartz/solution uranyle. Un autre échantillon de référence utilisé dans nos études est le nitrate d'uranyle (produit commercial), étant donné que la solution électrolyte utilisée dans nos expériences de sorption est une solution de nitrate de sodium à 0,1 M. Nous disposons ainsi de données spectroscopiques de référence pour des minéraux uranyle d'intérêt dans nos études de sorption. Nous nous référons à ces données (et à celles reportées dans la littérature pour les minéraux et complexes/précipités de surface uranyle) pour interpréter les spectres XPS et les spectres d'émission de fluorescence (et les temps de vie) obtenus par analyses SLRT sur l'uranium (VI) sorbé sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium en terme d'environnements de coordination des atomes d'uranium à l'interface.

### *Plan de la thèse*

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le Chapitre 1 présente une revue bibliographique succincte sur l'interface minéral solution et les processus de « sorption » des actinides sur des hydroxydes d'aluminium, de fer et sur des minéraux silicatés.

Le Chapitre 2 présente les résultats de nos études préliminaires. Il présente les résultats des expériences de stabilité des solutions uranyle. Un résumé bibliographique y est inclus, portant sur les données thermodynamiques et structurales des espèces uranyle aqueuses. Enfin, il présente les analyses spectroscopiques (XPS, SLRT, EXAFS) de nos minéraux uranyle de référence, et précise l'environnement chimique et structural des atomes d'uranium dans ces phases.

Le Chapitre 3 présente notre étude du système quartz/solutions uranyle. Nous donnons des résultats expérimentaux sur la répartition de U(VI) entre phases aqueuse, colloïdale et minérale en fonction du pH (5-9), pour différentes concentrations aqueuses uranyle initiales

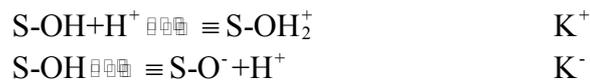
(1, 10, 50 et 100  $\mu\text{M}$ ), et discutons du processus qui contrôle les concentrations aqueuses finales en U(VI) dans le système (sorption ou formation de colloïdes/précipités de type oxyde hydraté uranyle). *La majeure partie de notre étude est consacrée à la « spéciation » de U(VI) en fonction du pH, à des concentrations surfaciques en uranium modérées à fortes, sur le quartz.* Nous donnons, sur la base des analyses spectroscopiques XPS et SLRT réalisées sur les fractions « quartz » (collectées à la fin des expériences) la répartition des différentes espèces uranyle de surface *en fonction du pH et la concentration en U(VI) du système.* Enfin, des hypothèses sur *l'environnement chimique et structural de l'uranium dans ces espèces* sont données.

Le Chapitre 4 présente notre étude du système hydroxyde d'aluminium « amorphe »/solutions uranyle, et est structuré comme le Chapitre 3. Après présentation des résultats expérimentaux, nous abordons l'étude *des espèces uranyle à l'interface en fonction de la concentration surfacique en uranium (variant de modérée à faible)*, pour différents pH ( $\approx 4,2$  et  $\approx 6,2$ ) et concentrations aqueuses uranyle initiales (1, 10, 50 et 100  $\mu\text{M}$ ). Nous discutons de *l'influence du pH et du taux de saturation en U(VI)* des sites de surface sur les espèces uranyle de surface, sur la base des analyses spectroscopiques XPS et SLRT réalisées sur la fraction « hydroxyde d'aluminium ». Là encore, nous avançons des hypothèses sur *l'environnement chimique et structural de l'uranium* dans les différentes espèces.

Enfin, dans la conclusion générale, nous résumons les conclusions des études des deux systèmes, en mettant l'accent sur leur contribution aux recherches actuellement menées sur la spéciation de surface de l'ion uranyle sur des minéraux de la silice et des (hydr-)oxydes d'aluminium.

## Chapitre I. L'interface minéral/solution et les mécanismes réactionnels de la « sorption » des actinides sur des minéraux

Placés en milieu aqueux, la surface des (hydr-)oxydes s'hydrate et se recouvre de groupes hydroxyle de surface (-OH). Ces groupes hydroxyle de surface possèdent une propriété particulière : ils sont amphotères, c'est-à-dire selon le domaine de pH, ils réagissent soit comme un acide, soit comme une base. Les réactions acide-base mettant en jeu de tels groupes peuvent être décrites de la manière suivante :



où S-OH représente un groupe hydroxyle de surface.

Les constantes d'acidité associées aux réactions de protonation et de déprotonation pour chaque groupe -OH sont notées  $K^+$  et  $K^-$ , respectivement, et sont définies par :

$$K^+ = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}]\{\text{H}^+\}} \quad \text{Equation 1}$$

$$K^- = \frac{[\text{SO}^-]\{\text{H}^+\}}{[\text{SOH}]} \quad \text{Equation 2}$$

Les sites de surface protonés, neutres et déprotonés sont représentés par  $\text{SOH}_2^+$ ,  $\text{SOH}$  et  $\text{SO}^-$ , respectivement.

Les concentrations en sites de surface  $[\text{S-OH}]$  sont exprimées en mol/g de minéral (ou en mol/m<sup>2</sup> en tenant compte de la surface spécifique du minéral), le centre métallique à la surface du minéral étant représenté par le symbole S. L'activité des ions  $\text{H}^+$  est représentée par  $\{\text{H}^+\}$ .

Les constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface sont représentées par  $K^+$  et  $K^-$ , respectivement. Elles représentent des constantes conditionnelles et elles dépendent de la charge de surface du minéral. Elles sont reliées aux constantes intrinsèques, dites « pseudo-conditionnelles », via un terme électrostatique dit de Boltzmann, qui représente le travail nécessaire pour éloigner un proton de la surface :

$$K^+ = K_{\text{int}}^+ \times \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad \text{Equation 3}$$

$$K^{\cdot} = K_{\text{int}}^{\cdot} \times \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad \text{Equation 4}$$

où  $K_{\text{int}}^{\cdot}$  est la constante d'équilibre intrinsèque pour une surface neutre hypothétique ;  $F$  est la constante de Faraday ;  $\Psi$  correspond à la différence de potentiel entre le site de surface et la solution ;  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température. Les constantes  $K_{\text{int}}^{\cdot}$  sont intrinsèques aux modèles de complexation de surface, qui reposent sur une description microscopique de l'interface minéral/solution.

Les groupements hydroxyle de surface peuvent être de deux types : ils peuvent être coordonnés à un centre métallique ( $M = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ), on parle alors de groupement hydroxyle terminal, ou à deux ou trois centres métalliques, on parle alors de groupement hydroxyle ponté.

L'adsorption est un terme général qui désigne la fixation d'espèces chimiques à l'interface minéral/solution, i.e. la formation de complexes entre les espèces chimiques en solution et les groupes fonctionnels de surface des minéraux. Il existe deux modes de complexation de surface : la complexation de surface de sphère interne mettant en jeu un processus chimique et la complexation de surface de sphère externe mettant en jeu un processus électrostatique entre les ligands hydroxyle de surface et les ions présents en solution.

La *complexation de surface de sphère externe* résulte de l'interaction électrostatique entre les ions aqueux et les groupements hydroxyle de surface de charge opposée aux espèces aqueuses. Dans ce cas, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation, il est lié à la surface par des forces électrostatiques.

La *complexation de surface de sphère interne* implique la participation des groupements hydroxyle terminaux, qui se comportent comme des bases de Lewis (i.e. comme des donneurs d'électrons) et qui peuvent interagir avec des acides de Lewis, tels que les ions métalliques aqueux. Dans ce cas, l'ion métallique accepte la paire d'électrons « offerte » par le groupement hydroxyle lors de la réaction. Ainsi, la coordination directe de l'ion métallique au groupement hydroxyle de surface induit une liaison chimique forte et à raccourcissement des liaisons entre l'ion métallique et l'atome d'oxygène des groupements hydroxyle de surface. L'adsorption des actinides à la surface de différents minéraux par l'intermédiaire de complexes de surface de sphère interne a pu être mise en évidence grâce à des techniques analytiques de surface telle que la spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Combes *et al.* [35] ont reporté des complexes neptunyle mononucléaire de sphère interne à la surface de la goethite. Des complexes uranyle mononucléaires, bidentés de sphère interne ont été identifiés à la surface de la silice, de la ferrihydrite et de l'alumine [23-25] et des complexes uranyle mononucléaires, monodentés de sphère interne ont été identifiés à la surface de la l'hématite [36]. Des études spectroscopiques utilisant la spectroscopie de luminescence à résolution

temporelle (SLRT) ont aussi reportées la formation de complexes de surface de sphère interne lors de l'adsorption de Cm(III) à l'interface alumine/solution [37].

Les réactions chimiques faisant intervenir des groupements hydroxyle de surface – protonation/déprotonation, formation de complexes de surface –, sont à l'origine de la création d'une charge de surface et d'un potentiel de surface. L'accumulation des contre-ions de la solution électrolyte au contact du minéral au sein d'une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) située à une certaine distance de la surface du minéral tend à compenser cette charge de surface. Différents modèles de complexation de surface sont disponibles, tels que le modèle à capacitance constante, le modèle à double couche diffuse et le modèle à triple couche [38-42]. Ils diffèrent les uns des autres par (i) la description microscopique de la double couche électrique et par (ii) la relation qui exprime la charge de surface en fonction du potentiel de surface (e.g. [43, 44]). Tous les modèles de complexation de surface tiennent compte des réactions de complexation de surface de sphère interne et de la ionisation des groupements hydroxyle de surface. La Figure 1 représente un schéma de l'interface décrite par le modèle à double couche diffuse.

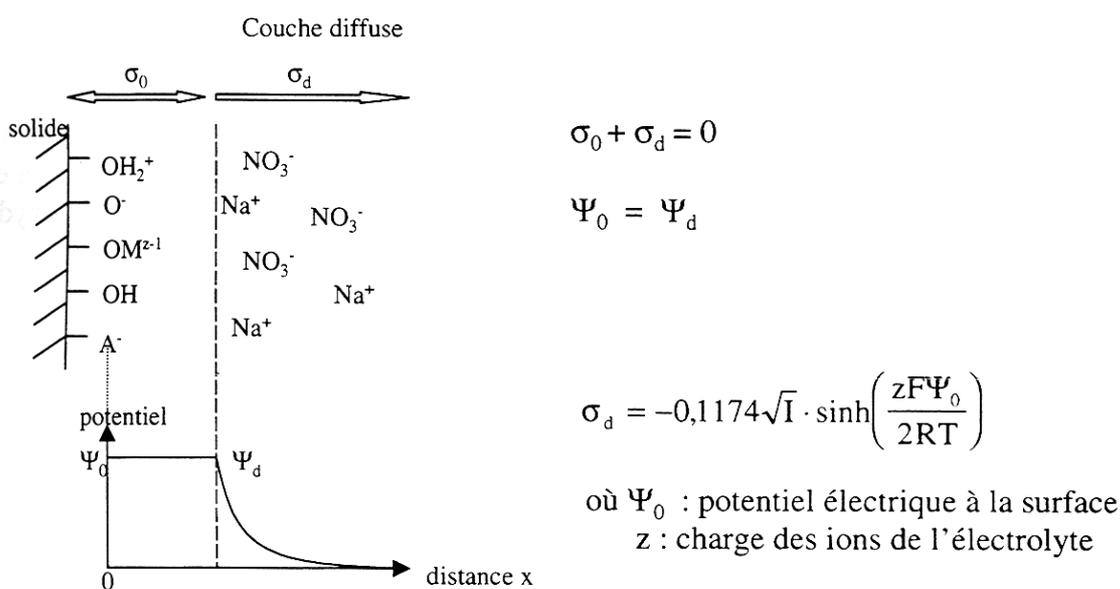


Figure 1 : Représentation de l'interface décrite par le modèle à double couche diffuse.

De manière générale, la réaction d'équilibre qui est à l'origine de la formation d'un complexe monodenté de sphère interne, et la constante thermodynamique associée, s'écrivent comme suit :



$$K_{\text{espèce}}^{\text{int}} = K_{\text{espèce}}^c \times \exp\left(\frac{(xm-y-1)F\Psi_0}{RT}\right) \quad \text{Equation 5}$$

Et :

$$K_{\text{espèce}}^c = \frac{[(S-OM_xOH_y)^{(xm-y-1)^+}] \{H^+\}^{(y+1)}}{[S-OH] \{M^{m+}\}^x} \quad \text{Equation 6}$$

Dans les équations décrites précédemment, les accolades et les crochets désignent les activités des espèces aqueuses et les concentrations des espèces de surface, respectivement. S-OH représente un groupement hydroxyle de surface,  $M^{m+}$  représente l'ion métallique,  $\psi_0$  représente le potentiel électrique de surface au plan 0, et  $K^{\text{int}}$  et  $K^c$  représentent les constantes intrinsèques et conditionnelles, respectivement.

Les modèles de complexation de surface représentent des outils performants qui permettent de décrire l'adsorption d'un ion métallique à la surface d'un sorbant, en prenant en compte (i) les propriétés de surface du sorbant et les caractéristiques de la phase aqueuse, (ii) l'adsorption compétitive des ions solutés, et (iii) la compétition entre les ligands de surface et les ligands présents en solution lors de la coordination de l'ion métallique. Par exemple, les modèles de complexation de surface ont été largement utilisés pour décrire les données macroscopiques de la sorption d'actinides, en fonction du pH, sur différents minéraux. Ces données ont été modélisées en prenant en compte la formation de complexes de surface de sphère interne (e.g. [11, 16-20, 22, 45]).

Typiquement, la sorption des actinides sur des (hydr-)oxydes est dépendante du pH : elle augmente fortement sur une gamme étroite de pH, on parle alors de saut de sorption. Pour un minéral donné, la position du saut de sorption enregistré lors d'expériences de sorption des actinides à l'état de traces sur des (hydr-)oxydes est fortement dépendante (i) de la concentration totale en ligands hydroxyle du système (i.e. de la concentration du sorbant et de sa surface spécifique) et (ii) du degré d'oxydation des actinides. La force ionique des solutions au contact du sorbant a, en général, peu ou pas d'influence, suggérant la prédominance de la complexation de surface de sphère interne. La tendance des ions métalliques à former des complexes de surface de sphère interne suit celle de la formation des espèces hydrolysées en solution [4]. En effet, il existe une analogie entre la réaction de complexation de surface et la réaction de formation des espèces hydrolysées en solution décrite ci-après :



En supposant qu'il existe bien une corrélation entre la complexation de surface et la formation des produits d'hydrolyse, la force des complexes de surface d'un élément actinide à différents degrés d'oxydation suit la tendance qui suit, à savoir :  $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ . Plusieurs auteurs ont apporté l'évidence de relations linéaires entre la constante de formation du premier produit d'hydrolyse et la constante intrinsèque associée à la formation des espèces de surface de type  $S-OM^{(m-1)^+}$ , par exemple sur la  $\gamma$ -alumine [46], sur la silice amorphe [41], sur des hydroxydes de fer [47], sur des (hydr-)oxydes d'aluminium et la kaolinite [11, 48].

Les études expérimentales et de modélisation s'accordent pour attribuer une affinité plus forte des ions actinide formés sur les sites aluminol de surface comparé aux sites silanol de surface [18, 22, 49]. Ce résultat est en accord avec les propriétés de base de Lewis des groupements hydroxyle terminaux des oxydes, qui s'expriment par le rapport du nombre de coordination de valence ( $N_{CV}$ ) [50]. Le rapport du nombre de coordination de valence représente le rapport de la charge du métal sur le nombre d'atomes d'oxygène coordonnés au métal. Par exemple, dans le cas du quartz, les quatre atomes d'oxygène coordonnés à l'atome de silicium partagent une charge de +4, ce qui confère à chaque atome d'oxygène une charge effective de +1 ( $N_{CV} = 1$ ). Dans le cas des oxydes d'aluminium, les six atomes d'oxygène coordonnés à l'atome d'aluminium partagent une charge de +3, ce qui confère à chaque atome d'oxygène une charge effective de +1/2 ( $N_{CV} = 1/2$ ). En d'autres termes, l'attraction exercée par l'ion métallique sur les électrons de valence des atomes d'oxygène d'un groupement hydroxyle est plus importante pour un groupement silanol que pour un groupement aluminol. De plus, dans un groupement hydroxyle de surface, plus forte est l'attraction du métal sur les électrons de valence de l'atome d'oxygène, plus faible est l'attraction de l'atome d'oxygène sur le proton. Ceci explique la différence de comportement lors de la protonation de la surface des oxydes d'aluminium et de silicium : la surface des oxydes de silicium est chargée négativement sur une large gamme de pH, alors que la surface des oxydes d'aluminium est chargée positivement sur une large gamme de pH (Figure 2 et Figure 3). Par conséquent, chaque type d'oxydes possède ses propres caractéristiques de protonation de surface. La valeur du pH pour laquelle la charge de surface est nulle correspond au point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ). Pour cette valeur de pH particulière, le nombre de sites hydroxyle de surface protonés est égal au nombre de sites hydroxyle de surface déprotonés. Les valeurs des pH au point de charge nulle d'(hydr-)oxydes et d'argiles sont publiées dans la littérature (e.g. [44]). En présence d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  uniquement, les (hydr-)oxydes d'aluminium possèdent une valeur de  $pH_{PCN}$  élevée, alors que les oxydes de manganèse, les oxydes de silicium et les argiles telles que la kaolinite ou la montmorillonite possèdent une valeur de  $pH_{PCN}$  plus petite. De plus, la complexation de sphère interne d'anions (resp. cations) induit un décalage vers des valeurs faibles (resp. élevées) du  $pH_{PCN}$ .

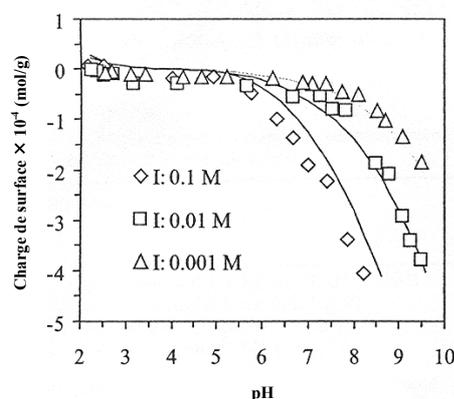


Figure 2 : Variation de la charge de surface à un gel de silice mis au contact de solutions électrolyte  $NaClO_4$  de différentes concentrations ( $I$ ), en fonction du pH (la charge de surface est mesurée par titrages potentiométriques) et comparaison avec les courbes modélisées obtenues en appliquant les données mentionnées dans [11].

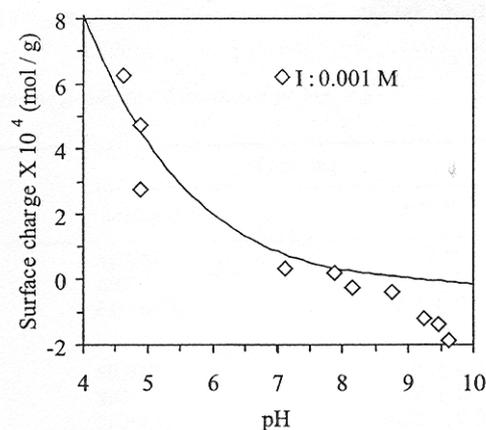


Figure 3 : Variation de la charge de surface d'un gel d'aluminium mis au contact d'une solution électrolyte  $\text{NaClO}_4$  de concentration (I), en fonction du pH (la charge de surface est mesurée par titrages potentiométriques) et comparaison avec la courbe modélisée obtenue en appliquant les données mentionnées dans [11].

La modélisation de la sorption des actinides nécessite donc de connaître les propriétés acide-base des minéraux. Par exemple, la description de la sorption de l'ion uranyle sur un gel d'aluminium a été rendue possible en prenant compte, lors de la modélisation, la participation de la complexation de surface de sphère interne de l'ion uranyle et la réaction d'ionisation des groupements aluminol de surface. Sverjensky et Sahai [51] ont développé une méthode pour estimer les constantes de protonation intrinsèques utilisées dans les modèles de complexation de surface. Les propriétés acide/base des minéraux sont, par conséquent, généralement déterminées en ajustant les données expérimentales grâce aux modèles de complexation de surface. Dans la pratique, les expériences réalisées pour déterminer les caractéristiques de surface des minéraux sont des titrages potentiométriques, au cours desquels on mesure l'adsorption spécifique des contre-ions de la solution électrolyte à la surface du minéral [11]. L'interprétation de telles expériences est rendue complexe, puisque des réactions autres que la protonation de la surface peuvent aussi formées des protons lors du titrage. De plus, des ions de l'électrolyte peuvent s'adsorber en tant que complexes de surface de sphère externe et contribuer aussi à la charge de surface du minéral à forte force ionique. La capacité d'un modèle de complexation de surface à rendre compte de la variation de la charge de surface du minéral en fonction du pH et de la force ionique varie d'un modèle de complexation de surface à l'autre [42]. Un inconvénient de la procédure d'ajustement semble être le nombre élevé de paramètres d'ajustement.

La forme et la position du saut de sorption peut être modifiée lorsque la concentration aqueuse en actinides augmente. Des tentatives d'explications semblent attribuer cette modification du saut de sorption à une saturation progressive des sites de surface forts des minéraux et/ou à une participation de réactions telles que la polymérisation et la précipitation de surface, ou la précipitation homogène. Cette dernière peut intervenir dans les expériences au cours desquelles des précipités de petite taille se forment et contrôlent la teneur finale des solutions au contact du minéral (e.g. [52]). La présence de ligands carbonate en solution peut

aussi affecter la forme de la courbe de sorption ; ces ligands aqueux ayant en général pour effet de diminuer la sorption des actinides à pH basiques.

La modélisation fiable de l'effet de la concentration aqueuse en actinides et de la présence de ligands carbonate en solution sur la sorption nécessite d'acquérir des connaissances sur la structure des espèces actinide de surface. La Figure 4 illustre les différents types d'espèces qui peuvent se former à l'interface minéraux/solution.

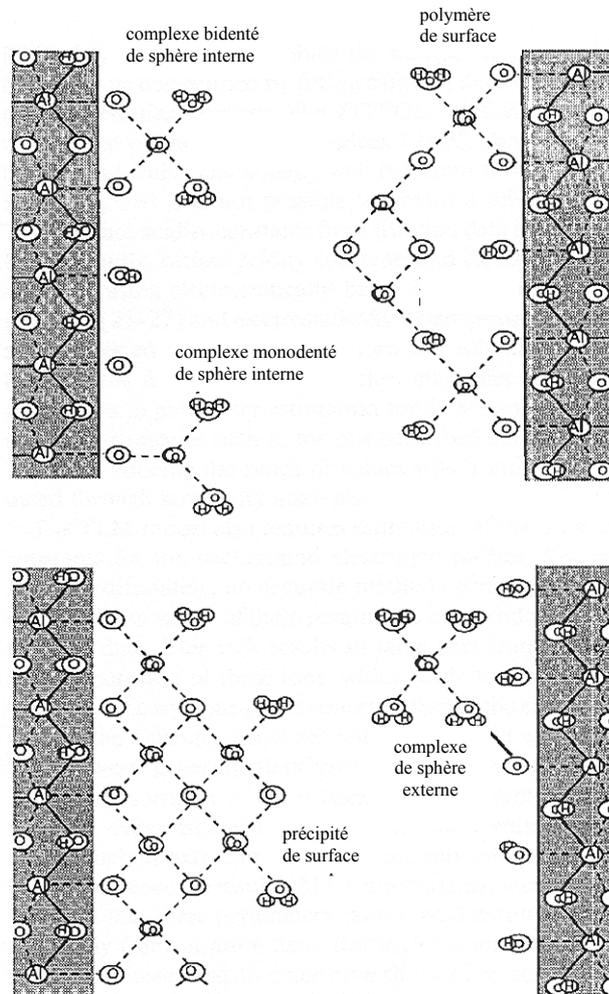


Figure 4 : Représentation schématique des différents types d'espèces susceptibles de se former à l'interface minéral/solution.

## Chapitre II. Etudes préliminaires

### Introduction

Ce chapitre présente des études préliminaires à celles réalisées pour les systèmes solution uranyle/minéral. L'interprétation de données expérimentales de la sorption de l'ion uranyle sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium requiert des connaissances préalables :

- sur les espèces uranyle aqueuses, les phases colloïdales et/ou précipités uranyle susceptibles de se former dans des conditions physico-chimiques similaires à celles utilisées lors des expériences de « sorption » ;
- des données structurales et thermodynamiques relatives à ces espèces/composés uranyle.

En solution aqueuse, l'uranium au degré d'oxydation +VI se présente sous la forme de cations trans-dioxo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), appelés cations uranyle [2]. La structure linéaire de l'ion uranyle, i.e. la distribution des électrons entre l'uranium et les deux atomes d'oxygène, confère à l'uranium une charge « effective » de  $3,3 \pm 0,1$  répartie dans le plan équatorial de la molécule, plan perpendiculaire à l'axe formé par l'alignement O-U-O [2, 3]. Du fait de cette localisation particulière de la charge autour de l'uranium, la complexation de  $\text{UO}_2^{2+}$  se produit exclusivement dans le plan équatorial de la molécule. Les réactions en solution à considérer en tout premier lieu dans nos études sont les réactions d'hydrolyse, qui produisent des espèces uranyle mononucléaires, polynucléaires et colloïdales [3, 4, 53]. Ces deux derniers types d'espèces se forment par ponts oxygène, et leur taille varie de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. De nombreux auteurs reportent que des oxydes uranyle hydratés se forment initialement à partir de solutions uranyle concentrées dans lesquelles des espèces uranyle polynucléaires préexistent. Les phases formées sont microcristallines ou amorphes, éventuellement de petite taille ou de taille colloïdale, au lieu de la schoepite macro cristalline [6-8]. Or, la solubilité des oxydes uranyle hydratés dépend de la taille et de la cristallinité des particules formées [52, 54]. Ainsi, du fait de la persistance de ces structures métastables, les réactions de « sorption » de l'ion uranyle peuvent contrôler largement le comportement de U(VI) dans des systèmes solution/minéral, même s'ils sont très concentrés en uranium. Il n'en reste pas moins nécessaire de détecter si des phases de type oxyde uranyle hydratés peuvent se former dans nos systèmes solution/quartz et hydroxyde d'aluminium. La présence de ligands carbonate en solution tend à stabiliser l'ion uranyle sous forme d'ion complexe. Bien que toutes les précautions nécessaires aient été prise dans nos expériences de sorption pour exclure la présence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, nous considérons également dans nos études préliminaires l'effet de ligands carbonate en solution sur la formation de précipités/colloïdes de type oxyde uranyle hydratés. Dans le cas particulier du système solution/quartz, la présence de ligands silicate en solution (dus à la dissolution du quartz), dont la concentration

varie en fonction du pH, peut conduire également à la formation de phases peu solubles de type silicate uranyle [55-57].

Nos études préliminaires ont, d'une part, consisté à étudier la **stabilité de solutions uranyle**, en l'absence de minéral, dans des conditions chimiques similaires à celles utilisées lors des « expériences de sorption ». Le but était (i) d'identifier la *formation éventuelle de colloïdes/précipités uranyle de type oxyde uranyle hydraté* et (ii) de préciser *les conditions chimiques favorisant la formation de ces colloïdes et/ou de ces précipités uranyle*. Nous disposons ainsi de données de référence, qui aident à l'interprétation des résultats expérimentaux sur la chimie des solutions après contact avec le minéral, et permettent d'évaluer l'influence du minéral sur l'évolution globale du système (« compétition » entre réactions de sorption, de formation de colloïdes et/ou de précipités uranyle). D'autre part, nous avons réalisé des études spectroscopiques (XPS, SLRT et EXAFS) sur **des minéraux uranyle** d'intérêt dans nos études de sorption. *Le but était de disposer de données de référence pour (i) interpréter les spectres XPS et les spectres d'émission de fluorescence (et les temps de vie) obtenus par analyses SLRT sur l'uranium (VI) sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium, et pour (ii) émettre des hypothèses sur les environnements de coordination des atomes d'uranium à l'interface*. Sur la base des expériences citées précédemment montrant la formation d'oxydes uranyle hydratés, nous avons synthétisé la métaschoepite et l'avons analysée. La soddyite (ou orthosilicate d'uranyle) a également été synthétisée et analysée pour le cas du système quartz/solution uranyle. Le nitrate d'uranyle (produit commercial) a aussi été considéré étant donné que la solution électrolyte utilisée est une solution  $\text{NaNO}_3$  0,1 M.

Ce chapitre est divisé en six parties.

Les premières parties présentent essentiellement des revues bibliographiques sur les espèces uranyle aqueuses, dont l'étude n'a pu être réalisée dans ce travail. Au préalable, la structure et le diagramme des orbitales moléculaires de  $\text{UO}_2^{2+}$  sont présentés dans la première partie. Les parties 2 et 3 donnent les données structurales et thermodynamiques, respectivement, des produits d'hydrolyse, des complexes silicatés et carbonatés de l'ion uranyle. Des diagrammes de la distribution des espèces uranyle aqueuses dans nos solutions expérimentales, calculés à partir de données thermodynamiques recommandées, sont donnés dans la partie 4.

Les parties 5 et 6 concernent nos études préliminaires. La partie 5 présente les résultats sur la stabilité des solutions uranyle, et sur la formation de colloïdes et/ou de précipités uranyle, qui sont interprétés à partir de diagrammes de spéciation de l'ion uranyle et de courbes de solubilité de minéraux uranyle. Enfin, la partie 6 reporte les analyses spectroscopiques (XPS, SLRT, EXAFS) de nos minéraux uranyle de référence, et précise l'environnement chimique et structural des atomes d'uranium dans ces phases.

## II.1. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $\text{UO}_2^{2+}$

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ( $Z = 8$ ) et de l'uranium ( $Z = 92$ ) s'écrivent  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  et  $[\text{Rn}] (5f)^3(6d)^1(7s)^2$ , où  $[\text{Rn}]$  représente la configuration électronique  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(4f)^{14} (5d)^{10} (6s)^2(6p)^6$ , respectivement. Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium ( $\text{U}^{6+}$ ) devient  $[\text{Rn}] (5f)^0(6d)^0(7s)^0$ , tandis que la configuration électronique de chaque ligand oxygéné ( $\text{O}^{2-}$ ) est  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ . D'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence U(5f) et U(6d) de  $\text{U}^{6+}$  sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de  $\text{UO}_2^{2+}$  [58-63] montrent que l'orbitale atomique U(5f) contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie) de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Si les auteurs s'accordent pour attribuer aux orbitales atomiques 5f de l'uranium un rôle prédominant dans la formation de la liaison uranium-oxygène, ils sont en revanche partagés sur la participation des orbitales atomiques 6p de l'uranium à cette liaison. Depuis les années 50, la description des orbitales moléculaires de valence de  $\text{UO}_2^{2+}$  a donc donné lieu à de nombreux débats. Meinrath [64] a publié récemment une synthèse des études réalisées dans ce domaine dont les points principaux sont reportés ci-dessous (points (i) à (iii)).

(i) L'étude détaillée réalisée par Denning *et al.* [65] sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle a établi que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie  $\sigma_u$  ;

(ii) L'orbitale LUMO de l'ion uranyle est de symétrie  $\phi_u$  ; elle est formée à partir d'une orbitale atomique U(5f) vide ;

(iii) Même si l'ordre énergétique et le caractère des orbitales moléculaires plus stables en énergie que la HOMO varient suivant les calculs, il existe un consensus : l'orbitale atomique de cœur U(6p) se combine avec les orbitales atomiques O(2s) et O(2p) des ligands oxygénés pour former la liaison U-O. Ce résultat, issu de la théorie, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : le déplacement chimique du signal associé aux électrons 6p de l'uranium de plusieurs minéraux uranyle a été relié à la longueur de la liaison uranium-oxygène dans ces composés et a été interprété sur la base du recouvrement U(6p)-O(2s) [66].

## II.2. Données structurales des espèces uranyle aqueuses

### II.2.1. Les produits d'hydrolyse

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Les déprotonations successives de ces molécules

d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [8, 67-69]. Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  (I) et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation  $\text{UO}_2^{2+}$  (Figure 5).

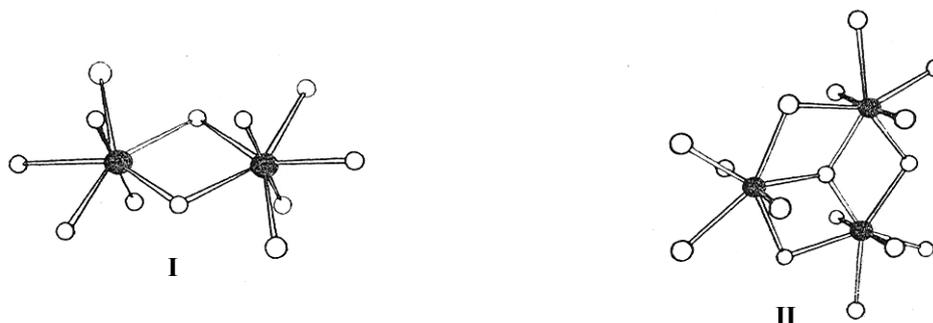


Figure 5 : Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  (I) et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  (II) [70].

Les paramètres structuraux communs à ces deux espèces sont (i) le nombre de coordination de chaque ion uranyle égal à 5 – le nombre de ligands hydroxo coordonnés au cation  $\text{UO}_2^{2+}$  est égal à 2 et 3 pour les complexes I et II, respectivement ; le nombre de ligands aquo étant défini de façon à compléter l'environnement de coordination de chaque cation – et (ii) la coordination des ligands dans le plan équatorial de la molécule, plan perpendiculaire au cation linéaire  $\text{UO}_2^{2+}$ . Cependant, les complexes I et II possèdent des caractéristiques structurales qui leur sont propres. Ainsi, dans le trimère (II), les trois cations uranyle forment un triangle équilatéral, les atomes d'uranium étant séparés de 3,86 Å. Ils sont reliés entre eux par des ponts oxygène, la distance U-O entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène qui forment le pont est égale à 2,23 Å. Les atomes d'oxygène qui forment les ligands aquo sont en revanche situés à une distance moyenne de 2,40 Å de l'atome d'uranium central. Dans le dimère (I), les atomes d'uranium sont distants de 3,94 Å.

### II.2.2. Les complexes uranyle carbonatés

Il existe des données publiées relatives aux structures des espèces carbonatées de l'ion uranyle  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ .

(i) La structure du complexe tri-carbonato uranyle  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  résulte de l'association de l'ion uranyle, qui occupe une position centrale, et de trois ligands  $\text{CO}_3^{2-}$  bidentés situés dans le plan équatorial à l'axe formé par l'ion uranyle [71]. La structure géométrique du complexe est représentée sur la Figure 6.

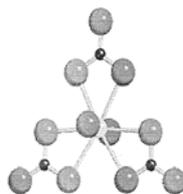


Figure 6 : Représentation de la structure géométrique du complexe tri-carbonato uranyle  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  [71]. La charge globale -4 du complexe n'est pas indiquée sur la figure.

L'environnement de coordination de l'uranium dans le complexe  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  a été étudié dans différentes études [71-73] : six des neuf atomes d'oxygène équatoriaux des trois ligands carbonatés sont directement reliés à l'atome d'uranium central et situés à 2,43 Å, les trois autres sont plus éloignés de l'atome d'uranium central et sont situés à une distance de 4,12 Å de celui-ci. La distance qui sépare les trois atomes de carbone de l'atome d'uranium central est égale à 2,88 Å.

La formation du complexe  $UO_2CO_3$  s'explique par la coordination d'un ligand bidenté  $CO_3^{2-}$  à l'atome d'uranium central de l'ion uranyle. Une étude théorique complète a été menée afin de déterminer la position des atomes autour de l'ion uranyle [74]. Le principal résultat qui ressort de cette étude est le suivant : les deux atomes d'oxygène « liants » du ligand  $CO_3^{2-}$  sont situés à une distance comprise entre 2,27 Å et 2,33 Å de l'atome d'uranium central.

## II.3. Données thermodynamiques des espèces uranyle aqueuses

### II.3.1. Les produits d'hydrolyse

La réaction de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et la constante de formation associée s'écrivent comme suit :



$$\beta_{q,m}^0 = \frac{\{[(UO_2)_m(OH)_q]^{2m-q}\} \times \{H^+\}^q}{\{UO_2^{2+}\}^m} \quad \text{Equation 7}$$

où  $\{[(UO_2)_m(OH)_q]^{2m-n}\}$ ,  $\{H^+\}$  et  $\{UO_2^{2+}\}$  sont les activités de l'hydroxy-complexe, du proton et de l'ion uranyle hydraté, respectivement ; m et n sont les coefficients stœchiométriques de la réaction d'hydrolyse.

Les valeurs des constantes de formation de certains produits d'hydrolyse, ainsi que l'existence même de certains espèces uranyle hydrolysées, ont été – et sont encore – discutées dans la littérature. Pour illustrer les désaccords existant entre les études publiées sur les espèces uranyle hydrolysées, le Tableau 3 reporte deux bases de données thermodynamiques

sélectionnées – l'une recommandée par l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) et l'autre par l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) –, issues de revues bibliographiques réalisées par deux groupes d'experts internationaux [53, 75]. Les sélections s'accordent uniquement sur les valeurs des constantes de formation des espèces  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ . La sélection de Grenthe *et al.* [53] comporte des valeurs estimées qui diffèrent de celles reportées dans la sélection de Fuger *et al.* [75] – c'est le cas des complexes  $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  – ou qui n'y sont pas répertoriées. Fuger [76] discute les valeurs des constantes d'équilibre des deux sélections et note que les données recommandées par Grenthe *et al.* [53], et validées par l'AEN, sont issues d'études plus approfondies.

Les données recommandées en 1992 par Grenthe *et al.* [53] pour la formation des espèces  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  ont été confirmées par des études ultérieures. Choppin et Mathur [77] ont établi que la valeur de la constante d'équilibre  $\log^* \beta_{1,1}^0 \text{UO}_2\text{OH}^+$  est égale à  $-(5,91 \pm 0,08)$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  et à force ionique 0,1 M. Bruno et Sandino [78] ont reporté des valeurs de constantes d'équilibre égales, à l'état standard, à  $-(15,6 \pm 0,01)$  et  $-(20,2 \pm 0,1)$  pour les réactions de formation des espèces  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ , respectivement. La détermination précise de la valeur de la constante de formation du complexe  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  a également fait l'objet de plusieurs études depuis 1992, dont les résultats sont compatibles avec les valeurs « limites » recommandées par Grenthe *et al.* [53] et Fuger *et al.* [75]. Choppin et Mathur [77] ont proposé une valeur de  $\log^* \beta_{2,1}^0 \text{UO}_2(\text{OH})_2$  inférieure à -12 qui se rapproche de celle de Fuger *et al.* [75]. Silva [79] et Torrero *et al.* [7] ont reporté une valeur de  $\log^* \beta_{2,1}^0 \text{UO}_2(\text{OH})_2$  inférieure ou égale à -11,5.

Néanmoins, les valeurs de certaines constantes d'équilibre recommandées par Grenthe *et al.* [53] n'ont pas encore été confirmées. C'est le cas pour les constantes d'équilibre associées aux réactions de formation des espèces  $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  et  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ . Des études récentes reportent même des valeurs de constantes d'équilibre  $\log^* \beta_{2,2}^0 (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  et  $\log^* \beta_{5,3}^0 (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  égales à  $-(6,14 \pm 0,05)$  et  $-(17,00 \pm 0,50)$ , respectivement, qui sont plus faibles que celles sélectionnées par Grenthe *et al.* [53] et Fuger *et al.* [75]. Ainsi, le choix des valeurs des constantes de formation des espèces uranyle hydrolysées reste délicat, en raison des disparités existant entre les données publiées. Le Tableau 4 liste l'ensemble des constantes de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle, à l'état standard, qui ont été retenues dans notre étude pour réaliser des calculs de la distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle.

Tableau 3 : Réactions de formation des espèces uranyle hydrolysées et valeurs des constantes de formation ( $\log^* \beta_{q,m}^0$ ) à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K) sélectionnées par Grenthe et al. [53] et Fuger et al. [75].

Réaction	Espèce	$\log^* \beta_{q,m}^0$ (valeur recommandée)	
		[53]	[75]
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{UO}_2\text{OH}^+$	$-(5,2 \pm 0,3)$	$-(5,76 \pm 0,10)$
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\leq -10,3^\diamond$	$-(13,00 \pm 0,25)$
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$-(19,2 \pm 0,4)^\diamond$	$\diamond\diamond$
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$-(33 \pm 2)^\diamond$	$\diamond\diamond$
$2\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	$-(2,7 \pm 1,0)^\diamond$	$-(4,06 \pm 0,15)$
$2\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$-(5,62 \pm 0,04)$	$-(5,54 \pm 0,04)$
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	$-(11,9 \pm 0,3)$	$\diamond\diamond$
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+(\text{aq}) + 5\text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$-(15,55 \pm 0,12)$	$-(15,44 \pm 0,10)$
$3\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-(\text{aq}) + 7\text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$-(31 \pm 2)^\diamond$	$\diamond\diamond$
$4\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+(\text{aq}) + 7\text{H}^+(\text{aq})$	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$-(21,9 \pm 1,0)^\diamond$	$\diamond\diamond$

$^\diamond$  Valeur estimée

$\diamond\diamond$  Valeur non répertoriée

Tableau 4 : Valeurs des constantes de formation ( $\log^* \beta_{q,m}^0$ ) des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle, à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K), utilisées dans notre étude.

Espèces uranyle en solution	$\log^* \beta_{q,m}^0$
$\text{UO}_2\text{OH}^+$	$-5,2^a$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$-11,5^b$
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$-19,74^c$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$-5,62^a$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$-15,55^a$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$-32,7^d$
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$-21,9^a$
$\text{UO}_2\text{NO}_3^+$	$0,3^a$

<sup>a</sup> Grenthe et al. [53], <sup>b</sup> Silva [79], <sup>c</sup> Bruno et Sandino [78], <sup>d</sup> Silva et al. [80]

### II.3.2. Les complexes uranyle carbonatés

Lorsqu'ils sont dissous en solution, les carbonates coexistent sous la forme de trois espèces aqueuses à l'équilibre  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pour exemple, la Figure 7 donne la distribution des trois espèces aqueuses dans une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M en fonction du pH, pour une pression partielle de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ) constante et égale à  $10^{-2}$  atm. Dans ces conditions, l'espèce  $\text{HCO}_3^-$  prédomine sur la gamme de pH 4-9 ; sa concentration passe de  $\approx 10^{-6}$  M pour un pH de 4 à  $10^{-2}$  M pour un pH de 8. L'espèce  $\text{CO}_3^{2-}$  est toujours minoritaire comparée à  $\text{HCO}_3^-$  sur la même gamme de pH.

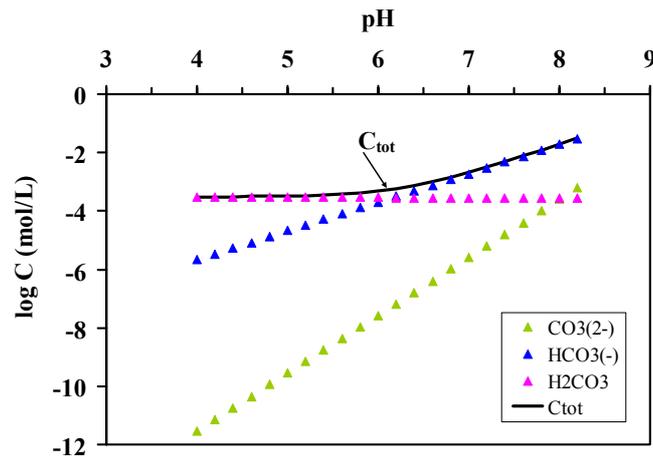
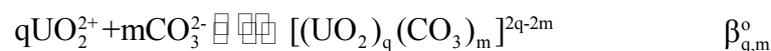


Figure 7 : Distribution des espèces carbonatées en équilibre avec une atmosphère de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm) en fonction du pH. Le tracé épais représente la concentration totale en carbonates dissous ( $C_{\text{tot}}$ ) ; (Solution électrolyte : 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ ).

En présence de carbonates dissous, des réactions de complexation entre l'ion uranyle et les ligands carbonatés présents en solution se produisent. La réaction de formation des complexes carbonatés de l'ion uranyle et la constante de formation associée s'écrivent comme suit :



$$\beta_{q,m}^0 = \frac{\{[(\text{UO}_2)_q(\text{CO}_3)_m]^{2q-2m}\}}{\{\text{UO}_2^{2+}\}^q \times \{\text{CO}_3^{2-}\}^m} \quad \text{Equation 8}$$

Où  $\{[(\text{UO}_2)_q(\text{CO}_3)_m]^{2q-2m}\}$ ,  $\{\text{UO}_2^{2+}\}$  et  $\{\text{CO}_3^{2-}\}$  sont les activités du complexe uranyle carbonaté de l'ion uranyle, de l'ion uranyle et de  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivement ; q et m sont les coefficients stœchiométriques de la réaction d'équilibre.

Le Tableau 5 donne les constantes de formation des complexes carbonatés de l'ion uranyle, à l'état standard, qui ont été retenues dans notre étude pour réaliser les calculs de distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle (produits d'hydrolyse et espèces

carbonatées de l'ion uranyle). La formation de complexes mixtes hydroxo-carbonates de l'ion uranyle est négligée dans notre étude.

Tableau 5 : Valeurs des constantes de formation ( $\log\beta_{q,m}^0$ ) des espèces carbonatées de l'ion uranyle, à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K), utilisées dans notre étude.

Espèces uranyle en solution	$\log\beta_{q,m}^0$	Référence
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	9,94	[81]
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16,61	[81]
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$	-0,86	[53]
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,84	[81]

### II.3.3. Les complexes uranyle silicatés

L'ion uranyle peut se complexer avec les ligands silicatés présents initialement en solution, sous la forme d'acide silicique de formule  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Il peut en particulier former le complexe  $[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+$ . La réaction de formation de ce complexe uranyle silicaté s'écrit :



La constante de formation associée à ce complexe uranyle silicaté est notée  $\beta^0$ . Dans la littérature, il existe une gamme étendue de valeurs pour cette constante de formation. La valeur de la constante de formation la plus élevée égale à  $\log\beta^0 = -1,67 \pm 0,20$  déterminée dans des conditions expérimentales pour lesquelles la polymérisation de l'acide silicique n'est pas favorisée, est reportée par Moll *et al.* [82] dans leur étude sur la complexation de l'ion uranyle par l'acide silicique. En revanche, une valeur plus petite ( $\log\beta^0 = -2,75$ ) est proposée par Jensen et Choppin [83] dans leur étude sur la formation de l'orthosilicate d'uranyle. Le complexe  $[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+$  n'est pas le seul complexe silico-uranyle connu. En effet, il est reporté dans la littérature qu'au-dessus d'une concentration limite de Si dissous sous forme d'acide silicique égale à  $2 \cdot 10^{-3}$  M, l'acide silicique est capable de se condenser. La réaction de condensation, qui dépend du pH et du temps de vieillissement des solutions forme des espèces polymères silicées [84]. Plusieurs auteurs soutiennent qu'une valeur de constante de formation élevée semble être la plus appropriée pour décrire la réaction de formation des complexes polysilicés de l'ion uranyle [83, 85]. Jensen et Choppin [83] ont établi une constante d'équilibre  $\log K$  égale à -1,82 pour la réaction de formation d'un complexe polysilico-uranyle. Hrneck et Irlweck [85] ont reporté des valeurs de constante de formation de complexes uranyle en présence de diacide et de polyacide silicique compatibles avec celles proposées par Jensen et Choppin [83].

## II.4. Calcul de la distribution initiale des espèces uranyle aqueuses de nos solutions expérimentales

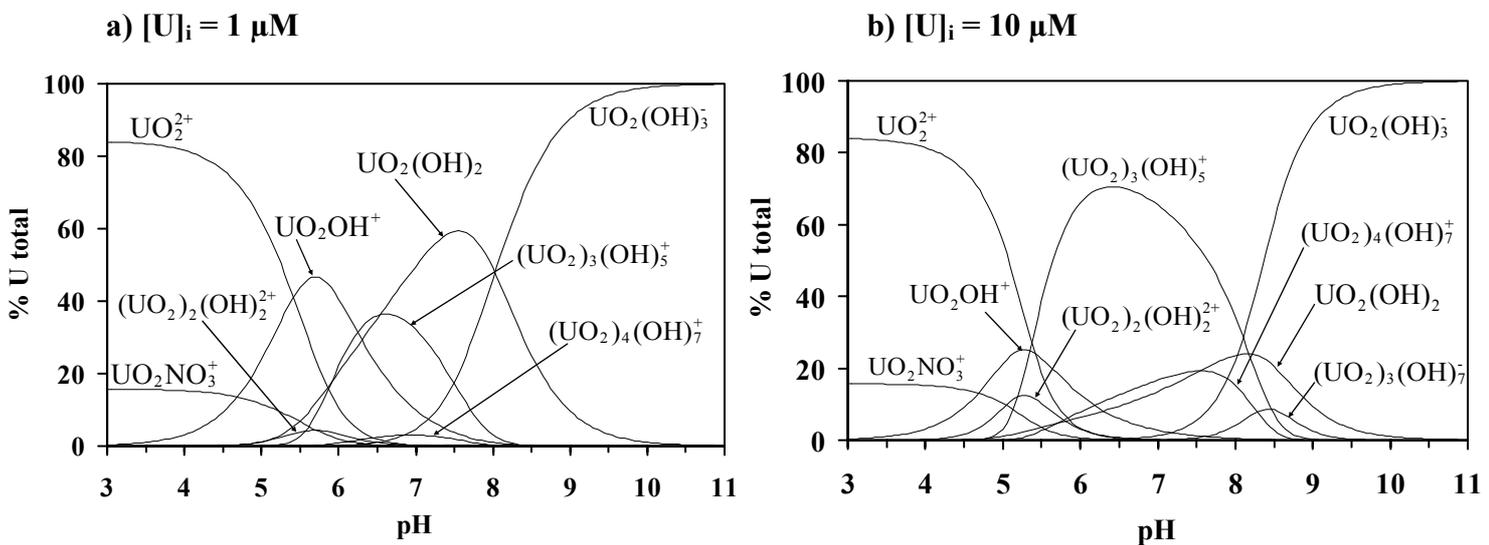
### II.4.1. Le système U(VI)/solution électrolyte NaNO<sub>3</sub>

Dans notre étude, nous nous sommes attachés à exclure la présence de CO<sub>2</sub> atmosphérique dans nos expériences de « sorption ». Nous présentons ici la distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, pour U(VI) présent dans des solutions électrolytes 0,1 M NaNO<sub>3</sub> maintenues à 298 K et à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, et pour différentes concentrations totales en uranium.

Le logiciel FITEQL – version 3.1 [86] a été utilisé pour calculer la spéciation de l'ion uranyle en solution. Le modèle utilise la loi de Debye-Hückel pour le calcul des coefficients d'activité des espèces aqueuses. Les constantes de formation des produits d'hydrolyse utilisées sont reportées dans le Tableau 4. Il est à noter que la précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte dans les calculs. Les diagrammes de spéciation de la Figure 8 correspondent donc à un « état initial » de nos solutions expérimentales.

La Figure 8 reporte la distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, en l'absence de ligands carbonate. Cette distribution est fortement dépendante du pH et de la concentration initiale en uranium des solutions ([U]<sub>i</sub>). Les principales informations données par les diagrammes de la Figure 8 sont les suivantes :

- (i) pour [U]<sub>i</sub> = 1 μM, les complexes mononucléaires de l'ion uranyle prédominent sur toute la gamme de pH considérée, et coexistent avec le complexe polynucléaire (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup> uniquement entre pH 5,5 et 7,5 ;
- (ii) pour [U]<sub>i</sub> ≥ 10 μM, les complexes uranyle polynucléaires prédominent dans la gamme de pH 5,5-8,5, et les espèces mononucléaires sont majoritaires à pH < 5,5 ;
- (iii) quelle que soit la concentration en U(VI) des solutions, l'ion uranyle est présent uniquement sous la forme du complexe mononucléaire UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> à pH > 10.



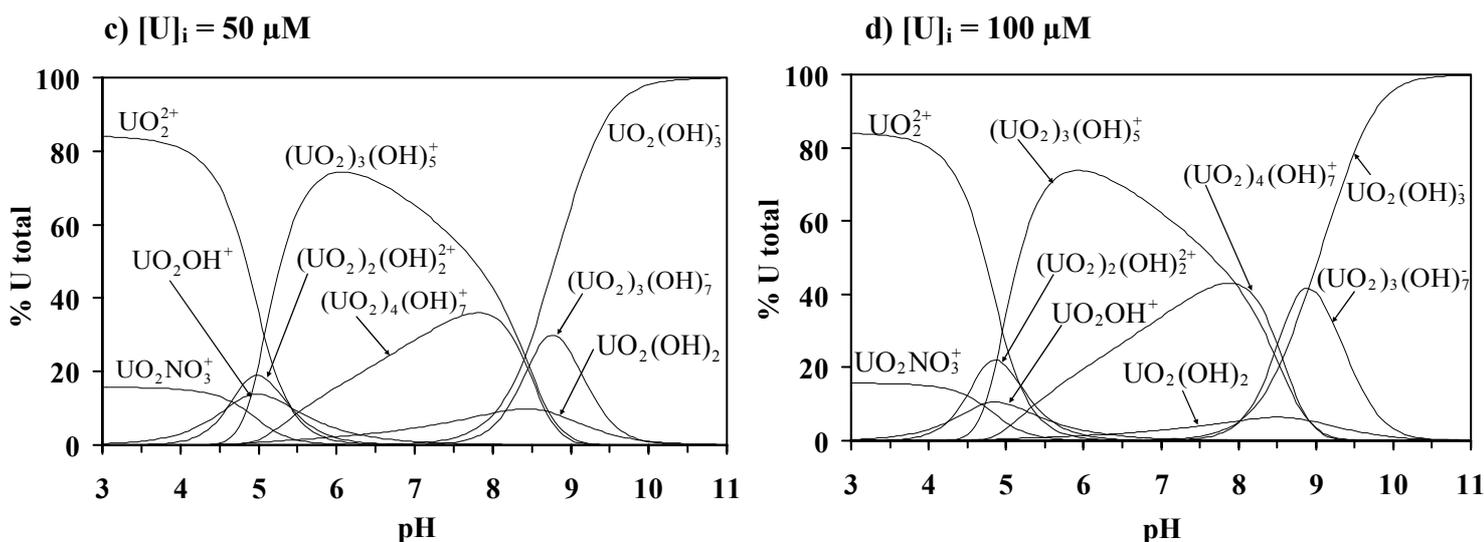


Figure 8 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des concentrations totales en U(VI) ( $[U]_i$ ), de a) 1  $\mu\text{M}$ , b) 10  $\mu\text{M}$ , c) 50  $\mu\text{M}$  et d) 100  $\mu\text{M}$ . Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans Tableau 4. La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les espèces dont la proportion est inférieure à 5 % de l'uranium total ne sont pas représentées.

#### II.4.2. Le système U(VI)/solution électrolyte $\text{NaNO}_3$ /carbonate

La distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle est calculée pour des conditions physico-chimiques identiques à celles utilisées lors de notre étude expérimentale de la stabilité de solutions uranyle carbonatées, i.e. pour U(VI) présent dans une solution électrolyte 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenue à 298 K et à l'équilibre avec une atmosphère de diazote ( $\text{N}_2(\text{g})$ ) additionnée de 0,9 % en volume de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ). La concentration totale en U(VI) est de 50  $\mu\text{M}$ .

La Figure 9 reporte le diagramme de spéciation de U(VI) (calculé avec le logiciel FITEQL, version 3.1) dans ces conditions physico-chimiques. Les constantes de formation des produits d'hydrolyse et des complexes carbonatés de l'ion uranyle utilisées sont reportées dans le Tableau 4 et le Tableau 5, respectivement. La précipitation de phases minérales uranyle n'est pas prise en compte dans les calculs.

La Figure 9 montre la forte dépendance de la distribution des complexes uranyle carbonatés vis-à-vis du pH. Dans les conditions physico-chimiques considérées, les complexes carbonatés sont présents sur la gamme de pH 4,5-9, le complexe majoritaire étant successivement  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  quand le pH augmente.

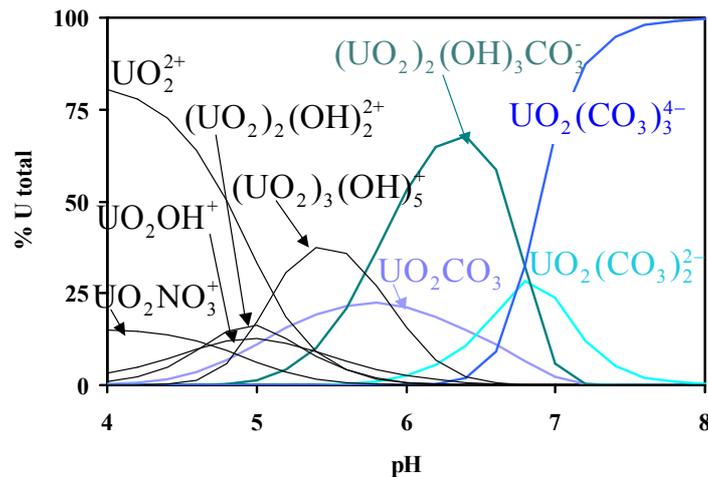


Figure 9 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, maintenues à 298 K et à l'équilibre avec une atmosphère de N<sub>2</sub> (g) additionnée de 0,9 % en volume de CO<sub>2</sub> (g). La concentration totale en U(VI) est de 50 μM. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le Tableau 4 et le Tableau 5. La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les espèces dont la proportion est inférieure à 5 % de l'uranium total ne sont pas représentées.

#### II.4.3. Le système U(VI)/solution électrolyte NaNO<sub>3</sub>/silicate

Nos expériences de sorption utilisant le quartz sont réalisées en présence de silicate provenant de la dissolution du minéral. La présence de silicates dissous peut modifier la spéciation de l'ion uranyle en solution, et/ou il peut y avoir formation de minéraux uranyle silicatés peu solubles tels que la soddyite. Nous examinons ici comment la dissolution du quartz influence la spéciation aqueuse de U(VI).

##### II.4.3.a. Solutions à l'équilibre vis-à-vis du quartz

Nous avons calculé la distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, pour une concentration totale de Si en solution à l'équilibre avec le quartz (Figure 11), et pour U(VI) présent dans une solution électrolyte 0,1 M NaNO<sub>3</sub> maintenue à 298 K et à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Les concentrations en Si considérées sont, en fait, supérieures à celles de nos solutions expérimentales mises au contact de 25 g/l de quartz pendant 5 jours. De plus, la valeur de la constante de formation du complexe silico-uranyle (1,1) [UO<sub>2</sub>OSi(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> retenue pour réaliser le calcul est celle de Moll *et al.* [82] et est égale à -1,67, c'est la valeur la plus élevée reportée dans la littérature. Ces conditions de calculs reviennent à estimer la proportion maximale du complexe silico-uranyle (1,1) présent dans une solution préalablement mise au contact du quartz.

L'équilibre de dissolution du quartz s'écrit :



La constante d'équilibre (ou produit de solubilité) associée à cette réaction est notée  $K$  et elle s'écrit :

$$K = \frac{\{H_4SiO_4\}}{\{SiO_2\}} \quad \text{Equation 9}$$

où  $\{H_4SiO_4\}$  et  $\{SiO_2\}$  représentent les activités de l'acide silicique et du quartz, respectivement.

Le produit de solubilité du quartz utilisé dans cette étude ( $\log K$ ), à 298 K et à dilution infinie, est égal à -3,999 [87, 88]. L'acide silicique est l'espèce silicatée initialement présente en solution, la dissociation de cette espèce conduit à la formation de l'espèce silicatée  $H_3SiO_4^-$  par la réaction :  $H_4SiO_4(aq) \rightleftharpoons H_3SiO_4^-(aq) + H^+(aq)$ . La constante de formation de  $H_3SiO_4^-$  est notée  $K'$  et elle s'écrit :

$$K' = \frac{\{H_3SiO_4^-\} \times \{H^+\}}{\{H_4SiO_4\}} \quad \text{Equation 10}$$

où  $\{H_3SiO_4^-\}$ ,  $\{H^+\}$  et  $\{H_4SiO_4\}$  représentent les activités de l'espèce  $H_3SiO_4^-$ , du proton et de l'acide silicique, respectivement. La valeur de la constante de formation de  $H_3SiO_4^-$  ( $\log K'$ ) est égale à -9,8 [89].

La Figure 10 représente la courbe de solubilité du quartz, i.e. la concentration totale en Si dans une solution à l'équilibre avec le quartz, calculée à partir des données thermodynamiques mentionnées ci-dessus. Pour des valeurs de pH inférieures à 8, la concentration totale de Si en solution demeure constante, seul l'acide silicique est présent en solution. Pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 8, les deux espèces silicatées  $H_4SiO_4$  et  $H_3SiO_4^-$  coexistent et la concentration totale de Si en solution à l'équilibre avec le quartz augmente quand le pH augmente.

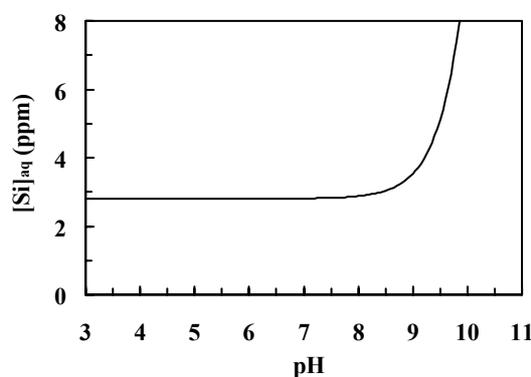


Figure 10 : Courbe de solubilité du quartz calculée à partir d'une valeur du produit de solubilité du quartz ( $\log K$ ) de -3.99, à 298 K et à dilution infinie.

La Figure 11 reporte la distribution calculée des espèces uranyle aqueuses, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des concentrations totales en Si dissous correspondant à l'équilibre vis-à-vis du quartz (Figure 10). Les constantes de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle utilisées dans les calculs sont reportées dans le Tableau 4. La précipitation de phases minérales uranyle et d'espèces silico-uranyle polymérisées ne sont pas pris en compte.

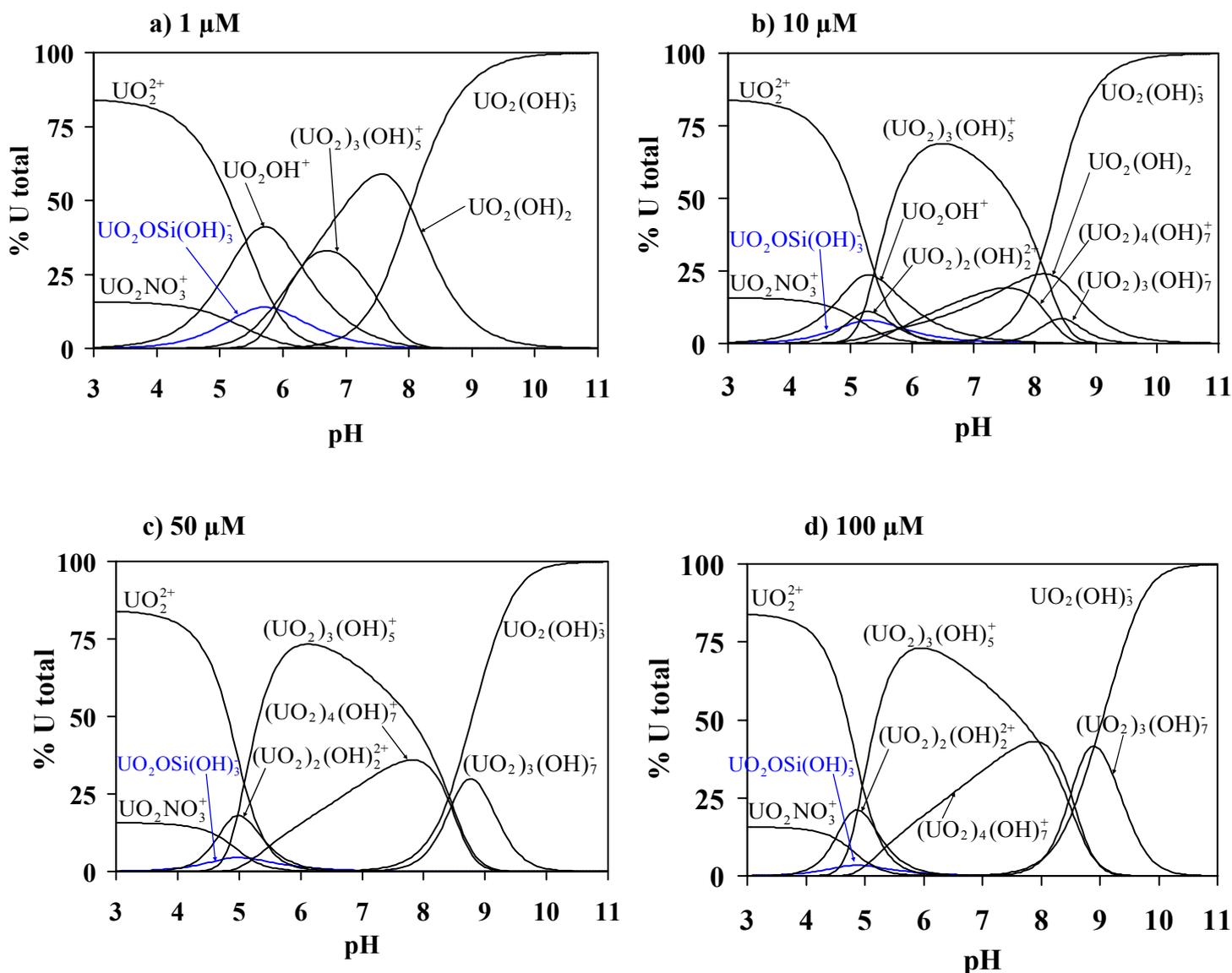


Figure 11 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, ayant des teneurs en Si dissous correspondant à celles de l'équilibre avec le quartz. La concentration totale en U(VI) des solutions ( $[U]_i$ ) est de a) 1 µM, b) 10 µM, c) 50 µM et d) 100 µM. La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les produits d'hydrolyse dont la proportion est inférieure à 5% ne sont pas représentés.

La Figure 11 montre que le complexe silico-uranyle (1,1) ( $[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+$ ) se forme dans la gamme de pH comprise entre 5 et 7, où il représente au maximum 15 % de l'uranium total en solution, pour  $[\text{U}]_i = 1 \mu\text{M}$ . Sa proportion diminue avec une augmentation de la concentration totale en uranium de la solution. Ainsi, bien qu'il n'existe pas de réel consensus concernant la valeur de la constante de formation du complexe silico-uranyle (1,1), cette figure suggère que la formation de cette espèce n'est pas importante dans nos systèmes solution uranyle/quartz étudiés.

#### II.4.3.b. Les solutions expérimentales

Les teneurs finales en Si de nos solutions mises au contact de 25 g/l de quartz pendant 5 jours n'ont pas été analysées. Néanmoins, Mignot [90] a analysé les teneurs en Si de solutions uranyle mises en contact avec le quartz utilisé dans nos études, dans des conditions physico-chimiques comparables aux nôtres. Elle a également étudié la cinétique de dissolution du quartz utilisé dans notre étude en fonction du pH, et a reporté les teneurs finales en Si dissous pour des systèmes solution/quartz comparables à ceux de notre étude. Nous calculons donc ici la distribution des espèces uranyle aqueuses dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique mises au contact de 25 g/l de quartz pendant 3 et 15 jours, en utilisant les données de Mignot [90].

La Figure 12 compare la courbe de solubilité du quartz aux valeurs des concentrations finales en Si des solutions issues des expériences de Mignot [90], pour des temps de contact quartz/solution de 7 jours et 15 jours. La figure montre que, pour des pH compris entre 8,5 et 9,5, les solutions au contact de 25 g/l de quartz sont proches de l'équilibre ou légèrement sous-saturées vis-à-vis de ce minéral, après un temps de contact de 15 jours. En dehors de cette gamme de pH, les solutions restent sous-saturées vis-à-vis du quartz. Aucune phase siliceuse colloïdale n'a été détectée par Mignot [90] au bout de 15 jours d'expérience.

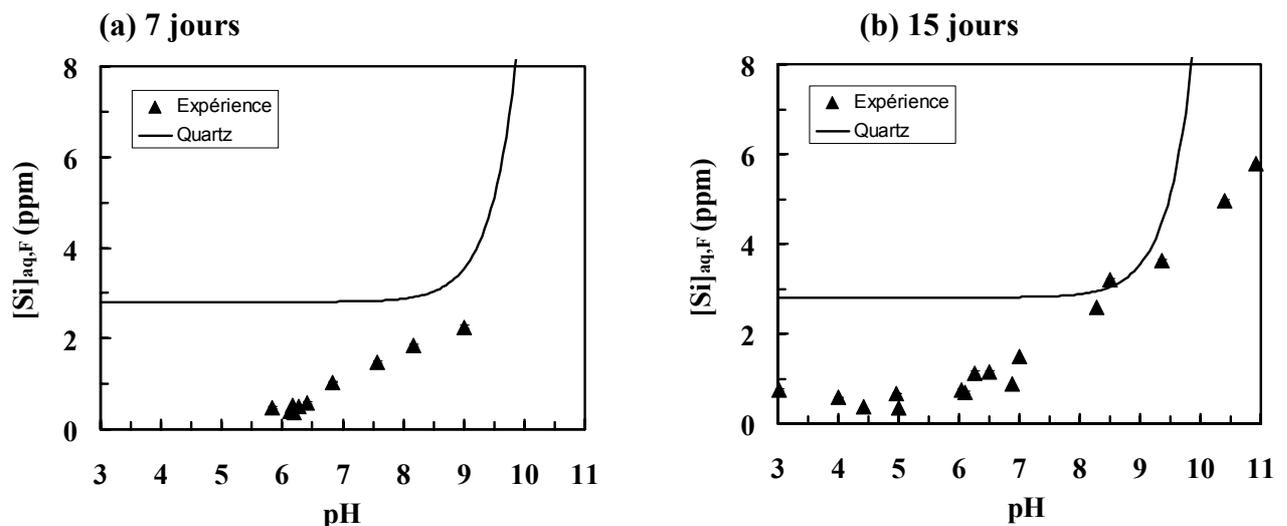


Figure 12 : Courbe de solubilité du quartz (trait) et concentrations expérimentales finales de Si dissous ( $[\text{Si}]_{\text{aq},F}$ ) (triangle) dans les solutions issues des expériences de sorption de U(VI) sur le

quartz pour des temps de contact quartz/solution de (a) 7 jours et (b) 15 jours. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 1 \mu\text{M}$  ; solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2 (\text{g})$ ).

Mignot [90] a réalisé des expériences afin d'étudier l'effet du pH sur la vitesse de dissolution du quartz. Ces expériences ont permis de déterminer les vitesses de dissolution du quartz à différents pH (5,5 ; 6,1 ; 6,3 et 6,5) en présence ( $[U]_i = 1 \mu\text{M}$ ) et en absence d'ions uranyle en solution. Cet auteur a montré que, pour des pH supérieurs à 5,5, la vitesse de dissolution du quartz augmente avec le pH : elle passe de  $\approx 5.10^{-12} \text{ mol Si/m}^2/\text{s}$  à  $\approx 1.10^{-11} \text{ mol Si/m}^2/\text{s}$  quand le pH passe de 5,5 à 6,5. En effet, la déprotonation de la surface du quartz conduit à la formation de groupements fonctionnels de surface de type  $\text{Si-O}^-$  pour lesquels la liaison Si-O est fortement polarisée. Cette polarisation des liaisons Si-O favorise la dissolution du minéral [91]. Mignot [90] a montré également que l'introduction d'une faible quantité d'ions uranyle dans le système ne modifie pas de façon significative la vitesse de dissolution du quartz dans les conditions expérimentales utilisées.

Mignot [90] a également donné des constantes intrinsèques de vitesse de dissolution en milieu neutre et basique, et l'ordre de la réaction par rapport aux ions  $\text{H}^+$ . Nous les utilisons ici pour simuler l'évolution de la composition en Si des solutions issues de nos expériences de sorption sur le quartz, en fonction du pH et du temps. Le code de calcul utilisé est le code thermodynamique et cinétique KINDIS (KINetic DISsolution) d'interactions eaux-roches [92, 93]. Les lois de cinétique utilisées sont les suivantes :

$$V_{\text{H}} = V_{\text{O,H}} \times S_e \times [\text{H}^+]^n \times \left[ 1 - \left( \frac{Q}{K} \right)^p \right] \quad \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}} \quad \text{Equation 11}$$

$$V_{\text{OH}} = V_{\text{O,OH}} \times S_e \times [\text{H}^+]^{-m} \times \left[ 1 - \left( \frac{Q}{K} \right)^p \right] \quad \text{pour } \text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}} \quad \text{Equation 12}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{O,H}_2\text{O}} \times S_e \times \left[ 1 - \left( \frac{Q}{K} \right)^p \right] \quad \text{pour } \text{pH} \approx \text{pH}_{\text{PCN}} \quad \text{Equation 13}$$

où :

- $S_e$  est la surface effective du minéral exprimée en  $\text{m}^2/\text{l}$ .
- $V_{\text{O,H}}$ ,  $V_{\text{O,OH}}$  et  $V_{\text{O,H}_2\text{O}}$  correspondent à des vitesses de dissolution intrinsèques au minéral exprimées en  $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$  ;
- $V_{\text{H}}$ ,  $V_{\text{OH}}$  et  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  correspondent à des vitesses globales de dissolution exprimées en  $\text{mol/l/s}$  ;
- $n$  et  $-m$  sont les ordres de réaction par rapport à  $\text{H}^+$  ;
- $Q/K$  correspond à l'indice de saturation de la solution vis-à-vis du minéral ;

- l'exposant  $p$  est pris égal à 1 par défaut ;
- $\text{pH}_{\text{PCN}}$  est le pH au point de charge nulle du minéral.

La Figure 13 compare les données expérimentales de Mignot [90] avec les concentrations en Si simulées en tenant compte de la cinétique de dissolution du quartz, pour des solutions au contact de 25 g/l de quartz pendant 7 et 15 jours. Il apparaît que le modèle rend raisonnablement compte de l'expérience sur la gamme de pH compris entre 5 et 10. En introduisant les valeurs des concentrations de Si en solution en fonction du pH, modélisées à partir de la dissolution du quartz, pour un temps de contact quartz/solution uranyle de 15 jours, on obtient la distribution des complexes aqueux de l'ion uranyle présentée sur la Figure 14. La constante de formation du complexe silico-uranyle (1,1)  $[\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3]^+$  retenue pour réaliser le calcul est celle de Moll *et al.* [82] et est égale à -1,67.

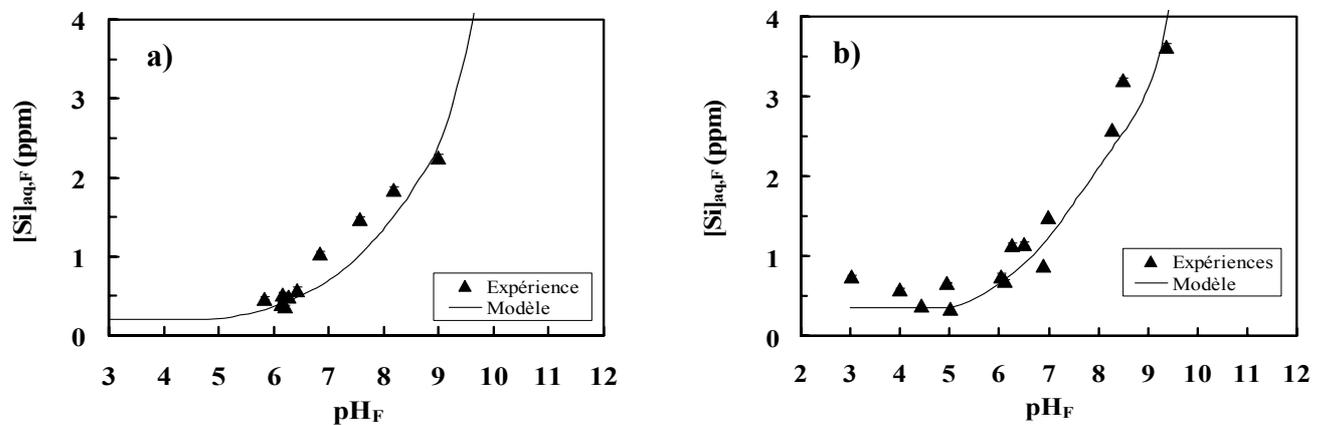


Figure 13 : Comparaison des concentrations en Si simulées (trait) avec les concentrations finales en Si des solutions ( $[\text{Si}]_{\text{aq},F}$ ) (triangle) issues des expériences de Mignot [90] sur la sorption de U(VI) sur le quartz pour des temps de contact quartz/solution uranyle de (a) 7 jours et (b) 15 jours. (Conditions expérimentales :  $[\text{U}]_i = 1 \mu\text{M}$  ; concentration en quartz = 25 g/l ; solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

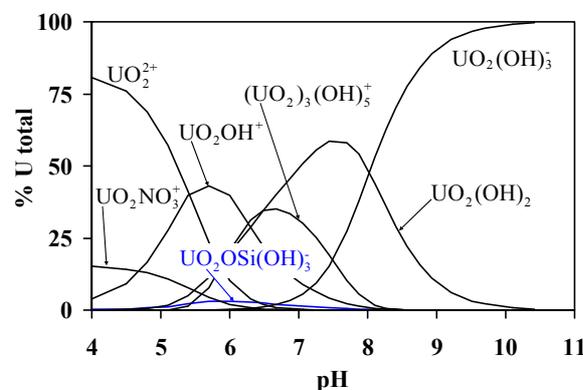


Figure 14 : Distribution calculée des espèces aqueuses uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des concentrations totales en Si des solutions simulées et reportées sur la Figure 13 b (solutions au

*contact de 25 g/l de quartz pendant 15 jours). La concentration totale en U(VI) des solutions est de 1  $\mu$ M. Les constantes de formation des espèces aqueuses sont reportées dans le paragraphe II.4.3.a. La précipitation de phases minérales uranyle n'est pas prise en compte dans les calculs.*

La principale information donnée par le diagramme de la Figure 14 est que, pour une valeur de  $[U]_i$  de 1  $\mu$ M, le complexe silico-uranyle (1,1) est quasiment inexistant en solution. En effet, il représente moins de 5 % de l'uranium total présent en solution sur la gamme de pH comprise entre 5 et 7, pour laquelle la valeur de la concentration en Si dissous est proche de  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Ce résultat suggère que la présence de silicate dissous dans nos expériences de sorption de U(VI) sur le quartz influencerait peu la distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle.

## **II.5. Étude de la stabilité de solutions uranyle**

Des expériences ont été menées afin d'étudier la stabilité de solutions uranyle en fonction du pH et du temps de vieillissement ( $t_v$ ) de solutions uranyle, en l'absence et en présence de ligands carbonate. Le but est de déterminer la répartition de l'ion uranyle entre phases uranyle dissoutes, colloïdales et précipitées, et de préciser la nature des phases susceptibles de contrôler la concentration de U(VI) en solution. Ce type d'étude, réalisé pour des systèmes « simples » U(VI)/solution, apparaît indispensable à la compréhension des mécanismes régulant la concentration dissoute en U(VI) de solutions au contact de minéraux (oxydes ou silicates).

### **II.5.1. Procédure expérimentale**

Les expériences ont été menées dans une boîte à gants, à l'intérieur de laquelle règne une atmosphère contrôlée de  $N_2(g)$  entretenue par la circulation continue du gaz. Certaines expériences utilisent des solutions préparées dans la boîte à gants et dégazées en faisant buller  $N_2(g)$  pendant 30 minutes (expériences s'attachant à exclure la présence de  $CO_2$  atmosphérique et la présence de carbonate en solution). Les expériences de vieillissement de solutions uranyle carbonatées sont réalisées pour des concentrations totales en carbonate dissous de  $10^{-3}$  M ou  $10^{-2}$  M, fixées par ajout d'un volume défini d'une solution mère  $NaHCO_3$  à 0,5 M. La procédure est comme suit. Chaque flacon réactionnel est rempli avec 20 ml d'une solution aqueuse de  $NaNO_3$  à 0,1 M. La concentration totale en U(VI) est fixée à 10  $\mu$ M, 50  $\mu$ M ou 100  $\mu$ M par ajout d'un volume défini d'une solution mère  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (à  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M ou  $10^{-2}$  M, respectivement). Le pH initial est ajusté à une valeur comprise entre 3 et 9 par ajouts d'acide ( $HNO_3$ ) et/ou de base ( $NaOH$ ). Chaque flacon réactionnel est ensuite placé dans une enceinte thermostatée ( $T = 298$  K) et agité constamment pendant la durée totale de l'expérience (3 jours). Chaque jour, un volume donné de solution est prélevé de chaque flacon. Après la mesure du pH, la solution prélevée subit une procédure de « séparation » en trois étapes. La première étape, qui consiste à centrifuger la solution à 5000 tours/min. pendant 30 minutes, permet de collecter les particules uranyle de grande taille (précipités uranyle de taille supérieure à 2  $\mu$ m). Au cours de la deuxième étape, la solution centrifugée est filtrée sur une membrane de marque Millipore de porosité 0,22  $\mu$ m,

afin de récupérer des particules uranyle de taille comprise entre 0,22  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  (colloïdes) sur le filtre. Enfin, la solution centrifugée est ultracentrifugée à 50000 tours/min. pendant 2 heures afin de séparer les particules uranyle colloïdales de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , de la solution. Les teneurs totales en U(VI) des solutions centrifugées, filtrées et ultracentrifugées, qui sont acidifiées au préalable à  $\text{pH} = 2$ , sont mesurées par spectrométrie de masse à couplage plasma (ICP-MS). Les pourcentages de U(VI) extrait de la phase dissoute par la formation de précipités et de phases colloïdales sont déduits de ces analyses.

### II.5.2. Résultats expérimentaux sur la stabilité de solutions uranyle décarbonatées

La Figure 15, la Figure 16 et la Figure 17 présentent le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse en fonction du pH et du temps de vieillissement des solutions ( $t_v$  : 1, 2 ou 3 jours), pour des concentrations initiales de U(VI) en solution égales à 100  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ , respectivement. Les figures indicées (a) et (b) représentent le pourcentage séparé par centrifugation et ultracentrifugation, respectivement. Les principaux résultats sont résumés dans les points (i) à (iii) ci-dessous.

(i) Les solutions ayant des concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[\text{U}]_i$ ) supérieures ou égales à 10  $\mu\text{M}$ , et des pH supérieurs à 4,5-5, sont instables *dès le premier jour de vieillissement* du fait de la formation de *colloïdes uranyle* (Figure 15 b, Figure 16 b et Figure 17 b) ;

(ii) La proportion de colloïdes formés dépend fortement du pH – elle augmente avec une augmentation du pH – et dépend également de la concentration aqueuse uranyle initiale (Figure 15 b, Figure 16 b et Figure 17 b) ;

(iii) Des *particules uranyle de grande taille* ( $\text{Ø} > 2 \mu\text{m}$ ) précipitent rapidement à pH neutre, pour une *concentration aqueuse initiale de U(VI) en solution de 100  $\mu\text{M}$*  (Figure 15 a). En revanche, aucune particule de grande taille n'est détectée, pour des concentrations aqueuses de U(VI) en solution plus faibles ( $[\text{U}]_i = 10$  ou 50  $\mu\text{M}$ ), au terme d'un vieillissement de trois jours de solutions uranyle (Figure 16 a et Figure 17 a).

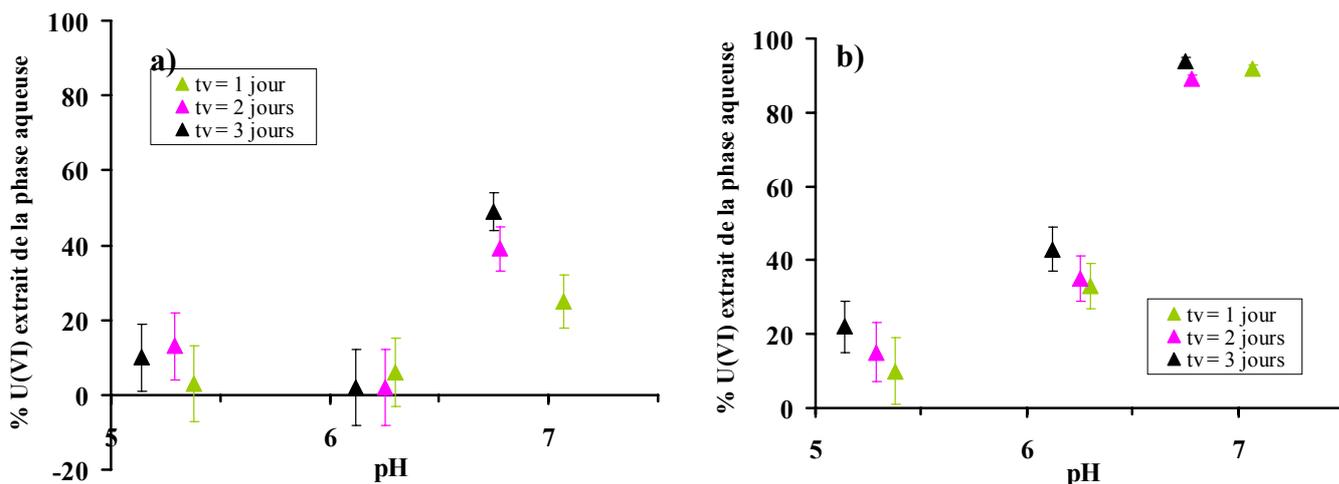


Figure 15 : Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de 100 μM, à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 (g)$ ).

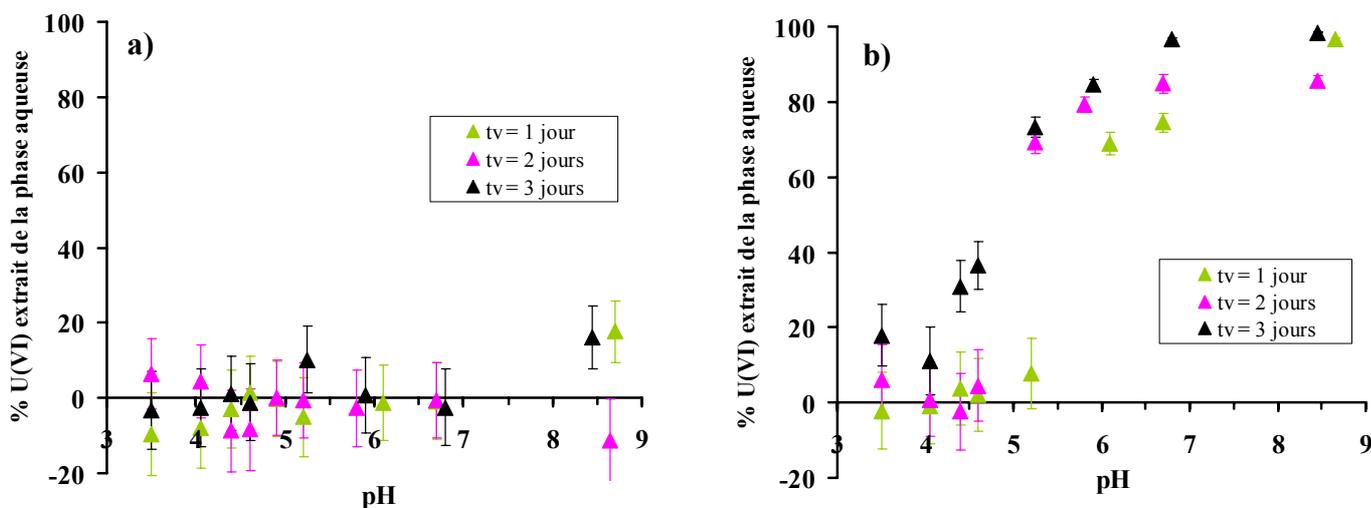


Figure 16 : Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de 50 μM, à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 (g)$ ).

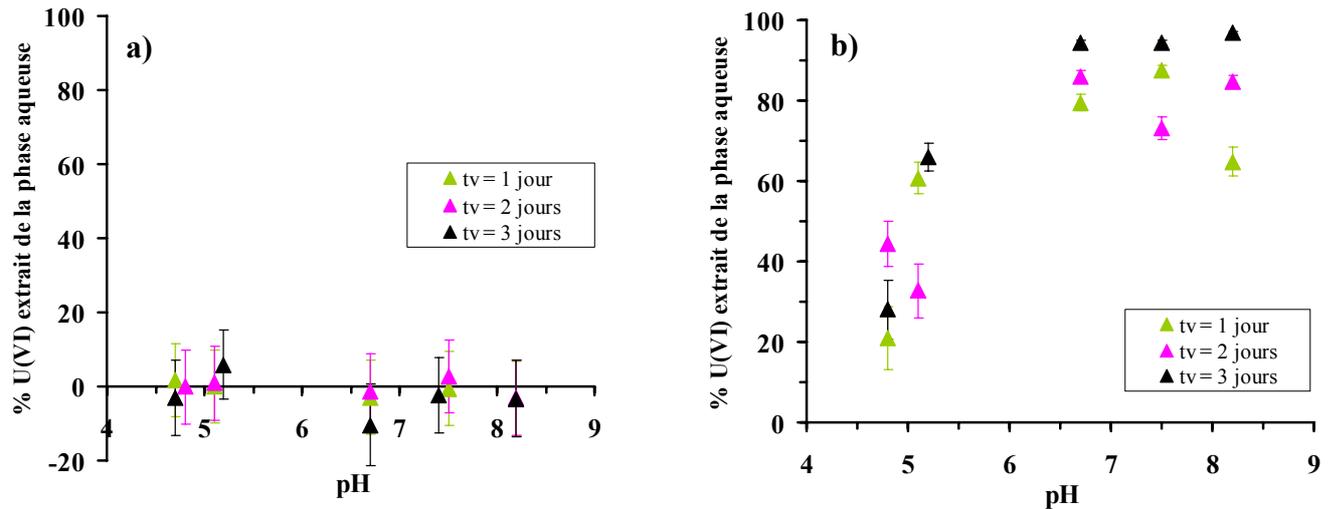


Figure 17 : Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de  $10 \mu\text{M}$ , à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

L'augmentation de la proportion de colloïdes uranyle avec le pH coïncide avec une augmentation de la proportion d'espèces uranyle polynucléaires initialement en solution (Figure 8, indices c) et d), p. 37). Ce résultat est compatible avec l'étude de Dent *et al.* [8], qui montre que des oxydes hydratés uranyle amorphes se forment à partir de solutions où des espèces uranyle polynucléaires préexistent. La formation d'une phase de type oxyde hydraté uranyle (« phase schoepitique ») est donc susceptible de contrôler la concentration en U(VI) dissous dans nos solutions. Il est montré dans la littérature que la solubilité de ces phases dépend de la taille des particules formées et de leur degré de cristallinité [52, 54]. La nature et la stabilité de la phase formée (schoepite cristallisée ou « amorphe ») dépend de l'état de saturation initial des solutions vis-à-vis des minéraux de type  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . Ainsi, certains auteurs reportent que les oxydes uranyle hydratés, qui se forment initialement à partir de solutions uranyle concentrées, sont des phases « schoepitiques » métastables, qui peuvent perdurer pendant de longues périodes ou se transformer avec le temps en une phase stable [7, 52].

La Figure 18 représente les courbes de solubilité de minéraux schoepitiques (schoepite cristallisée, métaschoepite et schoepite amorphe), calculées à partir des données thermodynamiques reportées dans le Tableau 6, ci-après (ainsi que dans le Tableau 4 pour ce qui concerne les produits d'hydrolyse de l'ion uranyle).

Tableau 6 : Valeurs des produits de solubilité ( $\log K^0$ ), à 298 K et dilution infinie, de minéraux « schoepitiques » reportées dans la littérature, pour l'équilibre suivant :  $UO_3 \cdot 2H_2O(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons UO_2^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$ .

Minéral	$\log K^0$	Référence
schoepite	$4,83 \pm 0,31$	[53]
métaschoepite	$5,38 \pm 0,20$	[7]
« schoepite amorphe »	$5,73 \pm 0,28$	[7]

La Figure 18 permet de comparer les concentrations finales en U(VI) dissous des solutions expérimentales après 3 jours de vieillissement, aux courbes de solubilité calculées de la schoepite cristallisée, de la métaschoepite et de la « schoepite amorphe ». Elle suggère que nos solutions expérimentales sont à l'équilibre, au bout de trois jours, avec des phases « schoepitiques » dont la nature dépend de la concentration aqueuse initiale de U(VI) en solution, ainsi que du pH. Ainsi la phase colloïdale susceptible de contrôler la concentration en U(VI) dissous de nos solutions expérimentales ( $t_v = 3$  jours) semble être :

- pour des solutions à  $[U]_i = 100 \mu M$  proches de la neutralité, une phase « schoepite amorphe » ;
- pour des solutions à  $[U]_i = 50 \mu M$ , la métaschoepite ( $5,5 < pH < 7,5$ ) ou la schoepite cristallisée ( $pH > 7,5$ ) ;
- pour des solutions à  $[U]_i = 10 \mu M$ , la schoepite cristallisée.

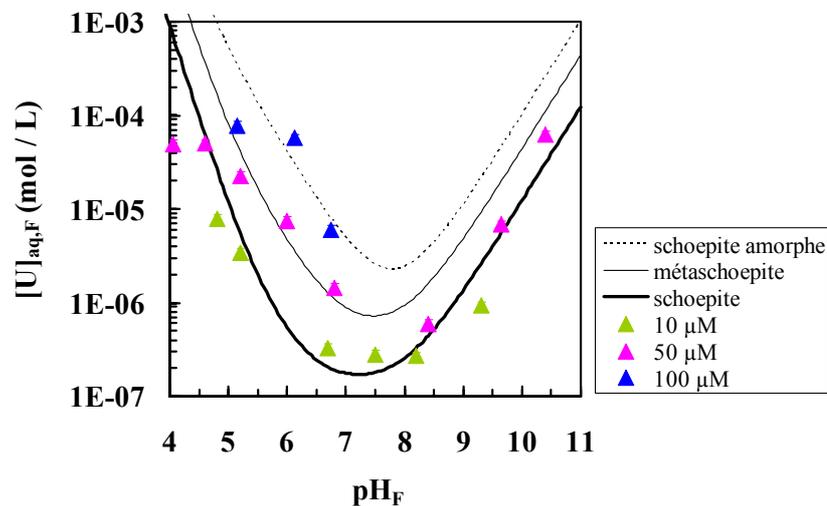


Figure 18 : Courbes de solubilité de la schoepite cristallisée, de la métaschoepite, et de la schoepite amorphe, et concentrations expérimentales finales en U(VI) dissous ( $[U]_{aq,f}$ ) de solutions uranyle après 3 jours de vieillissement en l'absence de  $CO_2$  atmosphérique, pour différentes concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[U]_i$  : 10  $\mu M$ , 50  $\mu M$  ou 100  $\mu M$ ). Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).

### II.5.3. Résultats expérimentaux sur la stabilité de solutions uranyle carbonatées

La Figure 19 et la Figure 20 présentent le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse en fonction du pH et du temps de vieillissement des solutions ( $t_v$  : 1, 2 ou 3 jours), pour une concentration initiale de U(VI) en solution de 100  $\mu\text{M}$  et pour des concentrations aqueuses en carbonate de  $10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M, respectivement. Les figures indicées (a) et (b) représentent le pourcentage séparé par centrifugation et ultracentrifugation, respectivement.

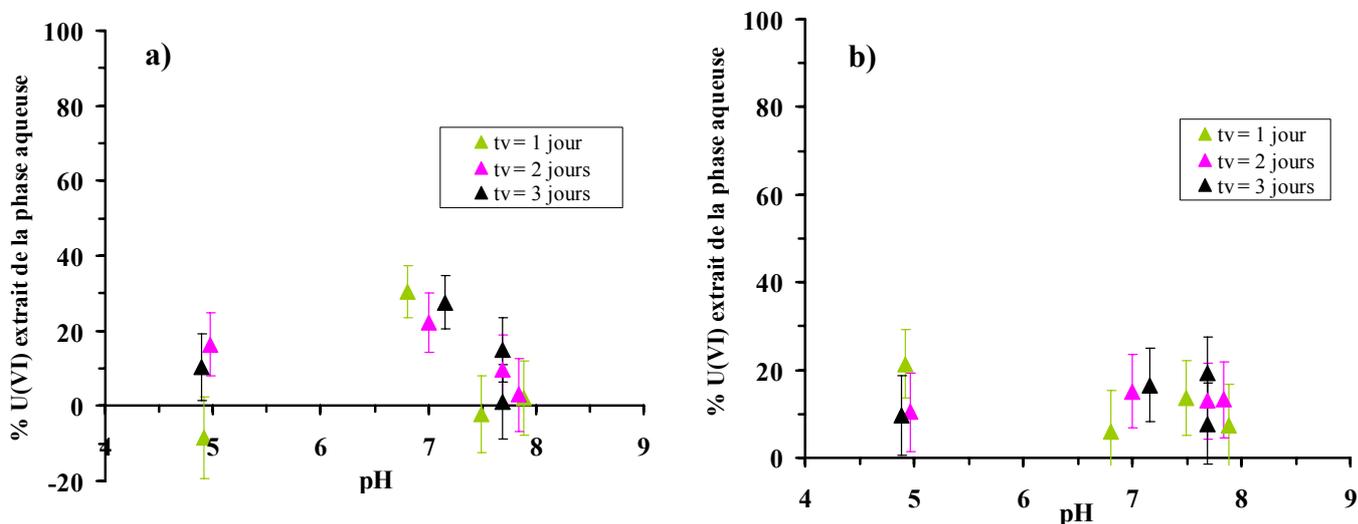


Figure 19 : Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ) (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) et en carbonates dissous de 100  $\mu\text{M}$  et  $10^{-3}$  M, respectivement. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1$  M ;  $T = 298$  K ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

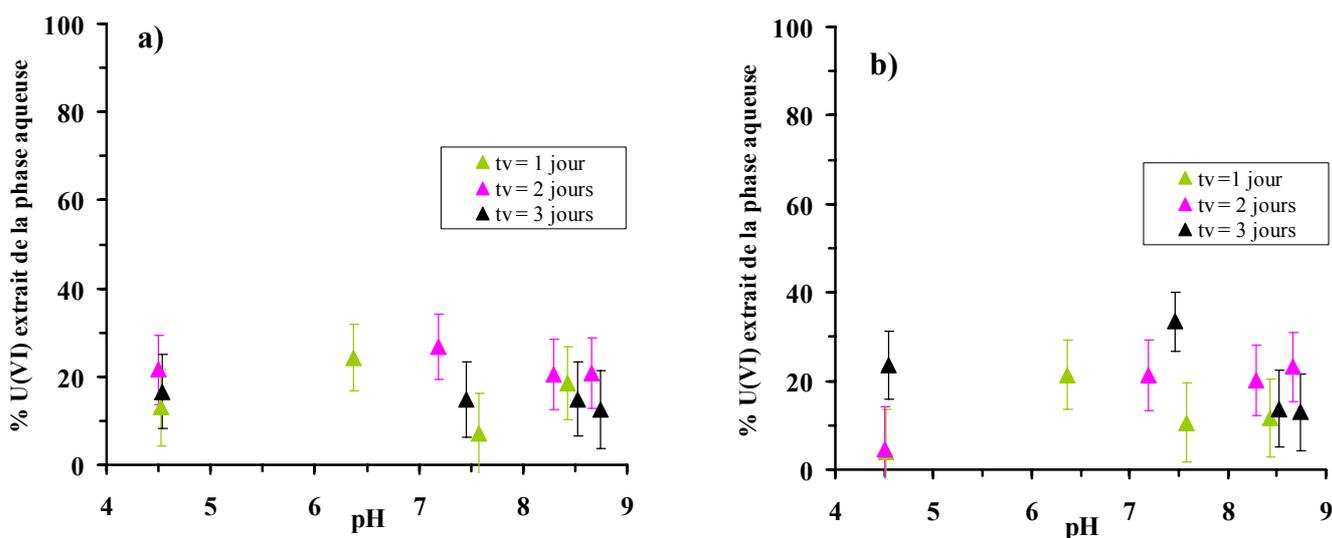


Figure 20 : Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ) (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) et en carbonates dissous de 100  $\mu\text{M}$  et  $10^{-2}$  M, respectivement. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1$  M ;  $T = 298$  K ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

$100 \mu\text{M}$  et  $10^{-2} \text{ M}$ , respectivement. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g})$ ).

Le principal résultat expérimental sur la stabilité de solutions uranyle est énoncé ci-après. La présence de carbonate dissous en solution tend à stabiliser les solutions uranyle : les précipités et les colloïdes uranyle ne se forment pas de manière significative, après trois jours de vieillissement de nos solutions de concentrations initiales en carbonate égales à  $10^{-3} \text{ M}$  et  $10^{-2} \text{ M}$  (Figure 19 et Figure 20, indices a et b). La proportion maximale de colloïdes formés ne dépasse pas 30 % pour une solution ayant une concentration en carbonate dissous de  $10^{-2} \text{ M}$  et un pH de 7,5.

La Figure 21 représente les courbes de solubilité de minéraux schoepitiques (schoepite cristallisée, métaschoepite et schoepite amorphe) dans une solution électrolyte  $\text{NaNO}_3$  0,1 M à l'équilibre avec une atmosphère de diazote ( $\text{N}_2(\text{g})$ ) additionnée de 0,9 % en volume de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ). Les données thermodynamiques reportées dans le Tableau 4, le Tableau 5 et le Tableau 6 ont été utilisées pour réaliser le calcul de ces courbes.

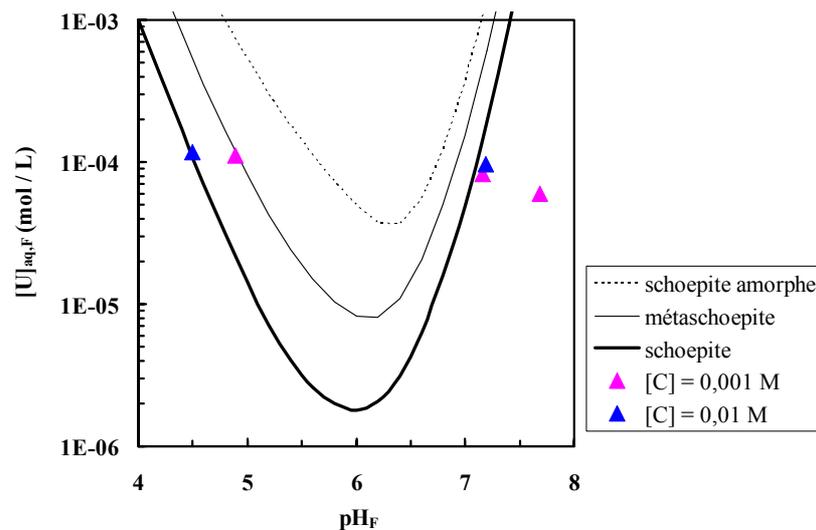


Figure 21 : Courbes de solubilité de la schoepite cristallisée, de la métaschoepite, et de la schoepite amorphe dans une solution à l'équilibre avec une atmosphère de  $\text{N}_2(\text{g})$  additionnée de  $\text{CO}_2(\text{g})$  à 0,9 % en volume, et concentrations expérimentales finales en U(VI) dissous ( $[U]_{aq,F}$ ) de solutions uranyle après 3 jours de vieillissement pour une concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[U]_i$  :  $100 \mu\text{M}$ ). Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 4, du Tableau 5 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  à 0,9 % vol.).

La Figure 21 suggère que nos solutions expérimentales sont à l'équilibre, au bout de trois jours, avec des phases « schoepitiques » dont la nature dépend de la concentration aqueuse initiale de carbonate dissous, ainsi que du pH. Ainsi la phase colloïdale susceptible

de contrôler la concentration en U(VI) dissous de nos solutions expérimentales ( $t_v = 3$  jours) semble être :

- pour des solutions dont la concentration en carbonates dissous est égale à  $10^{-3}$  M, la métaschoepite (pH  $\approx 5$ ) ou la schoepite pour des pH proches de la neutralité ;

- pour des solutions dont la concentration en carbonates dissous est égale à  $10^{-2}$  M, une phase de type schoepite (pH = 4,5 et 7,2).

#### II.5.4. Résumé des résultats des expériences de stabilité de solutions uranyle

En résumé, cette étude a montré qu'en l'absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, (i) la concentration en U(VI) dissous de solutions uranyle (pH  $> 5$  et  $[\text{U}]_i \geq 10 \mu\text{M}$ ) est contrôlée rapidement par la formation de phases uranyle colloïdales ( $\varnothing < 2\mu\text{m}$ ), et (ii) que la stabilité des phases formées dépend de la concentration aqueuse initiale de U(VI) en solution et du domaine de pH. Par contre la présence de ligands carbonate tend à stabiliser les solutions uranyle, i.e. à réduire la formation de colloïdes de type oxyde hydraté uranyle. Notre étude confirme que des phases métastables de type oxyde uranyle hydraté se forment initialement à partir de solutions uranyle concentrées ( $[\text{U}]_i \geq 10 \mu\text{M}$ ), à pH neutre et faiblement acide. Elle suggère également que la formation rapide de la phase stable, la schoepite cristallisée, est possible pour des solutions uranyle peu sursaturées – dont elle limite la concentration en U(VI) dissous à des valeurs faibles en milieu neutre – et pour des solutions uranyle en milieu basique.

#### II.6. Caractérisations spectroscopiques de minéraux uranyle

Les résultats présentés précédemment suggèrent la formation rapide d'oxydes uranyle hydratés à partir de solutions uranyle à pH neutres et/ou basiques. Il apparaît nécessaire de disposer de minéraux de référence, de type « schoepitique », pour confirmer ou infirmer par des techniques de spectroscopies de surface la formation de ces phases – ou de phases ayant des caractéristiques proches telles que des précipités de surface de type « schoepite amorphe » – dans des systèmes U(VI)/solution/minéral (quartz ou hydroxyde d'aluminium). La soddyite (ou orthosilicate uranyle) a également été synthétisée et analysée pour le cas du système quartz/solution uranyle. Le nitrate d'uranyle hexahydraté (produit commercial) a aussi été considéré étant donné que la solution électrolyte utilisée est une solution  $\text{NaNO}_3$  0,1 M.

##### II.6.1. Synthèse de la métaschoepite et de la soddyite

La méthode de Sowder *et al.* a été utilisée pour synthétiser un oxyde d'uranyle hydraté de référence [94]. L'analyse par diffraction des rayons X du produit issu de la synthèse détermine que celui-ci est majoritairement formé de la métaschoepite synthétique indexée n° JCPDS 18-1436 (Figure 22).

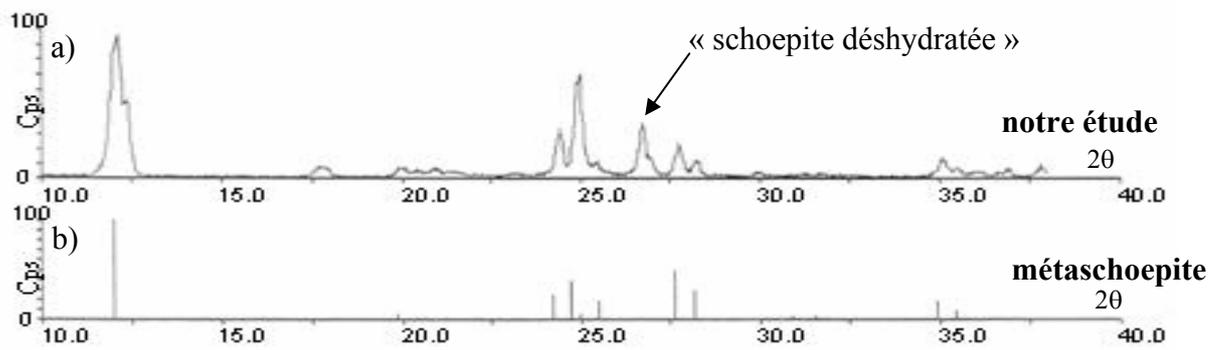


Figure 22 : (a) Diffractogramme du produit de référence de type « schoepitique » synthétisé, identifié comme un mélange de métaschoepite et de « schoepite déshydratée ». (b) Raies de diffraction de la métaschoepite synthétique indexée JCPDS 18-1436. La raie à  $26,6^\circ$  en (a) indique la présence de « schoepite déshydratée » [95].

La réflexion à  $26,6^\circ$  sur le diffractogramme peut être attribuée à la présence de « schoepite déshydratée » dans notre produit [95]. Ce résultat est en accord avec des études récentes sur la transformation spontanée de la schoepite avec le temps. Il a été montré que le vieillissement de la schoepite à température ambiante s'accompagne de la formation d'un mélange de deux produits identifiés comme étant de la métaschoepite et de la « schoepite déshydratée » [96].

L'orthosilicate d'uranyle ou soddyite de formule brute  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé en suivant la méthode de Moll *et al.*, 1995 [97]. Cette méthode qui propose une voie de synthèse novatrice, est décrite par l'équation bilan suivante :



La procédure expérimentale suivie est décrite en Annexe A (p. 159). Le précipité synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X comme étant de la soddyite (Figure 23).

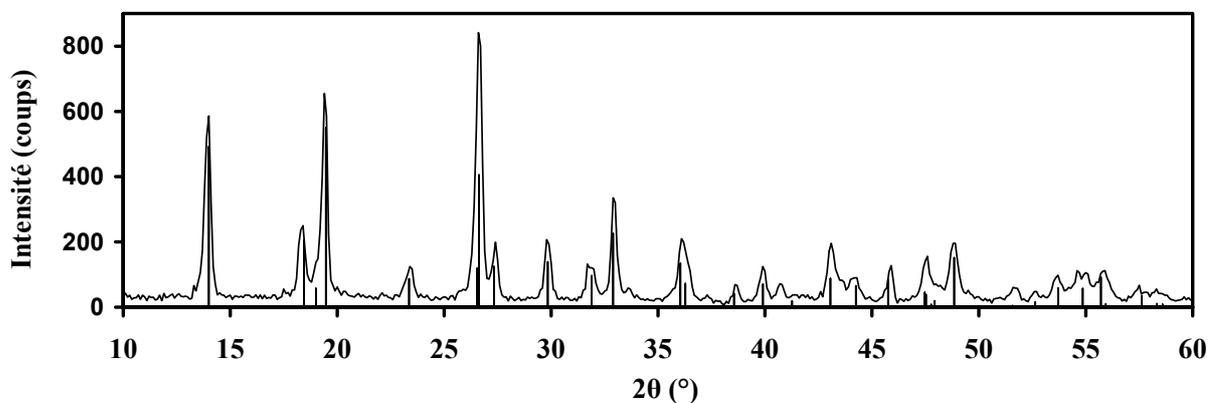


Figure 23 : Comparaison du diffractogramme expérimental de notre produit de référence et du diffractogramme calculé (raies) de la soddyite.

## II.6.2. Analyse EXAFS des minéraux uranyle de référence

La spectroscopie d'absorption X a été appliquée à l'analyse de nos échantillons de référence afin de déterminer l'environnement de coordination moyen de l'uranium, i.e. d'identifier le nombre, la nature et la distance à laquelle se trouvent les atomes voisins de l'uranium absorbeur. La démarche suivie pour enregistrer et analyser les spectres expérimentaux est détaillée en Annexe D, p. 173. Les spectres EXAFS bruts et les transformées de Fourier sont reportés en Annexe D. Les paramètres structuraux déduits de l'affinement du spectre EXAFS de nos échantillons sont donnés dans le Tableau 7, où ils sont comparés aux données de la littérature.

Tableau 7 : Description structurale obtenue par EXAFS de minéraux uranyle. Les paramètres structuraux  $N$ ,  $R$  et  $\langle R \rangle$  représentent le nombre de d'atome coordonnés à l'atome central d'uranium, la longueur de la liaison ( $U-O_{ax}$  ou  $U-O_{eq}$  ou  $U-U$ ) et la moyenne pondérée des liaisons équatoriales  $U-O_{eq}$ , respectivement. Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å.

Espèce uranyle	Couches atomiques autour de l'atome d'uranium central										Réf.
	U- $O_{ax}$		U- $O_{eq}$		U- $O_{eq1}$		U- $O_{eq2}$		U-U		
	N	R	N	$\langle R \rangle$	N	R	N	R	N	R	
soddyite	2,0*	1,79	4,6	2,39	4,6	2,39	—	—	1,5	3,90	cette étude
	2,0	1,79	5,4	2,38	5,4	2,38	—	—	1,2	3,88	[34]
métaschoepite	2,0*	1,78	4,0	2,39	2,2	2,31	1,8	2,50	1,0	3,90	cette étude
	1,7	1,80	4,0	2,36	2,1	2,26	1,9	2,47	1,3	4,20	[98]
oxyde hydraté uranyle	1,8	1,80	4,2	2,35	2,7	2,27	1,5	2,49	1,4	3,87	[98]
nitrate d'uranyle	2,0*	1,78	6,0	2,50	6,0	2,50	—	—	n.d.	n.d.	cette étude
	2,0	1,76	6,0	2,49	6,0	2,49	—	—	n.d.	n.d.	[99]

Note : \*: paramètre fixé. Les incertitudes sur les valeurs des paramètres N et R sont comme suit :  $N \pm 20\%$  ;  $R \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Weller *et al.*, 2000 [100] ont reporté des données cristallographiques de la métaschoepite. Mais les longueurs des liaisons U- $O_{eq}$  dans la métaschoepite reportées par ces auteurs ne peuvent pas être attribuées à celles de notre métaschoepite de référence. En effet, ces auteurs ont caractérisé la structure de la métaschoepite par diffraction des rayons X à 150 K. L'analyse du spectre EXAFS de notre « métaschoepite de référence » laisse apparaître la présence de deux atomes d'oxygène axiaux situés à une distance de 1,78 Å de l'atome d'uranium absorbeur et d'un éclatement de la couche des atomes d'oxygène équatoriaux – une première couche d'atomes à 2,31 Å et une deuxième couche d'atomes à 2,50 Å de l'atome d'uranium absorbeur –. Notre environnement de coordination est en accord avec celui de Allen *et al.* [98], qui est souvent utilisé comme environnement de référence pour interpréter les spectres EXAFS des précipités (de surface) « schoepitique » [24, 27].

### II.6.3. Analyse XPS des minéraux uranyle de référence

Les spectres XPS de nos échantillons de référence ont été enregistrés et utilisés pour interpréter nos résultats XPS concernant la sorption de U(VI) sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium. En effet, la valeur de l'énergie de liaison d'un électron U 4f ( $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{5/2})$  ou  $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{7/2})$ ) dépend :

- (i) de l'*environnement chimique* de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. du nombre d'atomes d'oxygène liés à cet atome d'uranium et ;
- (ii) de l'*environnement structural* de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. de la longueur des liaisons équatoriales entre les atomes d'uranium et d'oxygène ( $\text{U-O}_{\text{eq}}$ ).

Le principe de la technique XPS et la procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des spectres sont détaillés en Annexe B, p. 161. Avant analyse, nos échantillons de référence ont été mélangés avec une quantité donnée de quartz. Ceci a permis de calibrer l'échelle des énergies en positionnant le singulet Si 2p à 103,5 eV.

◇ Le spectre expérimental du doublet U 4f de notre échantillon de métaschoepite de référence indexée JCPDS 18-1436 et son ajustement sont représentés sur la Figure 24. Une seule composante est nécessaire pour ajuster le doublet U 4f.

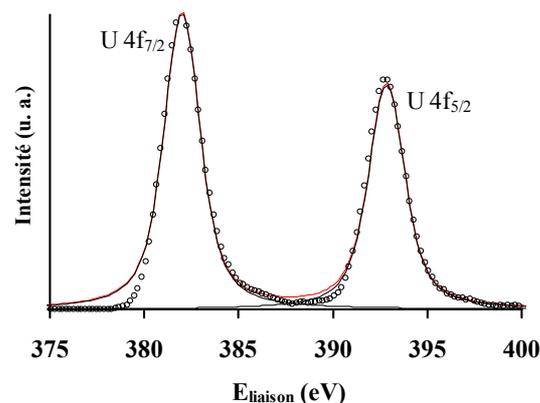


Figure 24 : Pic photoélectrique représentant le doublet U 4f de notre échantillon de « métaschoepite » de référence (rond noir) et son ajustement (trait rouge) grâce à une contribution unique (trait noir).

Les valeurs des énergies de liaison des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium dans la métaschoepite sont égales à 392,85 eV et 382,00 eV, respectivement (Tableau 8). Notre valeur de 382,00 eV est en parfait accord avec celle reportée par Allen et Holmes pour les électrons de type  $4f_{7/2}$  de l'uranium dans un oxyde d'uranyle  $\text{UO}_3$  [101] ; des énergies de liaison légèrement plus élevées sont reportées dans la littérature pour l'oxyde d'uranyle  $\gamma\text{-UO}_3$  (382,4 eV) et pour l'oxyde d'uranyle dihydraté  $\gamma\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (382,5 eV) [102].

◇ Le doublet U 4f de la soddyite est représenté sur la Figure 25. Une seule composante est nécessaire pour ajuster le spectre expérimental.

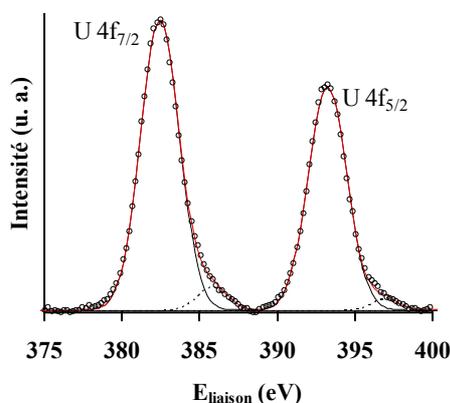


Figure 25 : Doublet U 4f de l'échantillon de soddyite (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) grâce à une composante unique (trait noir). Les pics satellites du doublet U 4f sont représentés en pointillé.

Les valeurs des énergies de liaison des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium dans la soddyite sont égales à 393,20 eV et 382,50 eV, respectivement (Tableau 8), et sont proches de celles de notre « métaschoepite » de référence, ce qui est compatible avec les paramètres structuraux établis par EXAFS pour ces deux composés (Tableau 7).

◇ Le spectre expérimental du doublet U 4f de l'échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté est représenté sur la Figure 26. Les valeurs des énergies de liaison U  $4f_{7/2}$  et U  $4f_{5/2}$  associées aux électrons U 4f émis de l'échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté valent 382,85 eV et 393,75 eV, respectivement (Tableau 8).

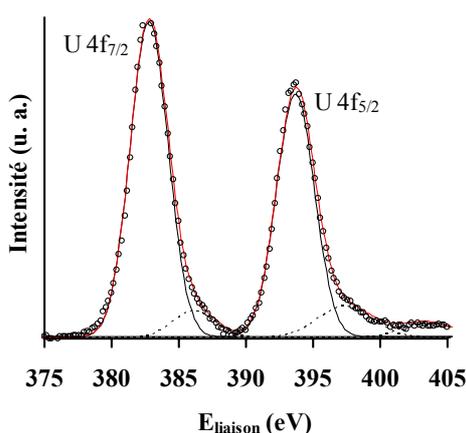


Figure 26 : Pic photoélectrique représentant le doublet U 4f de l'échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) grâce à une composante unique (trait noir). Les pics satellites du doublet U 4f sont représentés en pointillé.

Le déplacement chimique des valeurs des énergies de liaison des électrons 4f de l'uranium vers des valeurs élevées est compatible avec l'environnement de coordination de l'uranium dans ce composé, à savoir six atomes d'oxygène équatoriaux situés à une distance moyenne de 2,50 Å de l'uranium (Tableau 7).

Tableau 8 : Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons 4f<sub>5/2</sub> et 4f<sub>7/2</sub> de l'uranium pour nos échantillons de référence : la métaschoepite, la soddyite et le nitrate d'uranyle. L'échelle des énergies est calibrée en positionnant le singulet Si 2p à 103,5 eV.

Echantillon de référence	Energies de liaison des électrons 4f de l'uranium (eV)	
	Niveau 4f <sub>7/2</sub>	Niveau 4f <sub>5/2</sub>
métaschoepite	382,00	392,85
soddyite	382,50	393,20
nitrate d'uranyle	382,85	393,75

#### II.6.4. Analyse SLRT de la métaschoepite

Deux paramètres sont issus du traitement des données SLRT : le temps de vie de l'état excité de l'espèce i et la position des maxima de fluorescence présents sur le spectre d'émission. Des facteurs structuraux contribuent aux caractéristiques spectrales et temporelles des données spectroscopiques d'émission. Les modalités de liaison dans le plan équatorial de la molécule et la solvataion comptent parmi les facteurs les plus importants. Grâce à la SLRT, il est donc possible de dénombrer différents « types d'espèces » ou de phases uranyle fluorescentes. La valeur du temps de vie de l'état excité de l'espèce i noté  $\tau_i$  est déterminé en ajustant les courbes de déclin temporel de fluorescence :

$$I(t) = \sum_{i=1}^n a_i \times \exp^{-t/\tau_i} + B_{\text{fond}} \quad \text{Equation 14}$$

Avec : •  $B_{\text{fond}}$  : le bruit de fond

- $\tau_i$  : le temps de vie de l'état excité de l'espèce i
- $a_i$  : le facteur pré-exponentiel de l'espèce i

Le principe de la SLRT, ainsi que la procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des données SLRT sont détaillés en Annexe C (p. 171).

Le spectre d'émission de fluorescence, et la position des maxima de fluorescence, de notre échantillon de métaschoepite sont reportés dans la Figure 27 et le Tableau 9, respectivement.

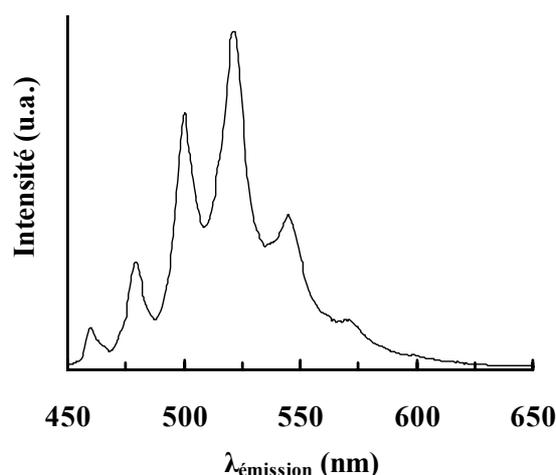


Figure 27 : Spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon de référence « métaschoepite ».

Tableau 9 : Comparaison des valeurs des positions des maxima de fluorescence (exprimées en nm) observés sur les spectres d'émission de l'échantillon de référence métaschoepite avec celles de l'ion uranyle en solution, de certains produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et d'un complexe silicaté de l'ion uranyle reportées dans la littérature.

Echantillon	Positions des maxima de fluorescence (nm)						Réf.
$\text{UO}_2^{2+}$	473	488 <sup>◇</sup>	509	534	560	588	[103]
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-	499 <sup>◇</sup>	519	542	556	-	"
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-	500 <sup>◇</sup>	516	533	554	-	"
$\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+$	500	521	544	570			[82]
métaschoepite	460	480	500	521	545	571	cette étude

<sup>◇</sup>: transition électronique du niveau vibrationnel fondamental de l'état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental ( $\nu_{0-0}$ ).

On observe que les bandes d'émission du spectre de l'échantillon sont bien définies et que le spectre présente six maxima positionnés à des longueurs d'onde d'émission de 460 nm, 480 nm, 500 nm, 521 nm, 545 nm et 571 nm (maxima significativement différents de ceux reportées pour des espèces uranyle aqueuses). A notre connaissance, seule une publication, celle de Chisholm-Brause *et al.* [26], a reporté des spectres d'émission de fluorescence d'oxyde uranyle hydraté. Le spectre d'émission de notre métaschoepite présente une structure vibrationnelle plus fine que celles des spectres d'émission de fluorescence reportés par Chisholm-Brause *et al.* [26] pour des précipités d'oxydes uranyle hydraté.

L'ajustement du déclin temporel de fluorescence de notre échantillon « métaschoepite » de référence a été réalisé en utilisant une somme de trois fonctions exponentielles. Ceci confirme un mélange de différents types d'oxyde uranyle hydraté dans notre échantillon de référence. Les temps de vie valent  $8 \pm 4 \mu\text{s}$ ,  $31 \pm 9 \mu\text{s}$  et  $109 \pm 16 \mu\text{s}$ , les deux derniers temps de vie contribuant pour 51 % et 36 % au signal de fluorescence, respectivement. Les valeurs des temps de vie des minéraux lanthanides varient en fonction du nombre de molécules d'eau dans la structure cristalline, ces temps de vie varient de façon semblable aux temps de vie des espèces uranyle aqueuses [104]. Peu d'études ont reporté, à ce jour, des analyses par SLRT de minéraux uranyle. Geipel *et al.* [105] ont étudié les spectres d'émission de fluorescence de minéraux uranyle appartenant à deux séries : celles des phosphates d'uranyle et des arsenates. Les temps de vie pour ces minéraux varient de quelques microsecondes à environ  $30 \mu\text{s}$ . Ces auteurs ont analysé des phases minérales, au sein d'une même série, ne différant que par le nombre de molécules d'eau dans la structure cristalline. Alors qu'en solution, le temps de vie pour l'ion uranyle augmente avec la force ionique en milieu perchlorique [104], i.e. avec une diminution du nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination, Geipel *et al.* [105] observent une augmentation du temps de vie quand le nombre de molécules d'eau dans la structure cristalline augmente. Il n'existe pas d'études de ce type pour les oxydes uranyle hydratés. Il est donc difficile d'assigner nos temps de vie aux différentes phases uranyle présentes dans notre échantillon. Il s'avère que les temps de vie de  $31 \pm 9 \mu\text{s}$  et  $109 \pm 16 \mu\text{s}$  sont en accord avec les temps de vie déterminés par Chisholm-Brause *et al.* [26] pour un précipité d'oxyde uranyle hydraté fraîchement préparé ( $63 \mu\text{s}$ ), et un précipité vieilli ( $131 \mu\text{s}$ ), respectivement. Néanmoins ces auteurs n'ont pas spécifié les caractéristiques des oxydes uranyle synthétisés.

## Conclusion

Nos études préliminaires sur **la stabilité de solutions uranyle**, en l'absence de minéral, dans des conditions chimiques similaires à celles utilisées lors des expériences de « sorption » a permis de préciser les conditions chimiques favorisant la *formation de colloïdes/précipités uranyle de type oxyde uranyle hydraté* et de *préciser la nature de ces phases*. Il apparaît que, en l'absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, (i) la concentration en U(VI) dissous dans les solutions uranyle ( $\text{pH} > 5$  et  $[\text{U}]_i \geq 10 \mu\text{M}$ ) est contrôlée rapidement par la formation de phases uranyle colloïdales ( $\emptyset < 2 \mu\text{m}$ ), et (ii) que la stabilité des phases formées dépend de la concentration aqueuse initiale de U(VI) en solution et du domaine de pH. De plus, des particules uranyle de grande taille ( $\emptyset > 2 \mu\text{m}$ ) précipitent rapidement à pH neutre, pour une concentration aqueuse initiale de U(VI) en solution de  $100 \mu\text{M}$ . Ainsi, la concentration de U(VI) dissous dans nos solutions uranyle semble être contrôlée par :

- une phase de type « schoepite amorphe » pour des solutions à  $[\text{U}]_i$  égale à  $100 \mu\text{M}$  proches de la neutralité ;
- la métaschoepite (resp. la schoepite cristallisée) pour des solutions à  $[\text{U}]_i$  égale à  $50 \mu\text{M}$  pour des pH compris entre 5,5 et 7,5 (resp. pour des pH supérieurs à 7,5) ;

- la schoepite cristallisée pour des solutions uranyle à  $[U]_i$  égale à 10  $\mu\text{M}$ .

Ainsi, notre étude confirme que des phases métastables de type oxyde uranyle hydraté se forment initialement à partir de solutions uranyle concentrées ( $[U]_i \geq 10 \mu\text{M}$ ), à pH neutre et faiblement acide. Elle suggère également que la formation rapide de la phase stable, la schoepite cristalline, est possible pour des solutions uranyle peu sursaturées – dont elle limite la concentration en U(VI) dissous à des valeurs faibles en milieu neutre – et pour des solutions uranyle en milieu basique. Par contre la présence de ligands carbonate tend à stabiliser les solutions uranyle, i.e. à réduire la formation de colloïdes de type oxyde hydraté uranyle. Cette étude a permis de disposer de *données de référence qui aident à l'interprétation des résultats expérimentaux sur la chimie des solutions après contact avec le minéral*, et permettent d'évaluer l'influence du minéral sur l'évolution globale du système (« compétition » entre réactions de sorption, de formation de colloïdes et/ou de précipités uranyle).

En ce qui concerne nos études spectroscopiques (XPS, SLRT et EXAFS) réalisées sur des **minéraux uranyle** d'intérêt, il ressort surtout que les valeurs des énergies de liaison des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium dans nos échantillons de référence « métaschoepite synthétique », « soddyite synthétique » et « nitrate d'uranyle hexahydraté » sont compatibles avec les paramètres structuraux établis par EXAFS. Ainsi, nous disposons de *données spectroscopiques de référence* (i) pour interpréter les spectres XPS de l'uranium(VI) « sorbé » sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium, et (ii) pour émettre *des hypothèses sur les environnements de coordination des atomes d'uranium à l'interface*.



## Chapitre III. Sorption de U(VI) sur le quartz

### Introduction

Ce chapitre aborde la chimie de U(VI) à l'interface quartz/solution. Il est plus particulièrement consacré à la caractérisation des espèces uranyle à l'interface quartz/solution, pour une faible aire de surface minérale exposée à la solution ( $2,5 \text{ m}^2/1$ ), menant à des recouvrements en uranium de la surface allant de modérés ( $\approx 1 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ ) à forts ( $\approx 25 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ ). Le but est (i) de déterminer si différents types de complexes et/ou précipités uranyle se forment à la surface du quartz et (ii) de préciser la dépendance de ces espèces de surface par rapport au pH et à  $[\text{U}]_i$ , dans des conditions où les espèces polynucléaires et/ou les colloïdes uranyle prédominent en solution.

Un désaccord majeur reporté dans la littérature concerne la formation d'espèces hydrolysées uranyle *polynucléaires/polymérisées* à l'interface minéral/solution. La formation de complexes uranyle polynucléaires a été suggérée récemment par des analyses par spectroscopie d'absorption X de U(VI) sorbé à la surface de minéraux mis au contact de solutions uranyle à des pH proches de la neutralité, et ceci pour une grande gamme de concentrations aqueuses en uranium initiales, allant de  $1 \text{ } \mu\text{M}$  à  $40 \text{ } \mu\text{M}$  [25-27]. D'autre part, seul un complexe uranyle mononucléaire bidenté, a été identifié à la surface d'(hydr-)oxydes de fer, par spectroscopie d'absorption X, non seulement dans le cas de solutions uranyle concentrées et à pH acide (Tableau 2, [17, 23, 25]), mais aussi dans le cas de solutions uranyle concentrées ( $15$  à  $100 \text{ } \mu\text{M}$ ) à des pH proches de la neutralité, pour lesquelles les espèces uranyle hydrolysées polynucléaires prédominent en solution (Tableau 2, [23, 24]). Finalement, une étude spectroscopique récente sur U(VI) sorbé sur la montmorillonite a suggéré que la nature et la concentration en ligands hydroxyle du minéral contrôle *in fine* la formation d'espèces polynucléaires et/ou polymérisées de surface. Ainsi, ces espèces coexisteraient avec des espèces mononucléaires sur des minéraux de la silice et de l'aluminium, à partir de faibles taux de recouvrement des sites hydroxyle (3% des sites occupés), quelle que soit la concentration aqueuse initiale en U(VI) des solutions [26].

Cependant, aucune étude spectroscopique extensive n'a été réalisée pour confirmer la formation de telles espèces à la surface de minéraux de la silice à différents taux de recouvrement en uranium de la surface, ni pour déterminer la dépendance de ces espèces *vis-à-vis du pH et de la concentration aqueuse initiale en U(VI) des solutions* ( $[\text{U}]_i$ ). Une étude par spectroscopie d'absorption X suggère bien des complexes uranyle polynucléaires et/ou polymérisées, et/ou des précipités uranyle pour la silice, à des teneurs surfaciques en uranium faibles de l'ordre de  $0,1 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$  (3% des sites occupés par U), mais les conditions de pH et  $[\text{U}]_{i,\text{aq}}$  étudiées sont très restreintes [25]. Par ailleurs, bien que la spectroscopie d'absorption X soit une technique de choix pour déterminer les paramètres chimiques et structuraux de l'uranium dans les espèces uranyle de surface, son désavantage est l'obtention de moyennes sur plusieurs structures de surface éventuelles.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus quant à la spéciation de surface de l'ion uranyle sur le quartz, pour différentes teneurs surfaciques en uranium du minéral, en fonction du pH et de la concentration aqueuse uranyle initiale du système. L'étude est réalisée dans une grande gamme de valeurs de pH (3 à 9) et de concentrations aqueuses initiales en U(VI) (10 à 100  $\mu\text{M}$ ), favorisant la formation en solution (en l'absence de solide) soit d'espèces uranyle hydrolysées mononucléaires, soit polynucléaires et/ou colloïdales. Une seule étude a été reportée à ce jour sur la spéciation de surface de U(VI) en fonction du pH sur la silice, et elle s'est limitée à de fortes concentrations en ligands hydroxyle et à de faibles concentrations aqueuses en uranium du système (1 $\mu\text{M}$ ), favorisant la formation d'espèces uranyle hydrolysées mononucléaires en surface et en solution [20].

Ce chapitre est divisé en six parties.

Les deux premières parties sont consacrées à la présentation des caractéristiques de surface du quartz, et des expériences et analyses réalisées avec ce minéral, respectivement.

La troisième partie est consacrée aux résultats des expériences de « sorption » en réacteur fermé, visant à déterminer le partage de U(VI) entre la phase minérale et/ou précipitée, la phase colloïdale et la phase aqueuse, en fonction du pH et de la concentration initiale de solutions uranyle mises en contact du quartz.

Les parties 4 à 6 du chapitre présentent les résultats et interprétations des analyses spectroscopiques réalisées sur la fraction « quartz », collectée par centrifugation à l'issue des expériences de « sorption ». Cette fraction a été analysée par des techniques analytiques complémentaires afin de caractériser le spéciation de U(VI) à la surface du quartz. Les résultats des analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sont présentés dans la partie 4. Ils sont interprétés en terme d'environnements de coordination des ions uranyle, sur la base des données structurales de la métaschoepite, de complexes uranyle polynucléaires de surface et/ou des précipités uranyle (de surface) et de complexes uranyle mononucléaires de surface reportées dans la littérature et/ou dans cette étude. La partie 5 est consacrée aux résultats et interprétations des analyses par spectroscopie de luminescence à résolution temporelle (SLRT). L'ajustement des déclinés de fluorescence des fractions « quartz » permet d'identifier les différents types d'espèces uranyle fluorescentes formées à la surface du quartz, chaque espèce uranyle possédant un temps de vie de l'état excité caractéristique.

Enfin, une dernière partie est consacrée aux résultats et interprétations d'une analyse par absorption X (EXAFS) nous permettant de définir l'environnement de coordination moyen de l'uranium dans les ions uranyle présents dans un échantillon de quartz de référence particulièrement important pour nos interprétations des données XPS et SLRT.

### III.1. Le quartz

#### III.1.1. Structure cristalline

Le quartz est une forme cristalline de la silice. Sa forme cristalline courante est dite «forme  $\alpha$ », c'est la forme stable du quartz pour des températures inférieures à 573 °C, à pression ordinaire. Pour des températures supérieures, la forme stable du quartz est le quartz  $\beta$  ou quartz « haute température ». C'est ce dernier type de quartz qui est utilisé dans cette étude. Le quartz de forme  $\beta$  est un tectosilicate qui cristallise dans le système hexagonal. Il est constitué d'un assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  agencés de manière à ce que chaque oxygène des sommets des tétraèdres soit partagé avec les tétraèdres voisins. La Figure 28 représente la structure cristalline du quartz.

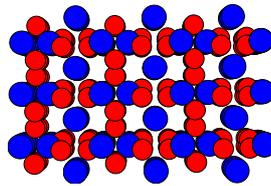


Figure 28 : Structure cristalline du quartz de forme  $\beta$ . Les ronds rouges représentent les atomes d'oxygène et les ronds bleus les atomes de silicium.

Au sein du quartz, les liaisons Si-O n'ont pas toutes la même longueur : chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, deux d'entre eux étant situés à une distance de 1,605 Å et les deux autres étant situés à une distance de 1,613 Å.

#### III.1.2. Propriétés de surface

Il est en général accepté que le pH au point de charge nulle de la silice et du quartz est inférieur à 4 [51]. La surface du quartz utilisé dans cette étude est donc chargée négativement sur une large gamme de pH .

La constante d'acidité intrinsèque associée à la réaction de protonation de la surface ( $\log K_{\text{int}}^+$ ) est tirée de l'étude de Sverjensky et Sahai [51]. Le choix de la deuxième constante d'acidité est moins trivial, du fait de la variété des données disponibles dans la littérature. De plus, les valeurs des constantes d'acidité dépendent de la force ionique du système (e.g. [42]). Sverjensky et Sahai [51] reportent des valeurs de  $\log K_{\text{int}}^-$  égales à -7,2 et -7,4 à partir de résultats expérimentaux sur la silice et pour des forces ioniques de 0,01 M et 0,001 M, respectivement, en utilisant une densité de sites de surface égales à 2,3 sites/nm<sup>2</sup>. Bonnissel-Gissingner *et al.* [106] ont déterminé une valeur de  $\log K_{\text{int}}^-$  de -6,95 à partir des résultats expérimentaux de Osthols sur la silice amorphe et les colloïdes de silice [107]. Il n'existe pas de réel consensus sur la valeur de cette constante.

### III.1.3. Caractéristiques du quartz utilisé

Le quartz utilisé est un produit Merck, qui a une granulométrie initiale comprise entre 0,1 et 0,8 mm. Le quartz est traité et tamisé avant utilisation. Il est d'abord broyé à l'aide d'un broyeur mécanique, qui dispose d'un mortier et d'un pilon en agate afin d'éviter toute contamination du quartz. L'échantillon broyé est ensuite transféré dans une boîte à gants, dans laquelle est maintenue une atmosphère inerte de N<sub>2</sub>(g) par circulation continue du gaz, où il est tamisé et lavé pendant deux heures. Le lavage s'effectue par passage d'eau ultrapure à travers une colonne de tamisage composée de deux tamis d'ouvertures de maille 45 µm et 63 µm. L'eau ultrapure est issue directement d'un « appareil Milli-Q » branché sur la boîte à gants afin d'éviter la présence de carbonate dissous dans l'eau de lavage. La fraction de quartz de granulométrie comprise entre 45 et 63 µm est recueillie dans un petit creuset en verre et séchée dans la boîte à gants à l'aide d'un chauffe-ballon, jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Cette fraction granulométrique 45-63 µm est utilisée dans nos expériences. La composition chimique et les caractéristiques de surface de la fraction utilisée sont détaillées dans la suite

#### III.1.3.a. Composition chimique

Les analyses chimiques du quartz ont été réalisées par Jean Samuel du Centre de géochimie de la surface de Strasbourg. Les teneurs (exprimées en pourcentage de poids d'oxydes) des éléments majeurs contenus dans le quartz sont données dans le Tableau 10 et les concentrations (exprimées en ppb) des éléments trace présents dans le quartz sont données dans le Tableau 11.

*Tableau 10 : Composition chimique (en pourcentage de poids d'oxydes) du quartz utilisé. Les pourcentages sont donnés pour le quartz séché à 110°C. Les termes « Perte 110 » et « Perte 1000 » correspondent à la perte au feu de l'échantillon à 110°C et 1000°C, respectivement.*

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Perte 110	Perte 1000
100,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	0	0

*Tableau 11 : Teneurs en éléments trace du quartz utilisé. Les concentrations sont données en ppm pour le quartz séché à 110°C.*

Sr	Ba	V	Ni	Co	Cr	Zn	Cu	Sc	Y	Zr
<1	<1	<5	<10	<5	<10	<5	<5	<0,2	<0,2	<5

#### III.1.3.b. Caractéristiques de surface

Mignot [90] a déterminé la surface spécifique (S) et la concentration en sites de surface (C<sub>S</sub>) du quartz utilisé dans cette étude. La surface spécifique S (en m<sup>2</sup>/g) a été

déterminée par analyse BET multipoints au krypton et la concentration en sites de surface  $C_S$  (mol sites/g) a été obtenue par une méthode d'échange isotopique au tritium adaptée de Yates et Healy [108]. Les protocoles analytiques utilisés sont détaillés dans la thèse de Mignot [90]. A l'issue de sa procédure de prétraitement, le quartz a une surface spécifique égale à  $0,112 \pm 0,001 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tableau 12). Les surfaces spécifiques du quartz mis au contact d'une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M pendant 2 et 15 jours ( $\text{pH} \approx 6,45$ ) ont aussi été mesurées, elles valent  $0,064 \pm 0,003 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,098 \pm 0,004 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. Ces valeurs indiquent donc une évolution des caractéristiques de surface du quartz avec le temps d'équilibre, due à la dissolution du quartz. La diminution de la valeur de la surface spécifique du quartz après 2 jours d'équilibre avec une solution décarbonatée de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M est attribuée à la dissipation rapide d'une couche de fines particules de surface formées au cours du broyage du quartz [109]. Par ailleurs, la formation et l'épaississement d'une couche hydratée à la surface du quartz au cours du temps, i.e. entre 2 jours et 15 jours d'équilibre, semble expliquer l'augmentation de la valeur de la surface spécifique du quartz [90]. Cette tendance est confirmée par l'augmentation du nombre de sites de surface déterminé par une méthode d'échange au tritium adaptée de Yates et Healy [110].

Connaissant la concentration en sites de surface ( $C_S$  exprimée en mol/g) et la surface spécifique du quartz ( $S$  exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), la densité de sites de surface du quartz ( $d$  exprimée en sites/ $\text{nm}^2$ ) peut être estimée grâce à la relation suivante :

$$d = \frac{C_S \times N_A}{S} \times 10^{-18} \quad \text{Equation 15}$$

avec :

$C_S$  : la concentration en sites de surface (mol / g)

$S$  : la surface spécifique ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )

$N_A$  : le nombre d'Avogadro (/mol)

En appliquant l'équation 12, les densités de sites de surface obtenues pour le quartz sont égales à  $9,2 \pm 3,3 \text{ sites}/\text{nm}^2$  et  $178,2 \pm 44,1 \text{ sites}/\text{nm}^2$  pour des temps d'équilibre de 2 jours et 15 jours, respectivement. La valeur de la surface spécifique du quartz pour un temps d'équilibre de 15 jours illustre bien la formation au cours du temps d'une couche d'altération à la surface du quartz. Quant à la valeur de la surface spécifique du quartz déterminée pour un temps d'équilibre de 2 jours, elle est en accord avec la valeur expérimentale de  $11,4 \pm 0,2 \text{ sites}/\text{nm}^2$  déterminée par échange isotopique au tritium [108]. Koretsky *et al.* [111] ont estimé la densité de sites à la surface du quartz en moyennant les densités de sites silanol à la surface de chacun des plans cristallographiques du quartz (100), (001), (011), (110) et (111). Leur étude montre que les valeurs de densités de sites silanol varie de  $5,9 \text{ sites}/\text{nm}^2$  à  $18,8 \text{ sites}/\text{nm}^2$ . Ces valeurs estimées sont d'ailleurs en accord avec la valeur déterminée expérimentalement par Yates *et al.* [108].

Tableau 12 : Caractéristiques surfaciques du quartz mis au contact d'une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M pendant 2 et 15 jours (Conditions expérimentales :  $\text{pH} \approx 6,45$  ;  $R = 25$  g/l ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g})$ ). Les données sont celles de Mignot [90].

Temps d'équilibre $T_E$ (jours)	S ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	$C_S$ (mol / g)
0	$0,112 \pm 0,001$	
2	$0,064 \pm 0,003$	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
15	$0,098 \pm 0,004$	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$

Sur la base des résultats de l'étude de Mignot [90], afin d'enlever les fines particules formées au cours du broyage et présentes à la surface du quartz, le quartz prétraité est systématiquement mis au contact d'une solution aqueuse décarbonatée de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M et agité constamment pendant 2 jours à 298 K avant d'entamer les expériences de sorption de l'ion uranyle.

### III.2. Présentation des expériences et analyses réalisées

La procédure expérimentale suivie pour les expériences de sorption, ainsi que le calcul réalisés pour déterminer le partage de U(VI) entre les différentes phases, sont détaillés ci-après :

Des séries d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence du pH (3-10) et de la concentration uranyle initiale en solution ( $[\text{U}]_i = 100 \mu\text{M}$ ,  $50 \mu\text{M}$  et  $10 \mu\text{M}$ ) sur le comportement de U(VI) dans des systèmes uranyle/quartz/solution. Les expériences ont été réalisées en utilisant des solutions décarbonatées et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, dans une boîte à gants dans laquelle est maintenue une atmosphère inerte de  $\text{N}_2(\text{g})$  par circulation continue du gaz. La solution électrolyte utilisée pour maintenir la force ionique à 0,1 M est une solution  $\text{NaNO}_3$  et la concentration du quartz (R) est fixée à 25 g/l Un échantillon de 250 mg de quartz prétraité est introduit dans un tube réacteur en polyéthylène et mis au contact de  $9,75 \pm 0,05$  ml d'une solution décarbonatée de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M. Le tube est placé dans un cylindre thermostaté ( $25 \pm 1$  °C) et agité constamment pendant 2 jours (temps de pré-équilibre :  $t_{\text{pré-équilibre}}$ ). A l'issue de cette période de pré-équilibre, 100  $\mu\text{l}$  d'une solution « mère » de nitrate d'uranyle hexahydraté ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), fraîchement préparée dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M, est ajoutée dans le flacon réactionnel et le pH initial est ajusté entre 3 et 9 par ajouts d'acide ( $\text{HNO}_3$ ) et/ou de base ( $\text{NaOH}$ ) ; les solutions d'acide et de base utilisées pour ajuster le pH initial des solutions uranyle sont aussi dégazées par barbotage de  $\text{N}_2$  (g) avant utilisation. Les concentrations aqueuses en U(VI) des solutions « mère » sont égales à  $10^{-2}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M et  $10^{-3}$  M pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) de 100  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ , respectivement. Un échantillon témoin de la solution uranyle initiale mise au contact du quartz est également préparé et analysé pour sa teneur en  $^{238}\text{U}$  par spectrométrie de masse à couplage plasma (ICP-MS). Le tube réactionnel est placé dans le cylindre thermostaté maintenu à la température de 25°C et agité constamment pendant 3 jours. Le temps de contact ( $t_{\text{contact}}$ ) quartz/solution uranyle est fixé sur la base des tests cinétiques de Mignot [90]. Après

cette période de 3 jours, l'échantillon subit une procédure de « séparation » composée de trois étapes — centrifugation, filtration et ultracentrifugation — visant à séparer les phases minérales et colloïdales de la phase aqueuse, et à préciser la répartition de U(VI) dans ces différentes phases. Le pH final ( $pH_F$ ) de la solution est mesuré après centrifugation, et également après filtration. La procédure de séparation est comme suit. L'échantillon est centrifugé à 5000 tours/min. pendant 30 minutes afin d'isoler la fraction solide composée de quartz, contenant des espèces uranyle sorbées et/ou des précipités uranyle de taille supérieure à 2  $\mu\text{m}$  (fraction notée fraction « quartz »). Un volume de 5 ml de la solution centrifugée est ensuite filtré sur une membrane « Millipore » en ester de cellulose de porosité 0,22  $\mu\text{m}$ , afin d'isoler les particules colloïdales de taille comprise entre 0,22  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ . Enfin, une partie du filtrat (3 ml) est ultracentrifugée à 50000 tours/min. pendant 2 heures, pour une séparation plus complète entre phases colloïdales et dissoutes. A chaque étape (après centrifugation, filtration et ultracentrifugation), un petit volume de solution est prélevé et dilué en milieu acide ( $pH \approx 2$ ) et sa teneur en  $^{238}\text{U}$  est dosée par ICP-MS. Les dilutions sont réalisées de manière à ne pas avoir une concentration en  $^{238}\text{U}$  inférieure à 0,01 ppb (limite de détection pour le dosage de l'uranium) et à ne pas dépasser une concentration en  $^{238}\text{U}$  de 100 ppb (pour éviter tout risque de pollution de l'appareil). L'erreur analytique associée à chaque dosage est égale à 5 %. Le pourcentage de U(VI) extrait par centrifugation, filtration et ultracentrifugation de l'échantillon est déduit des teneurs finales en U(VI) des solutions mesurées par ICP-MS. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$U_{\text{extrait}} = \frac{U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}}}{U_{\text{initial}}} \times 100$$

Avec :

$U_{\text{initial}}$  : la concentration aqueuse initiale en U(VI)

$U_{\text{échantillon}}$  : la concentration aqueuse finale en U(VI) du surnageant

L'erreur relative associée au pourcentage de U(VI) extrait est notée  $\Delta U_{\text{extrait}} / U_{\text{extrait}}$ . Le raisonnement mathématique suivi afin d'obtenir l'expression mathématique de  $\Delta U_{\text{extrait}} / U_{\text{extrait}}$  est détaillé ci-après :

$$\ln(U_{\text{extrait}}) = \ln(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}}) - \ln(U_{\text{initial}}) + \ln(100)$$

Soit :

$$\frac{\partial U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \frac{\partial (U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} - \frac{\partial U_{\text{initial}}}{U_{\text{initial}}}$$

En développant, il vient :

$$\frac{\partial U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \frac{\partial U_{\text{initial}}}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} - \frac{\partial U_{\text{échantillon}}}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} - \frac{\partial U_{\text{initial}}}{U_{\text{initial}}}$$

En regroupant les dérivées partielles par même variable, il vient :

$$\frac{\partial U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \partial U_{\text{initial}} \left( \frac{U_{\text{échantillon}}}{U_{\text{initial}} (U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} \right) - \partial U_{\text{échantillon}} \left( \frac{1}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} \right)$$

$$\frac{\Delta U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \Delta U_{\text{initial}} \left( \frac{U_{\text{échantillon}}}{U_{\text{initial}} (U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} \right) + \Delta U_{\text{échantillon}} \left( \frac{1}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} \right)$$

$$\frac{\Delta U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \frac{U_{\text{échantillon}} \times \Delta U_{\text{initial}} + U_{\text{initial}} \times \Delta U_{\text{échantillon}}}{U_{\text{initial}} (U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})}$$

Or, on sait que l'incertitude relative de mesure est égale à 5 %, c'est-à-dire :

$$\Delta U_{\text{initial}} / U_{\text{initial}} = \Delta U_{\text{échantillon}} / U_{\text{échantillon}} = 5\% = \alpha$$

Par conséquent, l'incertitude relative sur le pourcentage de U(VI) extrait s'écrit :

$$\frac{\Delta U_{\text{extrait}}}{U_{\text{extrait}}} = \frac{2 \times U_{\text{échantillon}} \times \alpha}{(U_{\text{initial}} - U_{\text{échantillon}})} = \frac{200 \times U_{\text{échantillon}} \times \alpha}{U_{\text{extrait}} \times U_{\text{initial}}}$$

L'incertitude absolue sur le pourcentage de U(VI) extrait est déduite de cette dernière expression et s'écrit :

$$\Delta U_{\text{extrait}} = \frac{200 \times U_{\text{échantillon}} \times \alpha}{U_{\text{initial}}}$$

Des expériences ont aussi été menées afin de déterminer la quantité d'uranium fixée sur les parois du flacon réacteur. A l'issue de l'expérience et après avoir vidé le flacon réacteur, celui-ci est rincé abondamment à l'eau ultrapure. Il est ensuite rempli avec 20 ml d'une solution aqueuse  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M et agité pendant un jour afin de désorber l'uranium des parois du flacon. La teneur en  $^{238}\text{U}$  de la solution est analysée par ICP-MS. L'adsorption de l'uranium sur les tubes à ultracentrifuger a été déterminée en suivant une procédure expérimentale similaire. L'adsorption de l'uranium sur les filtres a aussi été étudiée, elle n'excède pas 4 % pour des solutions uranyle de concentrations aqueuses initiales en U(VI) inférieures ou égales à 1  $\mu\text{M}$  et pour des pH allant de 3 à 9 [90].

La fraction solide analysée par des techniques spectroscopiques correspond à la fraction « quartz », i.e. la fraction solide collectée par centrifugation de l'échantillon. A la fin de l'expérience de sorption et après centrifugation de l'échantillon, la solution surnageante est aspirée du flacon réacteur. La fraction « quartz » est transvasée dans un nouveau tube et séchée sous atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2$  (g) à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un

pois constant. Le but du séchage est d'éliminer le faible volume de solution uranyle (volume < 200  $\mu\text{l}$ , soit 1 à 5 % de la quantité totale de U(VI) dans l'échantillon) qui reste au contact du quartz. Le solide séché est ensuite analysé par des techniques spectroscopiques telles que la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie de luminescence à résolution temporelle (SLRT) et/ou la spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Ces techniques sont décrites dans les Annexe B à Annexe D.

La fraction solide analysée par des techniques spectroscopiques correspond à la « phase minérale », collectée par centrifugation de l'échantillon à la fin de l'expérience. L'uranium dans cette « phase minérale » (notée aussi fraction « quartz ») comprend U(VI) sorbé sur le quartz et/ou présent sous forme de particules uranyle de grande taille (précipités de type oxyde uranyle hydraté et/ou soddyite). Il comprend en fait l'uranium présent dans les phases solides collectées par centrifugation de l'échantillon à la fin de l'expérience, (ce qui inclut bien entendu les particules de quartz). La fraction « quartz » séchée est analysée par des techniques spectroscopiques telles que la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie de luminescence à résolution temporelle (SLRT) et/ou la spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Ces techniques sont décrites dans les Annexe B à Annexe D. Les conditions expérimentales des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz réalisées dans cette étude, ainsi que les techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de la « fraction quartz », sont décrites dans le Tableau 13.

*Tableau 13 : Liste des expériences réalisées dans le système U(VI)/quartz/solution, à différentes concentrations initiales en U(VI) ( $[U_i]$ ), pH finaux ( $\text{pH}_F$ ) des solutions, et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse du quartz (fraction « quartz ») après expérience (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ; concentration en quartz ( $R$ ) = 25 g/l ;  $t_{\text{pré-équilibre}} = 2 \text{ jours}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$ ).*

Nom de la série	$[U_i]$ ( $\mu\text{mol/l}$ )	$\text{pH}_F$	Technique d'analyse
Q <sub>1000</sub>	1000	2,6-3,5	XPS, SLRT et EXAFS*
Q <sub>100</sub>	100	3-10	XPS et SLRT
Q <sub>50</sub>	50	3-10	XPS, SLRT et EXAFS
Q <sub>10</sub>	10	3-10	XPS et SLRT

\* : échantillon à  $\text{pH}_F = 3,2$

Le Tableau 14 reporte les concentrations en uranium des « fractions quartz » analysées, en micromole d'uranium par gramme d'échantillon de quartz, ainsi qu'en micromole d'uranium par  $\text{m}^2$  de quartz (dans l'hypothèse que tout l'uranium est « sorbé » à la surface).

Tableau 14 : Concentrations en uranium des « fractions quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ , analysées par XPS. Les concentrations sont données en  $\mu\text{mol/g}$  quartz, (et en  $\mu\text{mol/m}^2$  de quartz dans l'hypothèse que l'uranium est « sorbé » à la surface du quartz). La valeur du pH final ( $\text{pH}_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée.

Echantillon	$\text{pH}_F$	Concentration en U(VI)	
		$\mu\text{mol/g}$ quartz	$\mu\text{mol/m}^2$ quartz <sup>¶</sup>
Q <sub>100,1</sub>	5,5	1,5	15,8
Q <sub>100,2</sub>	6,3	1,6	16,0
Q <sub>100,4</sub>	7,1	2,6	26,0
Q <sub>100,5</sub>	8,1	2,2	22,0
Q <sub>50,1</sub>	5,0	0,7	7,0
Q <sub>50,2</sub>	6,3	0,7	7,0
Q <sub>50,3</sub>	7,1	0,9	9,0
Q <sub>50,4</sub>	8,5	0,1	1,0
Q <sub>10,1</sub>	6,4	0,2	2,0
Q <sub>10,2</sub>	7,5	0,2	2,0
Q <sub>10,3</sub>	8,4	0,1	1,0

¶ : valeur de la surface spécifique utilisée : 0,1 m<sup>2</sup>/g

### III.3. Résultats expérimentaux

#### III.3.1. Effet de la présence du quartz sur le partage de U(VI) entre phases aqueuse, colloïdale et « minérale »

Les données expérimentales sur le partage de U(VI) en fonction du pH, entre phase aqueuse, minérale et colloïdale de systèmes quartz/solution uranyle, sont représentées de la Figure 29 à la Figure 32 pour différentes concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U]_i$ ). Ces figures donnent les pourcentages cumulés de U(VI) extrait des solutions uranyle :

- par sorption sur le quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille (i.e. rétention dans la fraction « minérale » notée fraction « quartz ») ;
- et par formation additionnelle – et/ou sorption sur – de colloïdes de taille 0,2-2  $\mu\text{m}$  (fraction « quartz + colloïde 0,2-2  $\mu\text{m}$  ») et de taille inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$  (fraction « quartz+ colloïde »).

Ces pourcentages sont obtenus à partir des concentrations en uranium des solutions expérimentales après centrifugation, filtration et ultracentrifugation des échantillons, i.e. séparation séquentielle des fractions solides de la phase aqueuse. Ils sont comparés aux pourcentages de U(VI) extrait de la phase aqueuse par précipitation de particules uranyle de

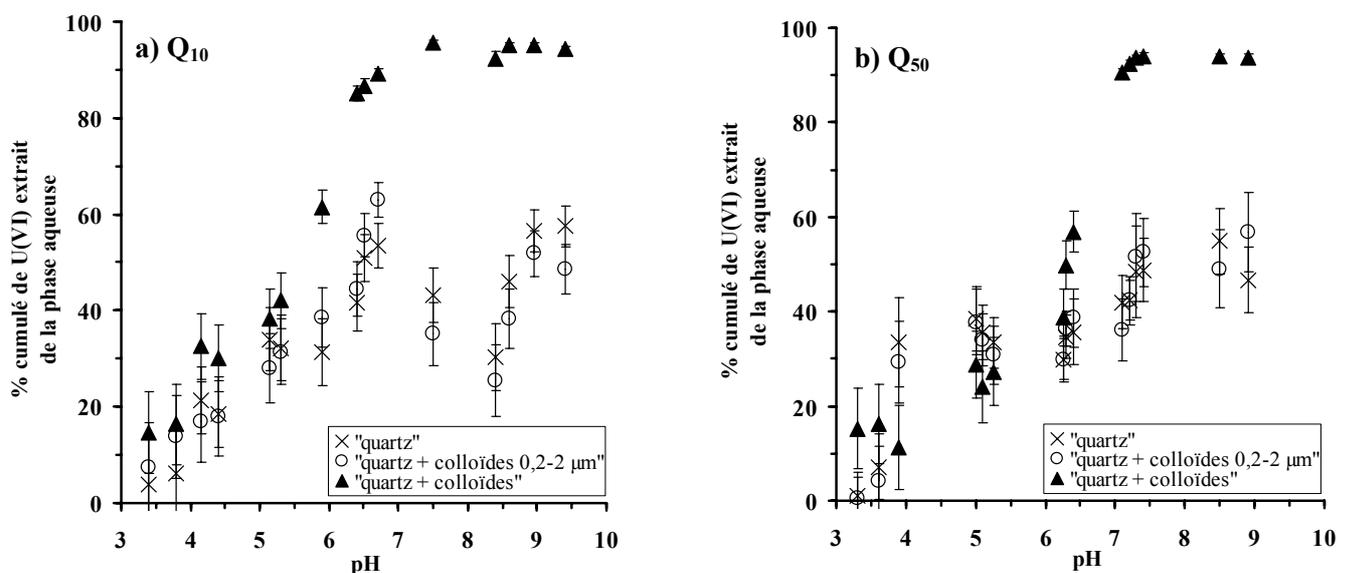
grande taille et/ou formation de colloïdes, à partir de solutions uranyle vieilles en l'absence de quartz pendant trois jours et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (cf. § II.5.2, p. 45).

Les principaux résultats de la Figure 29 à la Figure 32 sont résumés comme suit.

En présence de quartz, le pourcentage total de U(VI) extrait de la phase aqueuse croît fortement avec le pH et dépend de la concentration aqueuse uranyle initiale (Figure 29). Ces tendances sont qualitativement comparables à celles observées en l'absence de quartz (cf. § II.5.2, p. 45).

A pH acide, la présence de quartz conduit à une *diminution du pourcentage total de U(VI) extrait* (Figure 31 et Figure 32). Plus précisément, cette diminution a lieu dans les domaines de pH 5-6 et 5-6,5, pour des concentrations aqueuses uranyle initiales égales à 10  $\mu\text{M}$  et 50  $\mu\text{M}$  (séries Q<sub>10</sub> et Q<sub>50</sub>, respectivement). Dans les conditions expérimentales citées, la diminution du pourcentage d'extraction totale de U(VI), liée à la présence de quartz, coïncide avec une *modification du processus principal responsable de l'extraction* : l'uranium est extrait principalement *par sorption et/ou précipitation de particules uranyle de taille > 2  $\mu\text{m}$*  en présence de quartz, alors qu'il est majoritairement extrait par formation de colloïdes uranyle en l'absence de quartz.

A pH neutre et basique, le pourcentage d'uranium extrait de la phase aqueuse est proche de 100 %, que ce soit en présence ou en l'absence de quartz. La présence de quartz a cependant pour effet de *redistribuer l'uranium entre les phases minérale (et/ou précipitée) et colloïdale*, pour des concentrations aqueuses uranyle initiales de 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ . Pour ces conditions, en présence de quartz, la proportion d'uranium sorbé et/ou précipité est comparable à celle extraite par formation de colloïdes, alors que cette dernière prédomine en l'absence de quartz.



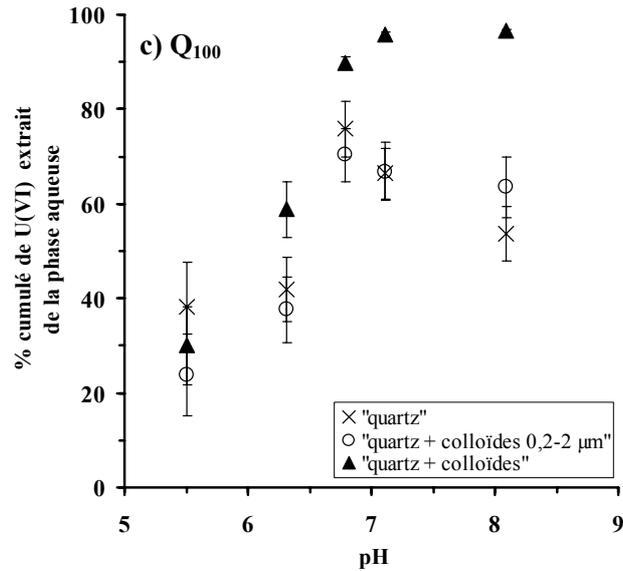


Figure 29 : Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse par sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille (fraction « quartz »), et par formation additionnelle de colloïdes de taille 0,2-2 µm (fraction « quartz + colloïdes 0,2-2 µm ») et de taille inférieure à 0,2 µm (fraction « quartz + colloïdes »), pour des systèmes quartz/solution à concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U_i]$ ) de (a) 10 µM (série Q<sub>10</sub>), (b) 50 µM (série Q<sub>50</sub>) et (c) 100 µM (série Q<sub>100</sub>). Les systèmes sont équilibrés pendant 3 jours à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 25^\circ C$  ;  $R = 25 g/l$  ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)).

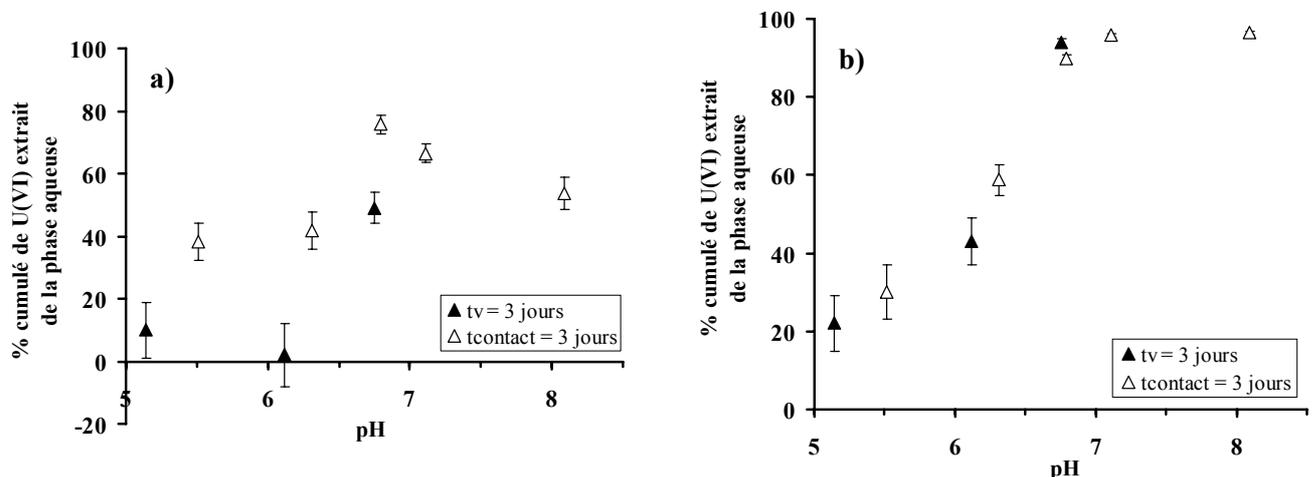


Figure 30 : Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 100 µM, vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 25^\circ C$  ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)).

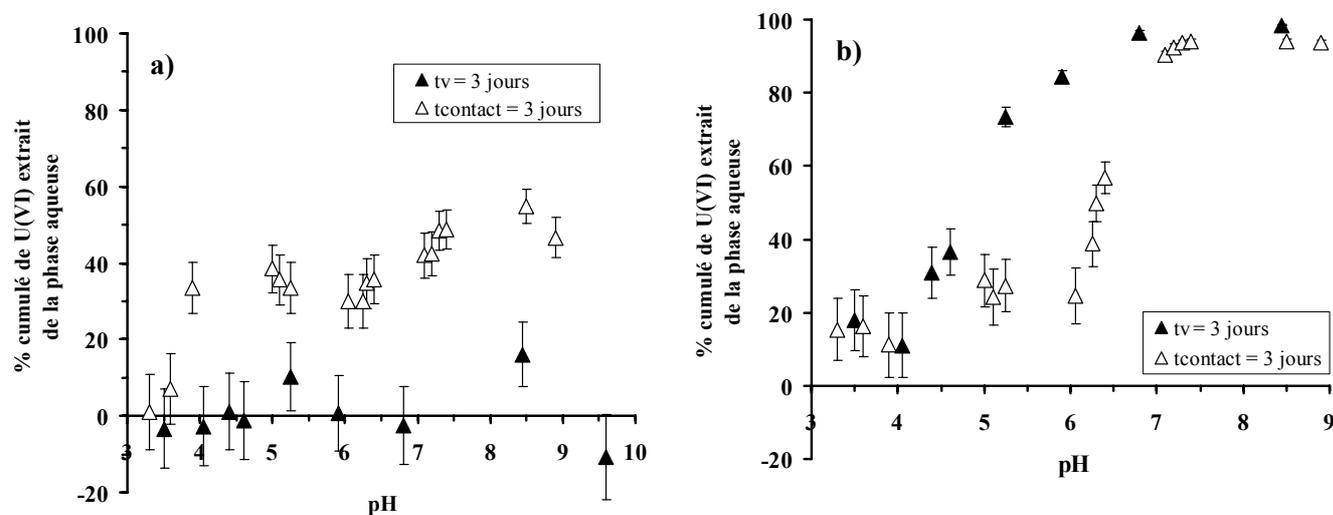


Figure 31 : Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 50  $\mu\text{M}$ , vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

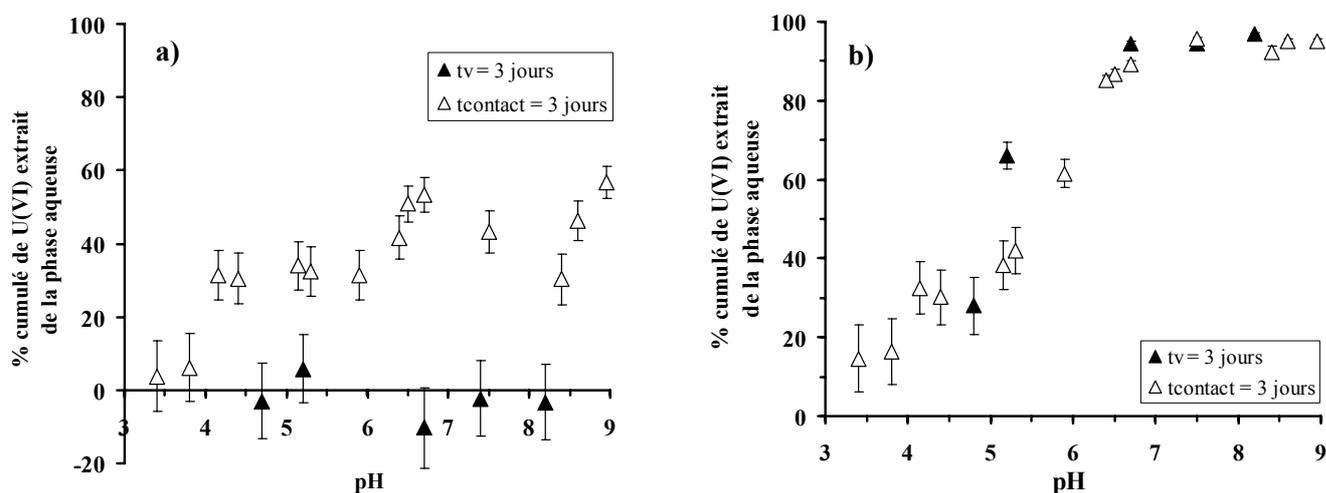


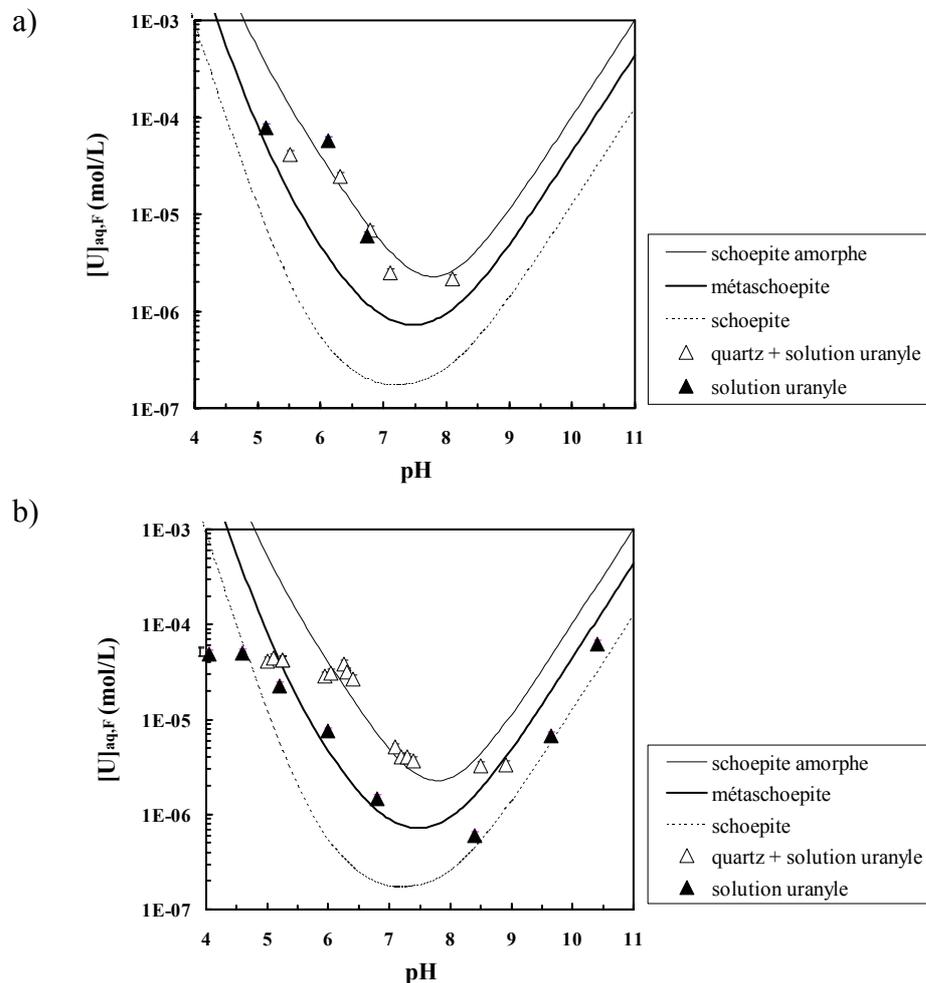
Figure 32 : Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 10  $\mu\text{M}$ , vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

### III.3.2. Effet de la présence de quartz sur les concentrations aqueuses finales de U(VI)

L'effet de la présence de quartz sur la nature des colloïdes uranyle qui peuvent contrôler les concentrations finales en U(VI) dissous est illustré sur la Figure 33, où sont reportées les courbes de solubilité de la schoepite amorphe, la métaschoepite et la schoepite cristallisée.

On observe que la présence de quartz modifie *la nature des colloïdes susceptibles de contrôler les concentrations finales en U(VI)* de solutions aux pH proches de la neutralité ( $6 < \text{pH}_F < 8$  et  $[\text{U}]_i = 10$  et  $50 \mu\text{M}$ ). Ainsi, les solutions finales, à l'équilibre vis-à-vis de la métaschoepite en l'absence de quartz ( $[\text{U}]_i = 50 \mu\text{M}$ ), le sont vis-à-vis de la schoepite amorphe en présence de quartz. Les solutions finales, à l'équilibre vis-à-vis de la schoepite cristallisée en l'absence de quartz ( $[\text{U}]_i = 10 \mu\text{M}$ ), le sont vis-à-vis de la métaschoepite en présence de quartz. Cet effet de la présence de quartz est certainement dû à une diminution de la sursaturation « initiale » des solutions vis-à-vis des différents oxydes uranyle hydratés, du fait de la sorption de U(VI) sur le quartz. Cette sursaturation règle certainement la nature des phases colloïdales formées à court terme.

Les processus de sorption n'ont, par contre, pas d'effet sur la formation de colloïdes type schoepite amorphe, à partir de solutions uranyle très concentrées ( $[\text{U}]_i = 100 \mu\text{M}$ ), ou de schoepite cristallisée à pH élevé ( $\text{pH}_F > 8$ , et  $[\text{U}]_i = 10 \mu\text{M}$  et  $50 \mu\text{M}$ ).



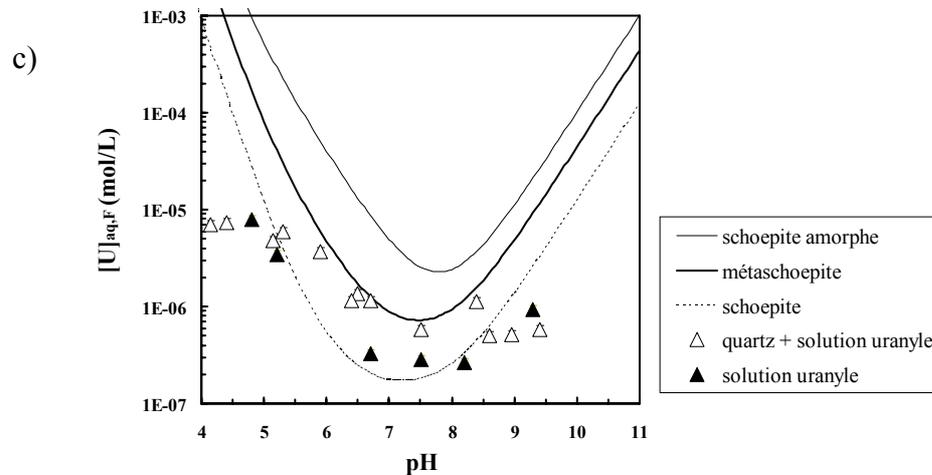


Figure 33 : Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) dissous de solutions uranyle vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant trois jours à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des concentrations aqueuses uranyle initiales de (a) 100  $\mu\text{M}$ , (b) 50  $\mu\text{M}$  et (c) 10  $\mu\text{M}$ . Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g})$ ).

### III.3.3. Résumé des résultats expérimentaux pour le système quartz/solution uranyle

La présence de quartz au contact de solutions uranyle, pendant 3 jours et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, a pour effet de provoquer l'extraction de l'uranium de la phase aqueuse principalement (pH acide), ou de manière importante (pH neutres et basiques), *par incorporation dans la fraction « minérale »*, essentiellement par sorption sur le quartz pour les séries  $\text{Q}_{50}$  et  $\text{Q}_{10}$ . Une contribution importante de la précipitation de particules uranyle de grande taille est peu probable, étant donné que ce processus est peu opérant lors du vieillissement de solutions uranyle, excepté pour la série  $\text{Q}_{100}$ .

La présence de quartz a également pour effet d'inhiber (pH acide) ou réduire (pH neutres et basiques) la formation de colloïdes uranyle, qui sont principalement responsables de l'extraction de U(VI) de la phase aqueuse en l'absence de quartz ( $[\text{U}]_i = 50$  ou  $10 \mu\text{M}$ ).

Enfin, la présence de quartz provoque indirectement une modification de la nature des colloïdes formés, aux pH proches de la neutralité et pour des concentrations aqueuses uranyle initiales de 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ , et une augmentation de la concentration dissoute finale en U(VI) des solutions.

En résumé, la présence de 25 g/l de quartz au contact de solutions uranyle, *modifie le partage de U(VI) entre phase minérale et/ou précipitée, phase aqueuse et colloïdale,*

particulièrement dans le cas de solutions à concentrations aqueuses uranyle initiales de 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ . Ainsi, bien qu'une fraction importante de U(VI) soit « immobilisée » par sorption sur le quartz – sur toute la gamme de pH et concentrations uranyle initiales étudiées –, ce processus provoque une augmentation des concentrations aqueuses en U(VI) des solutions ( $[\text{U}]_i = 10$  ou 50  $\mu\text{M}$ ), par inhibition de la formation de particules colloïdales (pH acide) ou modification de leur nature (pH neutres et basiques).

### III.4. Analyses XPS du quartz

Chaque fraction « quartz » collectée par centrifugation après sorption de U(VI) a été analysée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) afin d'obtenir des informations sur l'environnement chimique et structural de U(VI) présent dans cette fraction. Les spectres XPS d'échantillons de référence (cf. § II.6, p. 51) – la métaschoepite, le nitrate d'uranyle... – ont été utilisés pour interpréter nos résultats XPS concernant la sorption de U(VI) sur le quartz. La procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des spectres XPS est détaillée dans l'Annexe B.

#### III.4.1. Expériences préliminaires

Des expériences préliminaires ont été réalisées afin de tester l'influence du *mode de séchage* de la fraction « quartz » sur une modification éventuelle de la forme chimique de U(VI) dans l'échantillon. Ainsi, certains échantillons de la fraction « quartz » ont été divisés en deux échantillons séchés de manière différentes : à l'air à 323 K ou sous atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2(\text{g})$  à température ambiante. Chaque « sous-échantillon » a été analysé par XPS.

D'autres expériences préliminaires ont visé à étudier l'influence du *temps de contact quartz/solution  $\text{NaNO}_3$  et du pH* sur une modification éventuelle de la forme chimique de Si et O dans l'échantillon, i.e. sur la position en énergie des pics photoélectriques Si 2p et O 1s du quartz. Rappelons que c'est le pic photoélectrique Si 2p qui sert à calibrer l'échelle d'énergie de nos spectres XPS (Annexe B, p. 167). Les expériences ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée de diazote. Un échantillon de 250 mg de quartz prétraité est introduit dans un tube réacteur en polyéthylène et mis au contact de  $9,80 \pm 0,05$  ml d'une solution décarbonatée de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M, la concentration du quartz (R) est fixée à 25 g/l. Le pH initial de la solution est ajusté entre 4 et 7,5 par ajouts d'acide ( $\text{HNO}_3$ ) et/ou de base ( $\text{NaOH}$ ) ; les solutions d'acide et de base utilisées pour ajuster le pH initial des solutions uranyle sont aussi dégazées par barbotage de  $\text{N}_2(\text{g})$  avant utilisation. Puis, le tube est placé dans un cylindre thermostaté ( $25 \pm 1$  °C) sous agitation constante. Les temps de contact ( $t_{\text{contact}}$ ) quartz/solution  $\text{NaNO}_3$  0,1 M sont fixés à 2 jours et 5 jours. Après cette période de 2 jours ou 5 jours, l'échantillon est centrifugé à 5000 tours/min. pendant 30 minutes afin d'isoler le quartz (fraction notée fraction « quartz altéré ») de la solution aqueuse. La solution au contact du quartz est ensuite prélevée, le quartz est séché à température ambiante sous atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2(\text{g})$  puis analysé par XPS.

Les résultats de ces expériences préliminaires sont comme suit.

La Figure 34 compare les doublets U 4f de deux fractions de quartz issues de la même expérience de sorption, mais séchées de deux façons différentes, à l'air à 323 K et sous atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g) à température ambiante.

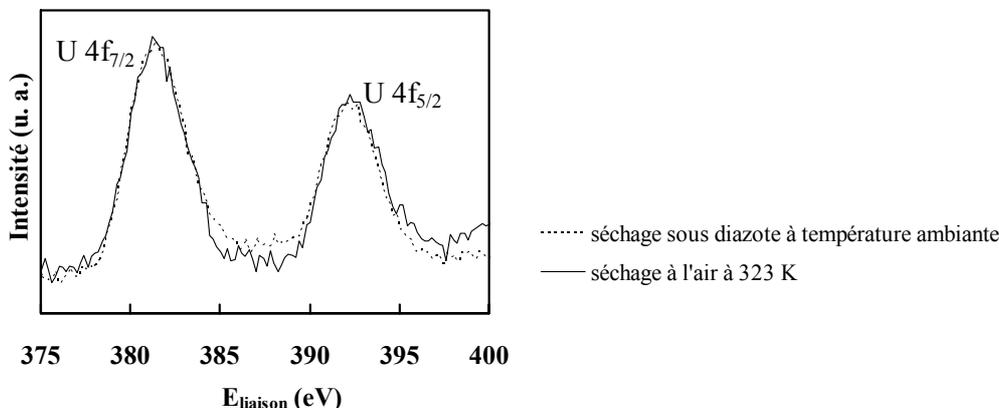


Figure 34 : Influence du mode de séchage sur la forme et la position en énergie du doublet U4f d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz. (Conditions expérimentales :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $R = 25 g/l$  ;  $pH_F \approx 5,2$  ; recouvrement en U(VI) sur quartz =  $0,19 mg d'U/g de quartz$ ).

Le doublet U 4f semble être affecté ni par un séchage à l'air à 323 K, ni par un séchage sous atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g) à température ambiante. Le mode de séchage n'a donc pas d'influence sur la forme et la position en énergie du doublet U 4f, il ne modifie donc pas la forme chimique de U(VI) dans l'échantillon.

La Figure 35 compare les singulets Si 2p et O 1s des fractions « quartz altéré » avec ceux d'un échantillon de quartz prétraité. Les fractions « quartz altéré » sont issues d'expériences pour lesquelles des solutions à pH 4,2 et 6,5 sont mises au contact du quartz pendant 2 jours et 5 jours.

Quel que soit le pH des solutions et le temps de contact quartz/solution NaNO<sub>3</sub>, il apparaît que les pics photoélectriques Si 2p des fractions « quartz altéré » et de l'échantillon de quartz prétraité se superposent parfaitement. La même remarque peut être faite concernant les pics photoélectriques O 1s. Le temps de contact quartz/solution et le pH des solutions n'ont pas d'influence sur la forme et la position en énergie des signaux XPS Si 2p et O 1s.

Il semble donc que l'environnement chimique de Si et de O ne soit pas affecté par la possible formation d'une couche d'altération (dépendante du pH) à la surface du quartz au cours de nos expériences de sorption de U(VI) sur le quartz (cf. § III.1.3.b, p. 64).

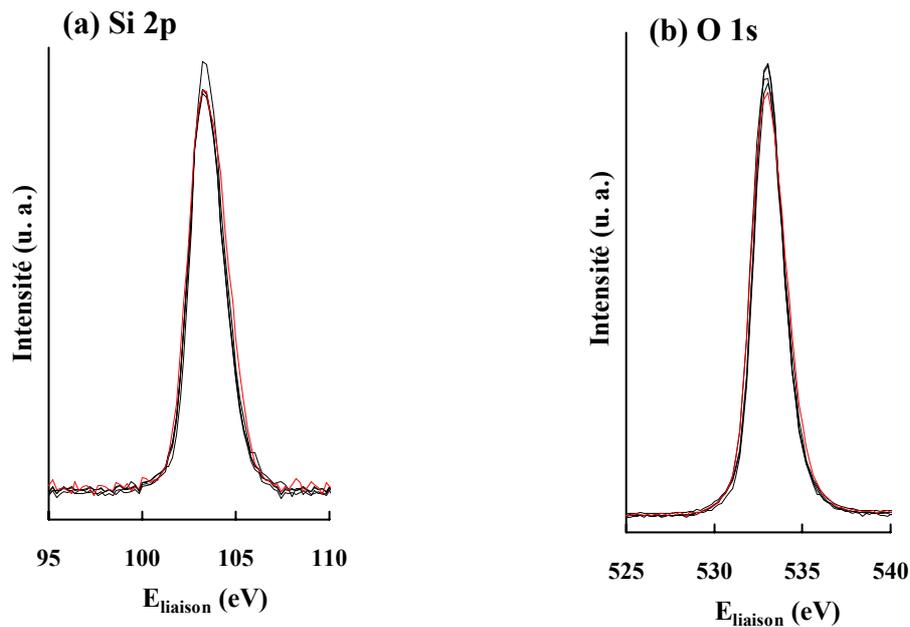
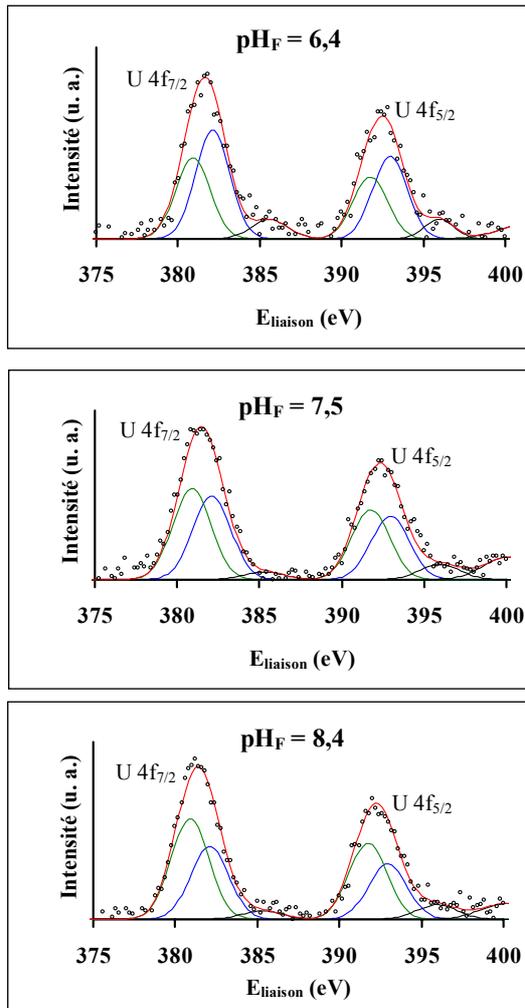


Figure 35 : Comparaison des pics photoélectroniques (a) Si 2p et (b) O 1s des fractions « quartz altéré » (en noir) avec ceux d'un échantillon de quartz prétraité (en rouge). Les fractions « quartz altéré » sont issues d'expériences au cours desquelles des solutions de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M à pH 4,2 et 6,5 sont mises au contact du quartz pendant 2 jours et 5 jours.

#### III.4.2. Résultats des analyses XPS des fractions « quartz »

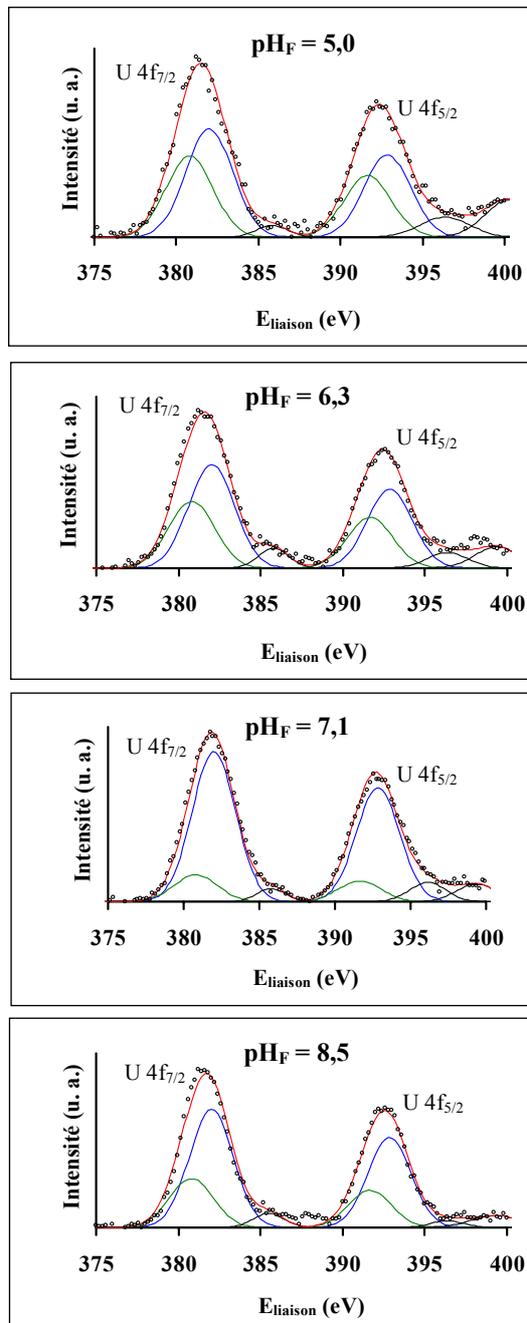
Les doublets U 4f des fractions « quartz » issues des séries d'expériences Q<sub>100</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>10</sub> sont représentés sur la Figure 36 à la Figure 38, respectivement. Ils ont été enregistrés en appliquant les paramètres d'acquisition suivants :

- une fenêtre d'acquisition des électrons U 4f qui s'étend sur une gamme d'énergies cinétiques de 1071,6 eV à 1106,5 eV, avec un pas de 0,2 eV ;
- un enregistrement réalisé en mode « FAT », i.e. à résolution constante de 0,8 eV sur la totalité de la gamme énergétique étudiée ;
- une énergie de passage de 27 eV,
- un temps d'acquisition moyen pour chaque doublet U 4f de 10 heures environ.



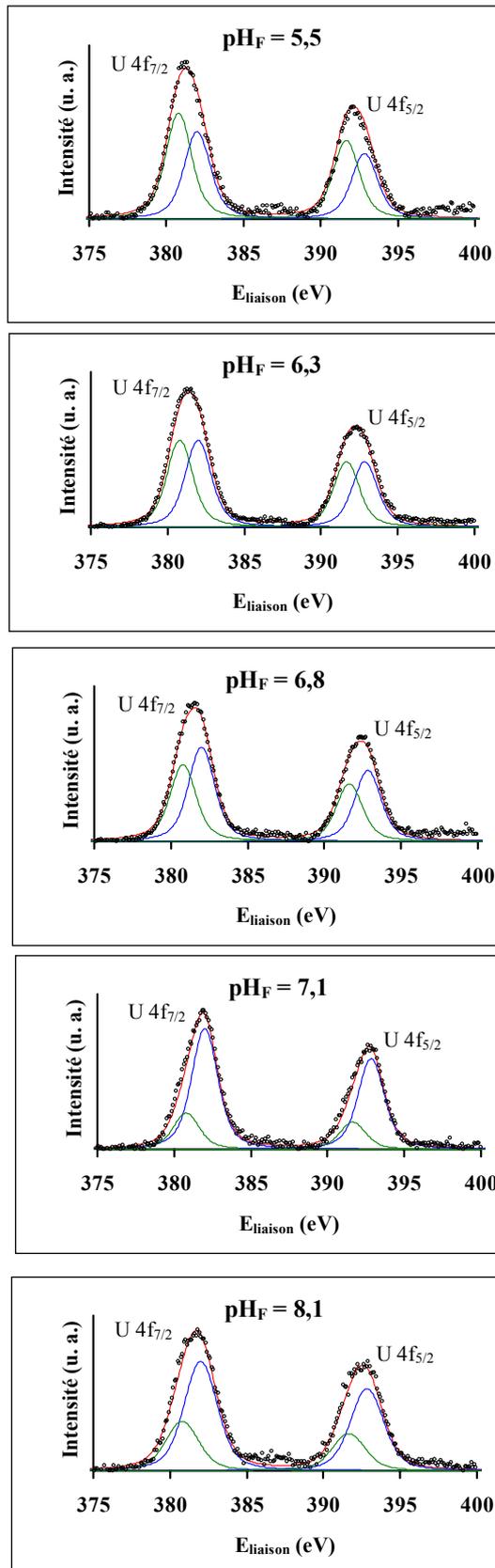
Les doublets U 4f des échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>10</sub> sont représentés sur la figure ci-contre. Les conditions expérimentales fixées pour réaliser les expériences de sorption de U(VI) sur le quartz pour cette série sont mentionnées dans le Tableau 13.

Figure 36 : Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>10</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-5} \text{ M}$  ;  $6,4 \leq \text{pH}_F \leq 8,4$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ).



Les doublets U 4f des échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>50</sub> sont représentés sur la figure ci-contre. Les conditions expérimentales fixées pour réaliser les expériences de sorption de U(VI) sur le quartz pour cette série sont mentionnées dans le Tableau 13.

Figure 37 : Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>50</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5} M$  ;  $5,0 \leq pH_F \leq 8,5$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $R = 25 g/l$  ;  $t_{contact} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).



Les pics photoélectriques associés aux électrons 4f de l'uranium émis des échantillons de quartz correspondant à la série Q<sub>100</sub> (Tableau 13) sont représentés sur la figure ci-contre.

Figure 38 : Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>100</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-4} M$  ;  $5,5 \leq pH_F \leq 8,1$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $R = 25 g/l$  ;  $t_{contact} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$ ).

Les principaux résultats de la décomposition des doublets U 4f de nos fractions « quartz » sont présentés dans les points (1) à (5).

(1) Les spectres XPS des fractions « quartz » issues des séries d'expérience Q<sub>100</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>10</sub> n'ont pas pu être décomposés en utilisant en seule composante. Les doublets U 4f ont tous été ajustés en suivant la même méthode de décomposition, à savoir (i) en appliquant les paramètres d'ajustement de l'échantillon de référence « métaschoepite » (Figure 24) pour décrire une première composante appelée « composante I », positionnée à des énergies de liaison élevées et (ii) en ajoutant une deuxième composante appelée « composante II », pour laquelle les paramètres d'ajustement sont laissés libres. La proportion relative des deux composantes est autorisée à varier d'un spectre à l'autre.

Pour tous les spectres XPS, l'ajustement des doublets U 4f a été réalisé en utilisant les mêmes deux composantes – la « composante I » et la « composante II » –. Les valeurs des énergies de liaison des électrons U 4f associés à chaque composante sont reportées dans le Tableau 15. La comparaison des énergies de liaison des électrons U 4f dans les ions uranyle de type « composante I » (métaschoepite) et de type « composante II » montre qu'il existe un déplacement chimique entre ces deux composantes : la « composante II » étant positionnée à des énergies de liaison faibles. Ce déplacement chimique entre les deux composantes suggère des environnements de coordination différents des ions uranyle participant aux deux composantes (cf. § III.4.3.a, p. 86).

Tableau 15 : Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons 4f<sub>5/2</sub> et 4f<sub>7/2</sub> de l'uranium pour l'échantillon de métaschoepite de référence (composante « métaschoepite ») et pour les deux composantes (« composante I » et « composante II ») nécessaires pour ajuster les doublets U 4f des échantillons issus des expériences de sorption des séries Q<sub>100</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>10</sub>. (Conditions expérimentales : [U<sub>i</sub>] = 10<sup>-4</sup> M (série Q<sub>100</sub>) ; 5.10<sup>-5</sup> M (série Q<sub>50</sub>) et 10<sup>-5</sup> M (série Q<sub>10</sub>) ; [NaNO<sub>3</sub>] = 0,1 M ; R = 25 g/l ; t<sub>contact</sub> = 3 jours ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)).

Nom de la composante de l'ajustement	Énergies de liaison des électrons 4f de l'uranium (eV)	
	Niveau 4f <sub>7/2</sub>	Niveau 4f <sub>5/2</sub>
métaschoepite	382,00	392,85
« composante I »	382,00	392,85
« composante II »	380,80	391,65

(2) Il est important de noter que l'écart d'énergie entre ces deux composantes noté ΔE est égal à 1,2 eV. Du fait de la qualité du rapport signal sur bruit et de la valeur de la résolution (0,8 eV) de nos mesures XPS, un tel écart énergétique est donc très significatif.

(3) Une hypothèse est avancée quant à la nature des ions uranyle de type « composante II ». Il semble que les ions uranyle de type « composante II » représente des complexes uranyle mononucléaires.

Le doublet U 4f d'un échantillon de quartz de « référence » nommé  $Q_{1000}$  issu d'une expérience de sorption réalisée dans des conditions expérimentales pour lesquelles les espèces uranyle mononucléaires prédominent en solution ( $[U]_i = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $\text{pH}_F = 2,6$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 100 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g})$ ) a été enregistré. La décomposition du doublet U 4f de l'échantillon  $Q_{1000}$  est présentée sur la Figure 39. Le doublet U 4f de cet échantillon de « référence » a été ajusté en appliquant les paramètres d'ajustement de la « composante II » et ceux de l'échantillon de référence – nitrate d'uranyle hexahydraté  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – pour décrire la seconde composante appelée composante « nitrate d'uranyle ». L'ajustement du doublet U 4f nécessite la participation prédominante de la « composante II » (proportion relative de la « composante II » :  $\approx 70 \%$ ).

Le choix de la composante « nitrate d'uranyle » a été guidé par la présence d'azote détecté sur le spectre étendu de l'échantillon  $Q_{1000}$ . Il est à noter que seuls les échantillons de référence  $Q_{1000}$  et nitrate d'uranyle hexahydraté présentent un singulet N 1s caractéristique de la présence d'azote, la présence d'azote n'étant en revanche pas détectée sur les échantillons issus des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ .

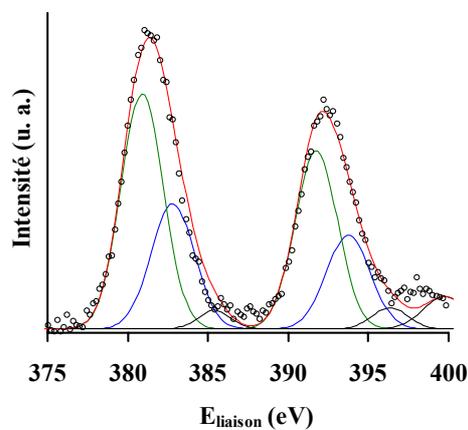


Figure 39 : Spectre expérimental du doublet U 4f de l'échantillon de référence  $Q_{1000}$  issu de l'expérience de sorption de U(VI) sur le quartz à pH 2,6 (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge). Les deux composantes nécessaires pour ajuster le spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (composante nitrate d'uranyle). (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 100 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2(\text{g})$ ).

La décomposition du doublet U 4f suggère donc que les ions uranyle présents à la surface du quartz de cet échantillon de « référence » sont en majeure partie de type « composante II » et représentent des complexes uranyle mononucléaires.

(4) La proportion relative des deux composantes « composante métaschoepite » et « composante II » est dépendante du pH et de la concentration uranyle initiale des solutions ( $[U]_i$ ) à pH neutre et basique.

A l'exception des expériences de sorption réalisées à  $[U]_i$  égale à 10  $\mu\text{M}$ , la proportion d'ions uranyle de type « composante I » ou « métaschoepite » augmente avec le pH, jusqu'à pH 7,5, et celle de la « composante II » diminue avec le pH (Tableau 16).

Pour des solutions proches de la neutralité et basiques, la proportion de la « composante métaschoepite » augmente avec la concentration uranyle initiale des solutions (Tableau 16). Cette augmentation est concomitante avec l'augmentation de la concentration des espèces uranyle polynucléaires et/ou colloïdales en solution (Figure 8, indices b-d, p. 37).

Tableau 16 : Proportions relatives des ions uranyle de type « composante I » et « composante II » (exprimée en % d'ions uranyle) présents dans les fractions « quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ . La valeur du pH final ( $pH_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée.

Échantillon	$pH_F$	Proportion relative : (%)	
		Composante I	Composante II
$Q_{100,1}$	5,5	24	76
$Q_{100,2}$	6,3	35	65
$Q_{100,3}$	6,8	48	52
$Q_{100,4}$	7,1	86	14
$Q_{100,5}$	8,1	69	31
$Q_{50,1}$	5,0	56	44
$Q_{50,2}$	6,3	61	39
$Q_{50,3}$	7,1	88	12
$Q_{50,4}$	8,5	67	33
$Q_{10,1}$	6,4	57	43
$Q_{10,2}$	7,5	48	52
$Q_{10,3}$	8,4	42	58

(5) La concentration de surface des ions uranyle des deux types est dépendante du pH et de la concentration uranyle initiale des solutions ( $[U]_i$ ) sur une large gamme de pH ( $\approx$  5-8,5).

Pour les trois séries d'expériences, la concentration de surface des ions uranyle participant à la « composante I » ou « métaschoepite » augmente avec le pH (5 à  $\approx$  7). Cette augmentation est concomitante avec l'augmentation des espèces uranyle polynucléaires et/ou colloïdales présentes en solution. La concentration de surface des ions uranyle participant à la

« composante II » diminue avec une augmentation du pH de 5 à  $\approx 7$  ( $[U]_i = 50 \mu\text{M}$  et  $100 \mu\text{M}$ ) et reste constante entre pH 6,4-7,5 ( $[U]_i = 10 \mu\text{M}$ ) (Tableau 17).

Pour des solutions au contact du quartz à pH neutre et basique (pH : 6,3-8,5), la concentration de surface des ions uranyle de type « composante métaschoepite » augmente avec  $[U]_i$ . La concentration de surface des ions uranyle de type « composante II » augmente aussi avec  $[U]_i$  sur la gamme de pH allant de  $\approx 5$ -8,5 (Tableau 17). Les deux types d'ions uranyle coexistent à la surface du quartz. Un point important est que l'augmentation avec  $[U]_i$  de la formation d'ions uranyle de type « composante I » à la surface du quartz n'empêcheraient pas les ions uranyle de type « composante II », i.e. les espèces uranyle mononucléaires de se former aussi et de se concentrer à la surface du quartz.

Tableau 17 : Concentrations des ions uranyle de type « composante I » et « composante II » (en  $\mu\text{mol/l}$  et en  $\mu\text{mol/g}$  de quartz) présents dans les fractions « quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ . La valeur du pH final ( $\text{pH}_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée.

Échantillon	$\text{pH}_F$	Concentration en U			
		* Composante I		Composante II	
		$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/g}$
$Q_{100,1}$	5,5	9,6	0,4	30	1,2
$Q_{100,2}$	6,3	19,2	0,8	20,8	0,8
$Q_{100,4}$	7,1	55,9	2,2	9,1	0,4
$Q_{100,5}$	8,1	38	1,5	17,1	0,7
$Q_{50,1}$	5,0	9,8	0,4	7,7	0,3
$Q_{50,2}$	6,3	10,7	0,4	6,8	0,3
$Q_{50,3}$	7,1	19,8	0,8	2,7	0,1
$Q_{50,4}$	8,5	18,4	0,7	9,1	0,4
$Q_{10,1}$	6,4	2,9	0,1	2,1	<0,1
$Q_{10,2}$	7,5	2,0	<0,1	2,2	<0,1
$Q_{10,3}$	8,4	1,3	<0,1	1,7	<0,1

\* les concentrations en U des ions uranyle de cette composante, dans l'hypothèse de U « sorbé » à la surface représenteraient de 22 à  $0,5 \mu\text{mol/m}^2$  de quartz, ou un pourcentage de sites hydroxyle occupés (1 U par site) variant de 100% à 3% en prenant une valeur de surface spécifique de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et une densité de sites de  $11 \text{ sites/nm}^2$  pour le quartz (cf. § III.1).

### III.4.3. Interprétation des résultats XPS

Les données XPS ont été interprétées en terme d'environnements de coordination des ions uranyle, sur la base des données structurales de la métaschoepite, des complexes uranyle polynucléaires de surface et/ou des précipités uranyle (de surface) et des complexes uranyle mononucléaires de surface reportées dans la littérature à partir de mesures EXAFS.

### III.4.3.a. Signification du déplacement chimique des énergies de liaison

La décomposition des pics photoélectriques associés aux électrons 4f de l'uranium a souvent été menée afin de déterminer les différents degrés d'oxydation de l'uranium dans des composés de valence mixte et dans des oxydes. Teterin *et al.* [102] ont reporté une différence d'énergie de 1,5 eV entre les valeurs des énergies de liaison des électrons 4f de l'uranium présents dans deux types d'oxydes dans lesquels l'uranium se trouve soit au degré d'oxydation +IV, soit au degré d'oxydation +VI, la valeur de la résolution étant égale à 0,8 eV. Cependant, dans le cas d'un composé uranyle, les valeurs des énergies de liaison des électrons 4f de l'uranium dépendent aussi de l'environnement de coordination des ions uranyle. Drot *et al.* [112] ont reporté des différences entre l'énergie de liaison des électrons  $4f_{7/2}$  associée à deux types d'ions uranyle sorbés sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  et sur  $Th_4P_2O_7(PO_4)_4$  et présent dans un composé de référence  $U_2O(PO_4)_2$  égales à 0,8 eV, 1,6 eV et 1,9 eV, respectivement, la valeur de la résolution étant égale à 0,9 eV. Ainsi, différents environnements chimiques autour des ions uranyle peuvent provoquer des déplacements chimiques des doublets U 4f, qui peuvent parfois même être supérieurs à ceux reportés dans des composés d'U(VI) et d'U(IV). Par conséquent, dans notre étude, un écart énergétique de 1,2 eV entre les « composantes I et II » nécessaires pour ajuster les spectres expérimentaux des séries Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub> corrobore l'existence à la surface du quartz de deux types d'ions uranyle possédant des environnements de coordination bien distincts.

### III.4.3.b. Environnement de coordination de l'uranium dans la métaschoepite

La structure cristalline de la métaschoepite est représentée sur la Figure 40 à partir des données cristallographiques de Weller *et al.* [100]. Deux oxygènes axiaux sont reliés à l'atome d'uranium et cinq oxygènes entourent l'atome d'uranium dans le plan équatorial [95, 100, 113].

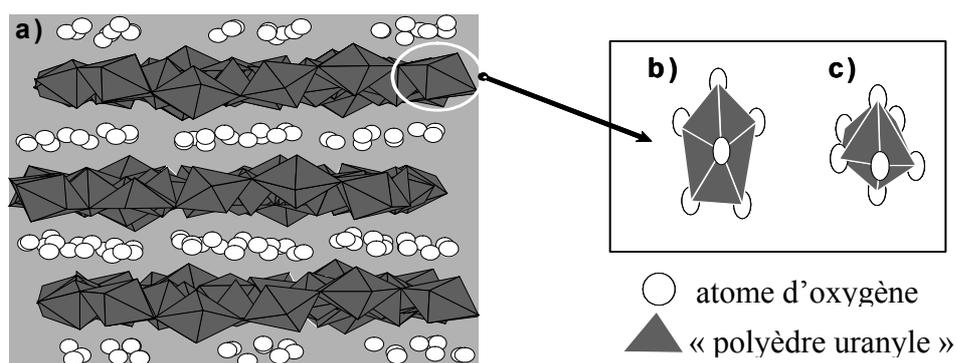


Figure 40 : Dessins de la structure de la métaschoepite  $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 10H_2O$  d'après les données de diffraction X de Weller *et al.* [100]. (a) structure cristalline de la métaschoepite composée de couches de bipyramides à base pentagonale  $(UO_2)(O,OH)_5$  reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène ; (b) vue du dessus (selon l'axe axial O-U-O) d'une bipyramide à base pentagonale ; (c) vue de côté (selon une des cinq liaisons U-O équatoriales) d'une bipyramide à base pentagonale.

Les longueurs des liaisons U-O<sub>eq</sub> dans la métaschoepite reportées par Weller *et al.* [100] ne peuvent pas être attribuées à celles de notre métaschoepite de référence. En effet, ces auteurs ont caractérisé la structure de la métaschoepite par diffraction des rayons X à 150 K. L'analyse du spectre EXAFS de notre échantillon laisse apparaître la présence de deux atomes d'oxygène axiaux situés à une distance de 1,80 Å de l'atome d'uranium absorbeur et d'un éclatement de la couche des atomes d'oxygène équatoriaux – une première couche d'atomes à 2,31 Å et une deuxième couche d'atomes à 2,50 Å de l'atome d'uranium absorbeur –. Notre environnement de coordination est en accord avec celui de Allen *et al.* [98], qui est souvent utilisé comme environnement de référence pour interpréter les spectres EXAFS des précipités (de surface) de type « schoepitique » [24, 27].

#### ***III.4.3.c. Hypothèses sur les environnements de coordination des ions uranyle dans nos fractions « quartz »***

Les électrons U 4f émis des ions uranyle présents dans nos échantillons de quartz conservent « l'empreinte » de l'environnement de coordination de l'atome d'uranium dont ils proviennent. La valeur de l'énergie de liaison d'un électron U 4f ( $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{5/2})$  ou  $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{7/2})$ ) dépend :

(i) de l'*environnement chimique* de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. du nombre d'atomes d'oxygène liés à cet atome d'uranium (dans tous les cas, deux atomes d'oxygène axiaux sont liés à l'atome d'uranium) et ;

(ii) de l'*environnement structural* de l'atome d'uranium dont il provient, i.e. de la longueur des liaisons équatoriales entre les atomes d'uranium et d'oxygène (U-O<sub>eq</sub>).

De manière générale, plus un atome d'uranium est oxydé, plus la valeur de l'énergie de liaison des électrons émis de cet atome ( $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{5/2})$  ou  $E_{\text{liaison}}(\text{U } 4f_{7/2})$ ) est élevée (Annexe B, p. 168). Ainsi, une diminution du nombre d'atomes d'oxygène équatoriaux liés à l'atome d'uranium ou une élongation des liaisons U-O<sub>eq</sub> induit un déplacement chimique des énergies de liaison des électrons U 4f, qui sont alors décalées vers des valeurs plus petites. A l'inverse, une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène équatoriaux liés à l'atome d'uranium ou un raccourcissement des liaisons U-O<sub>eq</sub> produit un déplacement chimique inverse, à savoir un décalage des énergies de liaison des électrons U 4f vers des valeurs plus élevées. La comparaison des données EXAFS reportées dans la littérature concernant les environnements de coordination des ions uranyle dans la métaschoepite, dans les complexes uranyle (de surface) et dans les précipités uranyle (de surface) peut donc nous permettre d'établir des hypothèses sur les environnements de coordination des ions uranyle présents dans nos échantillons de quartz. Le Tableau 18 reporte les environnements de coordination des ions uranyle dans les complexes uranyle aqueux, dans les complexes uranyle de surface et dans les précipités uranyle (de surface).

Tableau 18 : Description structurale établie par EXAFS des complexes uranyle en solution, des minéraux uranyle (oxyde hydraté d'uranyle et nitrate d'uranyle) et des complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les paramètres structuraux  $N$ ,  $R$  et  $\langle R \rangle$  représentent le nombre de d'atome coordonnés à l'atome central d'uranium, la longueur de la liaison ( $U-O_{eq}$  ou  $U-U$ ) et la moyenne pondérée des liaisons équatoriales  $U-O_{eq}$ , respectivement. Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å. La concentration initiale de  $U(VI)$  en solution est notée  $[U]_i$  et le pH final est noté  $pH_F$ .

Espèce uranyle	$[U]_i$ (mol/l)	$pH_F$	Solide	Couches atomiques autour de l'atome d'uranium central								Réf
				U- $O_{eq}$		U- $O_{eq1}$		U- $O_{eq2}$		U-U		
				N	$\langle R \rangle$	N	R	N	R	N	R	
<b>ESPECES AQUEUSES</b>												
complexe aqueux	$5 \times 10^{-2}$	2,0	—	5,7	2,46	5,7	2,46	—	—	—	—	[67]
	$10^{-2}$	4,2	—	6,0	2,43	6,0	2,43	—	—	—	—	[8]
<b>MINERAUX</b>												
métaschoepite	—	—	—	4,0	2,39	2,2	2,31	1,8	2,50	1,0	3,90	cette étude
	—	—	—	4,0	2,36	2,1	2,26	1,9	2,47	1,3	4,20 <sup>a</sup>	[98]
soddyite	—	—	—	4,6	2,39	4,6	2,39	—	—	1,5	3,90	cette étude
	—	—	—	5,4	2,38	5,4	2,38	—	—	1,2	3,88	[34]
oxyde hydraté d'uranyle	—	—	—	4,2	2,35	2,7	2,27	1,5	2,49	1,4	3,87	[98]
nitrate d'uranyle	—	—	—	6,0	2,49	6,0	2,49	—	—	n.d.	n.d.	[99]
<b>COMPLEXES/PRECIPITES DE SURFACE</b>												
complexes polynucléaires de surface et/ou précipités de surface	$41 \times 10^{-6}$	6,46	silice	5,2	2,33	3,49	2,26	1,68	2,48	1,79	3,97	[25]
						(1,2)	(,02)	(,5)	(,03)	(,6)	(,02)	
	$2,8 \times 10^{-6}$	7,70	hydro-biotite	4,7	2,32	2,87	2,24	1,85	2,44	0,43	3,90	[27]
complexes mononucléaires de surface	$5 \times 10^{-2}$	4,0	silice	5,2	2,42	2,2	2,29	3,0	2,51	—	—	[23]
	$5 \times 10^{-3}$	3,5	"	5,4	2,42	2,2	2,27	3,2	2,52	—	—	[23]
	$3 \times 10^{-4}$	4,5	"	4,5	2,38	2,5	2,26	2,0	2,51	—	—	[23]
	$10^{-4}$	5,0	fémhy-drite	5,0	2,41	3,0	2,34	2,0	2,52	—	—	[17]
"	5,5	"	5,0	2,42	3,0	2,35	2,0	2,52	—	—	[17]	
	$12 \times 10^{-6}$	5,4	hematite	4,6	2,39	2,0	2,31	2,6	2,45	—	—	[24]
	"	6,15	"	5,3	2,39	3,1	2,32	2,2	2,49	—	—	[24]
						(,2)	(,01)	(,2)	(,02)			

Annotation : Les incertitudes sur les longueurs des liaisons sont données entre parenthèses.

n.d. signifie non déterminé.

<sup>a</sup> : moyenne pondérée de la longueur des liaisons U-U égale à  $(3,84 \times 1,2 + 4,53 \times 1,4) / 2,6$ .

❖ Dans les complexes uranyle mononucléaires aqueux et dans le nitrate d'uranyle, l'ion uranyle est entouré en moyenne de six atomes d'oxygène équatoriaux [8, 67, 99]. L'implication de ces espèces dans l'interprétation de l'ajustement des doublets U 4f de nos échantillons de quartz issus des séries d'expériences Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub> provoquerait un déplacement chimique des énergies de liaison des électrons U 4f vers des valeurs supérieures à celles reportées pour la composante « métaschoepite » (Tableau 8). C'est d'ailleurs ce qui est observé par XPS. Une telle situation est impossible : les complexes uranyle mononucléaires et le nitrate d'uranyle ne peuvent donc pas contribuer au signal XPS de nos échantillons de quartz.

❖ Hudson *et al.* [27] ont enregistré les spectres EXAFS des espèces uranyle sorbées sur l'hydrobiotite pour des valeurs de pH proches de la neutralité ( $\text{pH}_F = 7,70$ ). Ces auteurs ont interprété leurs spectres en terme de précipités de surface de type « schoepite amorphe » et/ou de complexes polynucléaires et/ou d'espèces polymériques en surface, sur la base de la ressemblance entre leurs paramètres structuraux et les paramètres structuraux de la métaschoepite décrite par Allen *et al.* [98]. Hudson *et al.* ont modélisé la structure moyenne des espèces uranyle sorbées à la surface de l'hydrobiotite par cinq atomes d'oxygène équatoriaux divisés en deux couches atomiques, la première couche étant située à 2,24 Å de l'uranium absorbeur et la seconde couche située à 2,44 Å, un atome d'uranium voisin de l'atome d'uranium absorbeur est aussi visible à 3,90 Å (Tableau 18). Des paramètres structuraux identiques ont été reporté pour des complexes uranyle polynucléaires et/ou des précipités uranyle à la surface de la silice [25]. Par conséquent, nous utilisons les paramètres structuraux de la métaschoepite ou des précipités d'oxyde hydraté d'uranyle établis par Allen *et al.* [98] et par notre étude, comme références de l'environnement de coordination des ions uranyle dans des espèces uranyle de surface de type oxyde hydraté d'uranyle. Or, rappelons que pour un même environnement chimique autour de l'atome d'uranium, seul l'environnement structural autour de cet atome influe sur la position en énergie du doublet U 4f, i.e. la longueur des liaisons U-O<sub>eq</sub>. Ainsi, sur la base des résultats mentionnés ci-dessus, il semble impossible de différencier par XPS la métaschoepite d'un précipité de surface de type oxyde hydraté d'uranyle, leurs paramètres structuraux déterminés par EXAFS étant semblables. Il semble donc que la « composante I » (ou composante « métaschoepite ») nécessaire à l'ajustement du doublet U 4f de nos échantillons (séries Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub>) représente un complexe uranyle polynucléaire adsorbé à la surface du quartz, et/ou un précipité de surface de type UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. La participation de particules uranyle de grande taille de type « schoepite amorphe » ayant précipité en solution au cours de nos expériences de sorption est possible pour les échantillons les plus concentrés (Q<sub>100</sub>) (Figure 15 a).

❖ L'hypothèse de la présence de complexes uranyle mononucléaires à la surface du quartz de nos expériences des séries Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub> a été avancée lors de l'ajustement du doublet U 4f de l'échantillon de quartz de « référence » Q<sub>1000</sub> (Figure 39). En raisonnant sur les paramètres structuraux des complexes uranyle mononucléaires identifiés par EXAFS à la surface de différents sorbants [17, 23, 24], on peut appuyer cette hypothèse.

L'environnement chimique de l'atome d'uranium dans les complexes uranyle mononucléaires de surface est identique à celui de l'atome d'uranium dans les complexes uranyle polynucléaires de surface et dans les précipités uranyle (de surface) : cinq oxygènes équatoriaux entourent l'atome d'uranium. En revanche, l'environnement structural de l'atome d'uranium dans les complexes uranyle mononucléaires de surface diffère significativement de celui de l'atome d'uranium dans les complexes uranyle polynucléaires de surface et dans les précipités uranyle (de surface). En effet, l'atome d'uranium dans les complexes mononucléaires de surface est entouré de deux couches atomiques distantes de 2,26 à 2,35 Å ( $U-O_{eq1}$ ) et de 2,45 à 2,52 Å ( $U-O_{eq2}$ ), respectivement, ces liaisons  $U-O_{eq}$  étant plus longues que celles reportées dans les complexes uranyle polynucléaires de surface et/ou dans les précipités uranyle (de surface). Dans les complexes uranyle mononucléaires de surface, les atomes d'oxygène équatoriaux de la première couche atomique ( $U-O_{eq1}$ ) [17, 24] ou ceux de la deuxième couche atomique ( $U-O_{eq2}$ ) [23] sont plus éloignés de l'atome d'uranium. Or, la longueur des liaisons  $U-O_{eq}$  influe sur le déplacement chimique des énergies de liaison des électrons U 4f : une élongation des liaisons  $U-O_{eq}$  induit une diminution des valeurs des énergies de liaison. Une telle variation concorde avec l'hypothèse qui consiste à attribuer un complexe uranyle mononucléaire de surface comme type d'ions uranyle décrits par la « composante II » positionnée à une énergie de liaison plus faible que la « composante I ».

#### III.4.4. Résumé des résultats des analyses XPS des fractions « quartz »

La décomposition de l'ensemble des pics photoélectriques associés aux électrons 4f de l'uranium émis des échantillons de séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$  a été réalisée en tenant compte de la participation des deux mêmes composantes, à savoir la « composante I » (ou composante « métaschoepite ») et la « composante II ». La proportion relative des deux composantes est autorisée à varier d'un spectre à l'autre. La comparaison des énergies de liaison des électrons U 4f dans les ions uranyle de type « composante I » (métaschoepite) et de type « composante II » montre qu'il existe un déplacement chimique entre ces deux composantes : la « composante II » étant positionnée à des énergies de liaison faibles. Ce déplacement chimique entre les deux composantes suggère des environnements de coordination significativement différents des ions uranyle participant aux deux composantes (cf. § III.4.3).

La proportion relative de la « composante métaschoepite » augmente avec une augmentation du pH et de la concentration uranyle initiale des solutions. Cette augmentation est concomitante avec l'augmentation de la concentration des espèces uranyle polynucléaires et/ou colloïdales en solution (Figure 8, indices b-d, p. 37). Néanmoins, il semble impossible de différencier par XPS la métaschoepite d'un précipité de surface de type oxyde hydraté d'uranyle, ou d'un complexe polynucléaire, leurs paramètres structuraux déterminés par EXAFS et reportés dans la littérature (ou dans ce travail) étant semblables. Ainsi, nous interprétons la « composante « métaschoepite » comme un complexe polynucléaire de surface et/ou un précipité de surface de type oxyde uranyle hydraté. Une autre possibilité est l'adsorption de particules colloïdales de type oxyde uranyle hydraté se formant en solution.

La « composante II » est interprétée comme étant un complexe mononucléaire de surface, sur la base des données EXAFS reportées pour U(VI) sorbé à pH acide à la surface de divers minéraux. Cette interprétation est corroborée par le fait que la « composante II » prédomine dans un échantillon de référence de U(VI) sorbé sur le quartz à pH très acide, où l'ion uranyle prédomine en solution. La présence de complexes mononucléaire de surface à l'interface quartz/solution suggérée par nos analyses XPS, dans une grande gamme de pH, de concentration en U de la fraction « quartz », et de concentrations initiales en U(VI) des solutions où espèces hydrolysées et/ou colloïdes uranyle prédominent, est un résultat qu'il est important de confirmer par d'autres techniques analytiques.

### III.5. Analyses SLRT

Des mesures SLRT ont été réalisées sur les échantillons de quartz issus des expériences de sorption des séries Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub>, (et sur le quartz de « référence » Q<sub>1000</sub>) afin d'éprouver/compléter les interprétations de l'étude XPS. Grâce à la SLRT, il est possible d'obtenir des informations sur la nature des ligands équatoriaux coordonnés à UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et sur le mode de coordination, i.e. il est possible de dénombrer et d'identifier les différents types d'espèces uranyle fluorescentes présentes. Deux paramètres issus du traitement des données SLRT – le temps de vie de l'état excité de l'espèce i et la position des maxima de fluorescence présents sur le spectre d'émission – vont nous y aider. C'est sur la base des valeurs des temps de vie et du décalage en énergie des maxima de fluorescence, que nous interpréterons nos résultats SLRT. Le principe de la SLRT, ainsi que la procédure suivie pour l'acquisition et le traitement des données SLRT, sont détaillées dans en Annexe C.

La valeur du temps de vie de l'état excité de l'espèce i noté  $\tau_i$  représentant un paramètre clé du traitement des données SLRT, ce dernier est déterminé en ajustant les courbes de déclin temporel de fluorescence des fractions « quartz ». L'équation suivante nous a permis d'ajuster nos courbes de déclins de fluorescence :

$$I(t) = \sum_{i=1}^n a_i \times \exp^{-t/\tau_i} + B_{\text{fond}} \quad \text{Equation 14}$$

Avec :

- $B_{\text{fond}}$  : le bruit de fond
- $\tau_i$  : le temps de vie de l'état excité de l'espèce i
- $a_i$  : le facteur pré-exponentiel de l'espèce i

#### III.5.1. Résultats SLRT – L'échantillon de référence Q<sub>1000</sub> –

##### III.5.1.a. Spectre d'émission de fluorescence

La Figure 41 compare les spectres d'émission de fluorescence de notre échantillon de référence « métaschoepite » et de notre échantillon de quartz de « référence » Q<sub>1000</sub>. Ces

spectres s'étendent sur une gamme de longueurs d'onde comprises entre 450 et 650 nm. Les positions des maxima de fluorescence des échantillons sont reportées dans le Tableau 19.

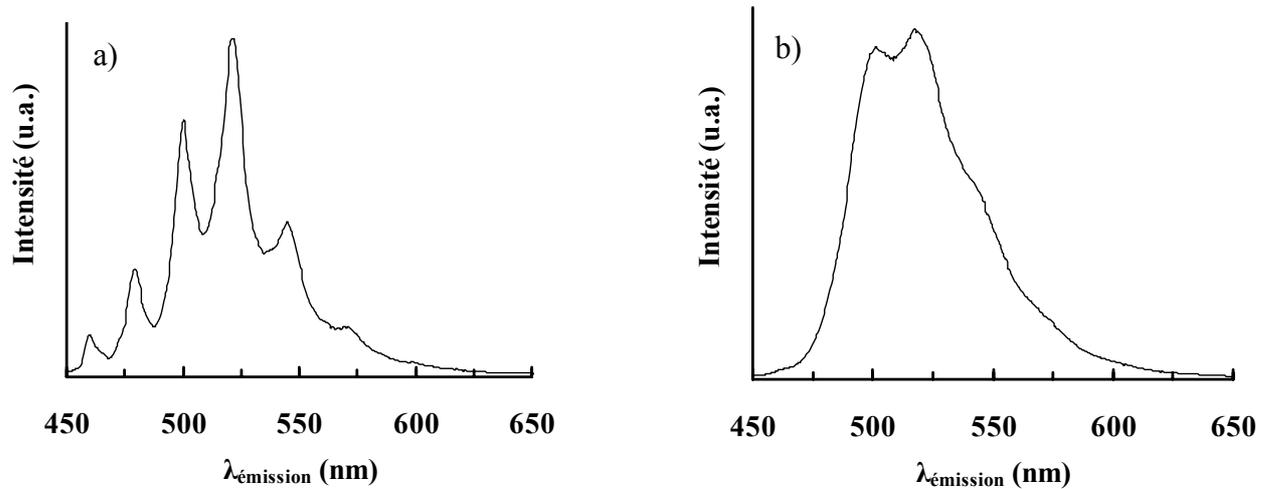


Figure 41 : Spectres d'émission de fluorescence de (a) l'échantillon de référence « métaschoepite » et de (b) l'échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$ .

Tableau 19 : Valeurs des positions des maxima de fluorescence (en nm) des échantillons de « métaschoepite » et de quartz de référence  $Q_{1000}$ .

Echantillon	Positions de maxima de fluorescence (nm)					
métaschoepite	460	480	500	521	545	571
$Q_{1000}$	502	523				

Les deux spectres d'émission de fluorescence (Figure 41) présentent des allures bien différentes. Les bandes d'émission du spectre de l'échantillon de « métaschoepite » de référence sont bien définies. Le spectre d'émission présente six maxima positionnés à des longueurs d'onde d'émission de 460 nm, 480 nm, 500 nm, 521 nm, 545 nm et 571 nm (Tableau 19). Notre spectre d'émission de fluorescence présente une structure vibrationnelle bien plus fine que celle du spectre d'émission d'un précipité d'oxyde hydraté d'uranyle enregistré lors de l'étude de Chisholm-Brause *et al.* sur la sorption de U(VI) sur la montmorillonite [26]. Le spectre d'émission de notre échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$  présente une structure vibrationnelle moins bien définie que celui du spectre de notre échantillon « métaschoepite » de référence. Deux maxima d'émission de fluorescence positionnés à 502 nm et 523 nm sont néanmoins visibles sur le spectre. Ils sont positionnés à des longueurs d'onde d'émission significativement différentes de celles reportées sur le spectre d'émission de la « métaschoepite ». Il semble donc que les ions uranyle présents dans nos deux échantillons de « référence » soient de natures différentes.

### III.5.1.b. Déclin temporel de fluorescence : temps de vie

Les résultats de l'ajustement des déclins temporels de fluorescence de notre échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$  sont donnés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Valeurs des temps de vie ( $\tau_i$  en  $\mu\text{s}$ ) des ions uranyle dans l'échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$  comparées à celles des ions uranyles présents dans l'échantillon « métaschoepite » de référence. Les erreurs associées aux temps de vie sont données entre parenthèses.

Echantillon	Temps de vie $\tau$ ( $\mu\text{s}$ )		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
métaschoepite	8 (4)	31 (9)	109 (16)
$Q_{1000}$	12 (6)	57 (17)	181 (27)

Rappelons que l'ajustement du déclin temporel de fluorescence de notre échantillon « métaschoepite » de référence a été réalisé en utilisant une somme de trois fonctions exponentielles. Deux temps de vie sont majoritaires : ils valent  $31 \pm 9 \mu\text{s}$  et  $109 \pm 16 \mu\text{s}$  et contribuent pour 51 % et 36 % au signal de fluorescence, respectivement (Tableau 20). Notre temps de vie de  $109 \mu\text{s}$  est en accord avec le temps de vie de  $131 \mu\text{s}$  déterminé par Chisholm-Brause *et al.* [26] pour un précipité vieilli d'oxyde uranyle hydraté. Chisholm-Brause *et al.* [26] reportent également un temps de vie de  $63 \mu\text{s}$  pour un précipité d'oxyde uranyle hydraté fraîchement préparé [26].

Une somme de trois fonctions exponentielles a aussi été nécessaire pour ajuster le déclin de fluorescence de l'échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$ . Le temps de vie court de  $12 \mu\text{s}$  est semblable à celui identifié sur l'échantillon de « métaschoepite » (Tableau 20). En revanche, le temps de vie long de  $181 \pm 27 \mu\text{s}$  est caractéristique d'un type d'ions uranyle présents à la surface de notre échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$ . Il coïncide avec un temps de vie reporté dans la littérature pour un complexe uranyle mononucléaire formé à la surface de la silice, à concentration en U(VI) du système silice/solution de  $1 \mu\text{M}$  [20]. La moitié de l'intensité du signal de fluorescence provient de la participation de ce temps de vie long. Le temps de vie intermédiaire à  $57 \pm 17$  peut correspondre au temps de vie intermédiaire de notre échantillon de métaschoepite, ou au temps de vie du précipité d'oxyde uranyle hydraté fraîchement préparé et/ou au temps de vie attribué à un complexe polynucléaire de surface ( $30 \mu\text{s}$ ) par Chisholm-Brause *et al.* [26], mais la formation de ces minéraux/espèces paraît improbable au pH de notre expérience, et au vue de nos résultats XPS. Il est aussi à noter que nous ne retrouvons pas les temps de vie très longs ( $> 400 \mu\text{s}$ ) reportés dans la littérature pour des nitrates d'uranyle [114], ce qui semble infirmer la formation d'une telle phase, envisagée pour cet échantillon de référence  $Q_{1000}$  lors de notre étude XPS. Il reste l'hypothèse de l'adsorption et/ou de la présence d'ions nitrate d'uranyle (dus à l'évaporation d'un volume de solution occluse lors de la préparation de l'échantillon), qui serait spécifique à l'échantillon  $Q_{1000}$  au vue du pH de l'expérience, pour expliquer ce temps de vie.

### III.5.2. Résultats SLRT – Les fractions « quartz » –

#### III.5.2.a. Spectres d'émission de fluorescence : positions des maxima de fluorescence

La Figure 42 compare les spectres d'émission de fluorescence des fractions « quartz » en fonction du pH, pour des concentrations uranyle initiales de 100  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$  et 10  $\mu\text{M}$ .

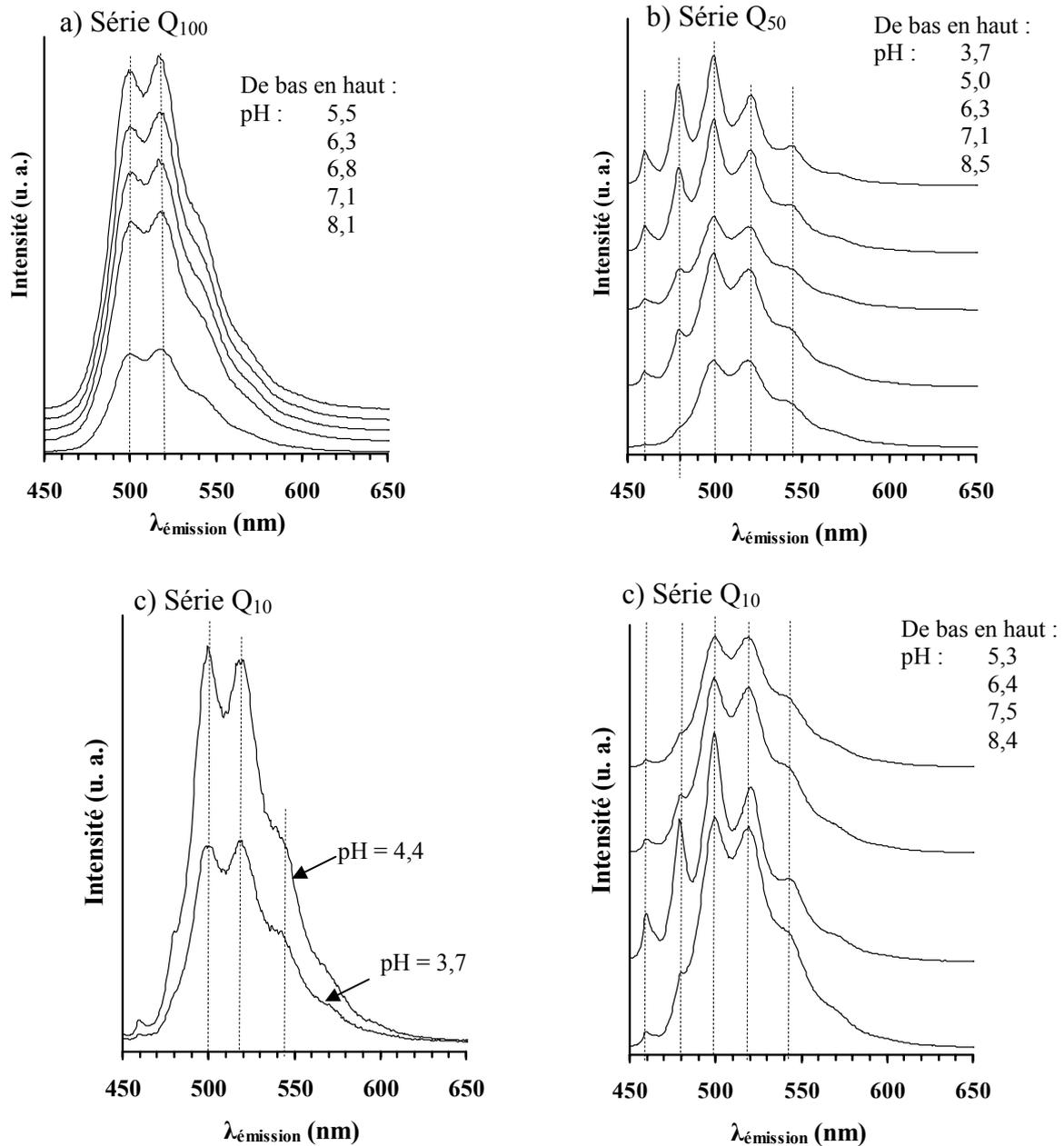


Figure 42 : Comparaison des spectres d'émission de fluorescence des fractions « quartz » en fonction du pH, pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) de (a) 100  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>), (b) 50

$\mu\text{M}$  (série  $Q_{50}$ ) et (c)  $10 \mu\text{M}$  (série  $Q_{10}$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g))

Les résultats de la comparaison des spectres d'émission de fluorescence enregistrés pour les fractions « quartz » issues des expériences de sorption de U(VI) réalisées pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) de  $10 \mu\text{M}$  (série  $Q_{10}$ ),  $50 \mu\text{M}$  (série  $Q_{50}$ ) et  $100 \mu\text{M}$  (série  $Q_{100}$ ) sont mentionnés ci-après dans les points (i) à (iii).

(i) Les positions en longueurs d'onde des maxima de fluorescence sont identiques pour tous les spectres d'émission des fractions « quartz » issues des expériences de sorption de U(VI) réalisées à  $10 \mu\text{M}$  et  $50 \mu\text{M}$ . Deux des maxima présents sur les spectres d'émission des séries d'expériences  $Q_{10}$  et  $Q_{50}$  sont aussi présents sur les spectres d'émission des fractions « quartz » issues de la série d'expériences  $Q_{100}$  (Figure 42). Il semble donc que *les mêmes espèces uranyle participent au signal de fluorescence de l'ensemble des spectres.*

(ii) L'allure des spectres d'émission des fractions « quartz » dépend du pH. La structure vibrationnelle des spectres d'émission des échantillons issus des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz réalisées à  $[\text{U}]_i$  égale à  $50 \mu\text{M}$  (série  $Q_{50}$ ) est la mieux définie (Figure 42 b). Cinq maxima de fluorescence positionnés à des longueurs d'onde d'émission égales à  $460 \text{ nm}$ ,  $479 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ nm}$ ,  $520 \text{ nm}$  et  $537 \text{ nm}$  sont plus ou moins bien visibles sur les spectres sur la gamme de pH  $5,0-8,5$ . L'intensité de ces maxima de fluorescence varie avec le pH, elle a tendance à augmenter avec le pH. Cette tendance est particulièrement marquée pour le pic positionné à une longueur d'onde de  $479 \text{ nm}$ .

Cinq maxima sont aussi visibles sur les spectres (pH  $5,3-8,4$ ) de l'ensemble de la série  $Q_{10}$  (Figure 42 c). Cependant, c'est pour l'échantillon à pH  $6,4$  que la structure vibrationnelle du spectre d'émission est la plus fine. Les valeurs des longueurs d'onde d'émission des pics de fluorescence sont identiques à celles de la série  $Q_{50}$ .

Enfin, les spectres d'émission des fractions « quartz » issues des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz réalisées à  $100 \mu\text{M}$  possèdent une structure vibrationnelle qui diffère des expériences réalisées à  $[\text{U}]_i$  de  $10 \mu\text{M}$  et  $50 \mu\text{M}$  (Figure 42 a). Seuls les maxima de fluorescence positionnés à  $500 \text{ nm}$  et  $519 \text{ nm}$  apparaissent nettement sur les spectres de cette série (pH :  $5,5-8,1$ ). L'intensité de fluorescence augmente avec le pH (pH :  $5,5-8,1$ ).

Ce changement de l'allure des spectres d'émission en fonction du pH semble marquer l'existence d'un changement de la spéciation des ions uranyle présents à la surface du quartz en fonction du pH, pour chaque concentration aqueuse initiale de U(VI).

(iii) L'allure des spectres d'émission des fractions « quartz » dépend de la concentration aqueuse uranyle initiale des solutions ( $[U]_i$ ) pour des pH compris entre 5,0 et 8,5 (Figure 43). Sur cette figure, il apparaît que la forme des spectres change en fonction de  $[U]_i$ , à pH donné. La structure vibrationnelle des spectres d'émission s'affine lorsque la  $[U]_i$  diminue, pour des solutions de pH 5 à 7,5. Il semble donc que la spéciation des ions uranyle à la surface du quartz varie en fonction de  $[U]_i$ , pour des solutions uranyle de pH compris entre 5 et 7,5.

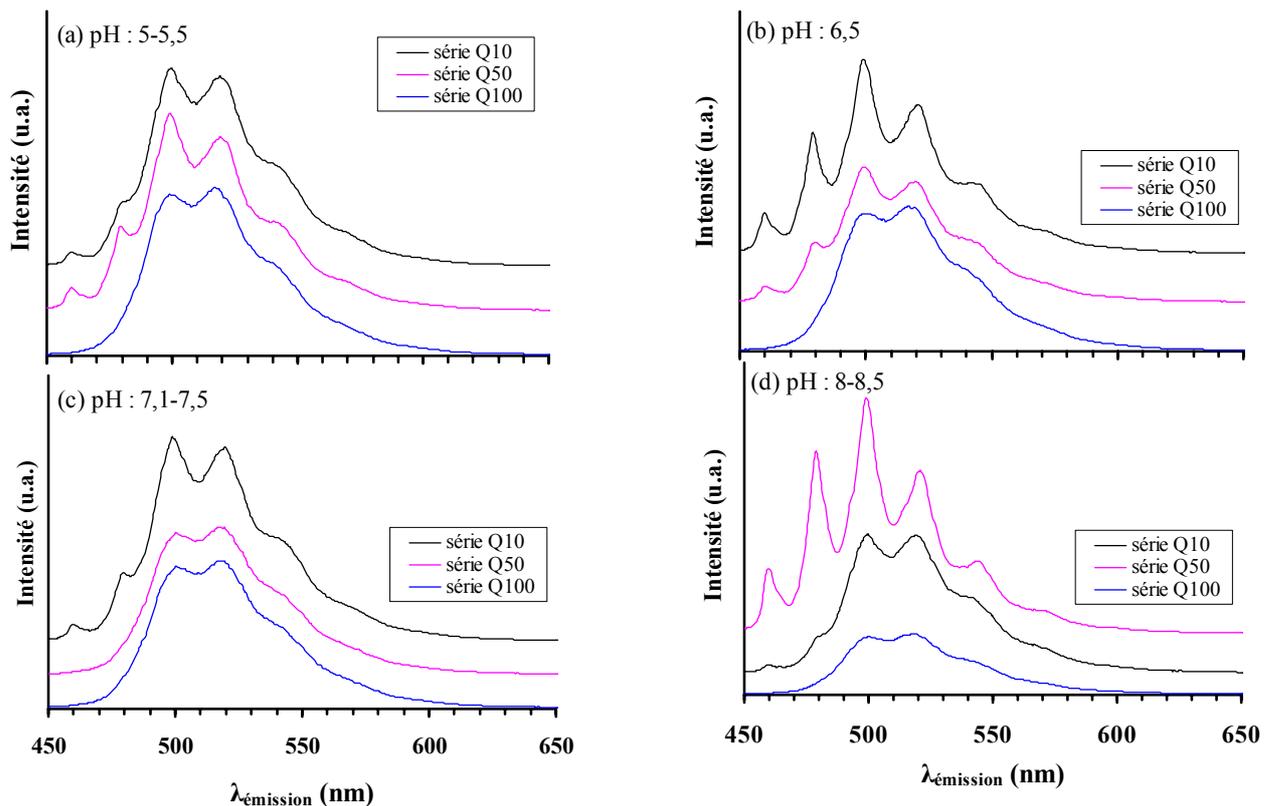


Figure 43 : Comparaison des spectres d'émission des fractions « quartz » en fonction de la concentration aqueuse initiale de U(VI), pour des pH de (a) 5-5,5 ; (b) 6,5 ; (c) 7,1-7,5 et (d) 8-8,5. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 100 \mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>),  $50 \mu\text{M}$  (série Q<sub>50</sub>) et  $10 \mu\text{M}$  (série Q<sub>10</sub>) ; solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g))

En résumé, les spectres d'émission de fluorescence des échantillons issus des séries d'expériences Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub> présentent des allures bien distinctes (Figure 42). Le nombre et l'intensité des pics de fluorescence varient en fonction du pH et de la concentration uranyle initiale des solutions ( $[U]_i$ ). Seules les valeurs des longueurs d'onde d'émission des maxima de fluorescence restent identiques quel que soit le pH et  $[U]_i$ , elles demeurent néanmoins significativement différentes de celles de l'ion uranyle et de ses produits d'hydrolyse (Tableau 22). Il semble donc que les mêmes espèces uranyle participent à la spéciation de surface de U(VI) dans nos fractions « quartz », la spéciation de surface de U(VI) variant en fonction du

pH et de  $[U]_i$ . Ces espèces uranyle de surface possèdent un caractère différent des espèces uranyle en solution.

### III.5.2.b. Déclins temporels de fluorescence : temps de vie

Les principaux résultats de l'ajustement des déclins de fluorescence de nos fractions « quartz » sont présentés dans les points (1) à (5).

(1) Les déclins de fluorescence des fractions « quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$  ont pu être ajustés en utilisant une somme de trois fonctions exponentielles.

(2) Les valeurs des deux temps de vie  $\tau_1$  et  $\tau_3$  sont identiques pour tous les échantillons quel que soit le pH et la concentration aqueuse initiale en U(VI). Ils valent  $10 \pm 5 \mu\text{s}$  ( $\tau_1$ ) et  $190 \pm 20 \mu\text{s}$  ( $\tau_3$ ) (Tableau 21 et Figure 44). Le temps de vie  $\tau_2$  des échantillons varie  $\approx 40 \pm 12$  à  $\approx 65 \pm 20 \mu\text{s}$ . Sur la Figure 44, les ensembles de temps de vie  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  apparaissent clairement.

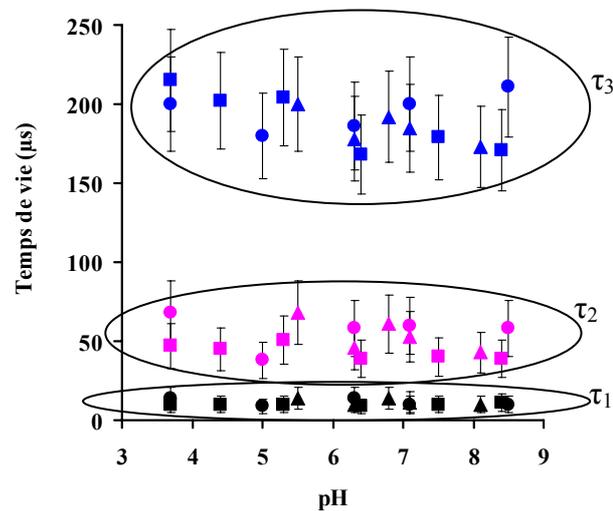


Figure 44 : Distribution des trois temps de vie  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  nécessaires à l'ajustement des déclins temporels de fluorescence des fractions « quartz » issues des expériences de sorption réalisées à des concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U]_i$ ) de  $100 \mu\text{M}$  (triangles),  $50 \mu\text{M}$  (ronds) et  $10 \mu\text{M}$  (carrés), en fonction du pH. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

Tableau 21 : Valeurs des temps de vie des ions uranyle ( $\tau_i$  en  $\mu\text{s}$ ) présents dans nos fractions « quartz » issues des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz pour des concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U_i]$ ) de (a) 100  $\mu\text{M}$  (série  $Q_{100}$ ), (b) 50  $\mu\text{M}$  (série  $Q_{50}$ ) et (c) 10  $\mu\text{M}$  (série  $Q_{10}$ ). Les erreurs sur les temps de vie sont données entre parenthèses. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $R = 25 \text{ g/l}$ ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

(a)

Série $Q_{100}$			
pH <sub>F</sub>	Temps de vie $\tau_i$ ( $\mu\text{s}$ )		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
5,5*	14 (7)	68 (20)	200 (30)
6,3*	10 (5)	46 (14)	178 (27)
6,8*	14 (7)	61 (18)	192 (29)
7,1*	11 (7)	53 (16)	185 (28)
8,1*	10 (5)	43 (12)	173 (26)

\* Echantillon analysé par XPS

(b)

Série $Q_{50}$			
pH <sub>F</sub>	Temps de vie $\tau_i$ ( $\mu\text{s}$ )		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
3,7	14 (7)	68 (20)	200 (30)
5,0	9 (4)	38 (12)	180 (27)
6,3*	14 (7)	58 (17)	186 (28)
7,1*	10 (5)	60 (18)	200 (30)
8,5*	10 (5)	58 (18)	211 (32)

\* Echantillon analysé par XPS

(c)

Série Q <sub>10</sub>			
pH <sub>F</sub>	Temps de vie $\tau_i$ ( $\mu$ s)		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
4,4	10 (5)	45 (14)	202 (30)
5,3	10 (7)	51 (15)	204 (29)
6,4*	9 (6)	39 (12)	168 (28)
7,5*	10 (5)	40 (12)	179 (26)
8,4*	11 (5)	39 (12)	171 (26)

\* Echantillon analysé par XPS

En résumé, une somme de trois fonctions exponentielles a été nécessaire pour ajuster les déclinés de fluorescence de tous les échantillons de quartz issus des séries d'expériences Q<sub>100</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>10</sub>. Les valeurs de deux temps de vie sont identiques pour tous les échantillons et valent  $10 \pm 4 \mu$ s, et  $190 \pm 20 \mu$ s. La valeur du temps de vie intermédiaire varie de  $\approx 40 \pm 12 \mu$ s (série Q<sub>10</sub>) à  $\approx 65 \pm 20 \mu$ s (série Q<sub>50</sub> et série Q<sub>100</sub>). Les deux temps de vie les plus longs sont ceux qui contribuent majoritairement au signal de fluorescence, le temps de vie le plus court étant minoritaire.

### III.5.3. Discussion des résultats SLRT

#### III.5.3.a. Signification du déplacement des maxima de fluorescence et des temps de vie

La nature des ligands équatoriaux coordonnés à  $\text{UO}_2^{2+}$  et leur mode de coordination sont des facteurs importants qui influencent la structure vibrationnelle d'un spectre d'émission de fluorescence.

En solution, les spectres d'émission présentent deux tendances importantes lorsque le pH augmente, i.e. lorsque la proportion des espèces uranyle polynucléaires augmente en solution : (i) le décalage du spectre d'émission vers les longueurs d'onde élevées et (ii) l'augmentation de l'intensité totale de fluorescence [115-118]. Le décalage du spectre d'émission est corrélé au décalage vers les longueurs d'onde élevées de la transition électronique du niveau vibrationnel fondamental du premier état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental ( $\nu_{0-0}$ ). Ce déplacement chimique du spectre d'émission est associé à la formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle en solution, i.e. à la coordination des ligands  $\text{OH}^-$  dans le plan équatorial de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  [58, 119].

Un tel décalage a aussi été observé pour des espèces uranyle sorbées ; Glinka *et al.* [120] proposent que la position en longueur d'onde de la transition électronique du niveau vibrationnel fondamental du premier état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental ( $\nu_{0-0}$ ) est décalée vers les longueurs d'onde élevées pour les espèces uranyle de surface sorbées « chimiquement » à la surface de la silice.

L'augmentation de l'intensité totale de fluorescence semble reliée à l'augmentation du rendement quantique de fluorescence, i.e. à la diminution du phénomène non-radiatif qui accompagne la désexcitation des espèces. Ceci se produit lors du remplacement des ligands aquo équatoriaux de  $\text{UO}_2^{2+}$  par des ligands hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) et/ou par des groupements hydroxyle de surface ( $>\text{MO}^-$ , M représentant un centre métallique Al ou Si) au cours du processus d'hydrolyse ou de la complexation de surface de l'ion uranyle [116-118].

Les temps de vie déterminés par l'ajustement des déclin temporels de fluorescence illustrent la convolution de différents processus radiatifs et non-radiatifs qui interviennent lors de la désexcitation des espèces. Ils sont aussi sensibles à l'environnement de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Par exemple, les temps de vie des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle qui se forment en solution, sont typiquement plus longs que celui de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  [116-118]. D'autres facteurs tels que le degré de cristallinité, la teneur en eau des échantillons, la température, ... peuvent aussi influencer la valeur des temps de vie et rendent par conséquent plus difficile la comparaison absolue des temps de vie.

### ***III.5.3.b. Interprétation des données SLRT et comparaison avec nos données XPS***

Les spectres d'émission de fluorescence des échantillons issus des séries d'expériences Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub> présentent des allures bien distinctes (Figure 42). Le nombre et l'intensité des pics de fluorescence varient en fonction du pH et de la concentration uranyle initiale des solutions ( $[\text{U}]_i$ ). Seules les valeurs des longueurs d'onde d'émission des maxima de fluorescence restent identiques quel que soit le pH et  $[\text{U}]_i$ , elles demeurent néanmoins significativement différentes de celles de l'ion uranyle et de ses produits d'hydrolyse (Tableau 22). Il semble donc *que les mêmes espèces uranyle* participent majoritairement à la spéciation de surface de U(VI) dans nos fractions « quartz », la spéciation de surface de U(VI) variant en fonction du pH et de  $[\text{U}]_i$ . Ce résultat corrobore nos résultats précédents quant à la dépendance des deux composantes uranyle, identifiées par XPS, vis-à-vis du pH et de la concentration aqueuse initiale en uranium du système quartz/solution uranyle.

Les valeurs des longueurs d'onde d'émission des maxima de fluorescence diffèrent significativement des valeurs reportées dans la littérature pour l'ion uranyle et de ses produits d'hydrolyse [103]. De plus, les positions des pics de fluorescence présents sur le spectre d'émission de l'ion uranyle silicaté  $\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+$  sont aussi très différentes de nos propres valeurs [82]. Nos valeurs de longueurs d'onde sont donc décalées par rapport aux longueurs d'onde observées pour des espèces uranyle en solution. Un tel décalage des longueurs d'onde a déjà été observé pour des espèces uranyle sorbées à la surface de la silice [120]. Il semble

donc que l'ensemble de ces espèces uranyle aqueuses ne participe pas ou peu au signal de fluorescence de nos fractions « quartz ». Les longueurs d'onde de pics de fluorescence enregistrés sur nos fractions « quartz » se rapprochent plus de celles de nos échantillons de référence métaschoepite » et Q<sub>1000</sub> (Tableau 22). Il paraît donc plus probable que *les composés/espèces uranyle des échantillons de référence soient présents dans les fractions « quartz »*. Ceci est également compatible avec nos résultats XPS.

Tableau 22 : Comparaison des valeurs des positions des maxima de fluorescence (exprimées en nm) observés sur les spectres d'émission des fractions « quartz » issues de nos séries d'expériences Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub>, Q<sub>100</sub> avec celles de l'ion uranyle en solution, de certains produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et d'un complexe silicaté de l'ion uranyle reportées dans la littérature.

Echantillon	Positions des maxima de fluorescence (nm)						Réf.
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	473	488 <sup>◇</sup>	509	534	560	588	[103]
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	499 <sup>◇</sup>	519	542	556	-	"
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-	500 <sup>◇</sup>	516	533	554	-	"
UO <sub>2</sub> OSi(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	500	521	544	570			[82]
métaschoepite	460	480	500	521	545	571	cette étude
fraction « quartz » (Q <sub>1000</sub> )	502	523					"
fractions « quartz » (série Q <sub>100</sub> )	500	519					"
fractions « quartz » (séries Q <sub>10</sub> et Q <sub>50</sub> )	460	479	500	520	537	-	"

◇ : transition électronique du niveau vibrationnel fondamental de l'état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental (ν<sub>0-0</sub>).

Les résultats de l'ajustement des déclin de fluorescence de nos fractions « quartz » montrent que plusieurs types d'espèces uranyle se forment à la surface du quartz au cours de nos expériences de sorption (séries Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub> et Q<sub>100</sub>). Trois temps de vie sont nécessaires pour ajuster l'ensemble de nos spectres.

Le temps de vie de 10 ± 5 μs (τ<sub>1</sub>) est proche de ceux reportés pour les espèces aqueuses UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> et/ou (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup> et/ou (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> [103, 117, 121] (Tableau 22). Il est donc possible que ce temps de vie court de 10 ± 5 μs corresponde à celui d'une espèce uranyle aqueuse, soit (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, soit (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, soit UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, qui proviendrait du faible volume de solution uranyle qui reste au contact du quartz avant séchage. Le temps de vie τ<sub>2</sub> (de 40 à 65 μs) pourrait également coïncider avec celui de l'espèce UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> (Tableau

23), mais l'hypothèse de la présence de cette espèce pour tous nos échantillons de quartz semble peu probable, au vue de la gamme de pH et  $[U]_i$  investiguée. Il semble donc que ces deux temps de vie ( $\tau_2$ ) et ( $\tau_3$ ) correspondent à des espèces uranyle sorbées à la surface du quartz et/ou à des précipités (de surface) d'oxyde uranyle. Ainsi, *ces deux temps de vie peuvent être attribuées aux deux composantes uranyle identifiées par XPS dans nos fractions quartz.*

Tableau 23 : Valeurs des temps de vie (exprimés en  $\mu s$ ) de l'ion uranyle, des produits d'hydrolyse et des complexes silicatés de l'ion uranyle présents en solution.

Echantillon	$\tau$ ( $\mu s$ )	Réf.
$UO_2^{2+}$	$0,9 \pm 0,3$	[103]
	$1,37 \pm 0,04$	[118]
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$2,9 \pm 0,4$	[103]
	$8,7 \pm 0,6$	[118]
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	$7 \pm 1$	[103]
$UO_2OH^+$	$80 \pm n.f.$	[122]
	$32 \pm 3$	[123]
$UO_2(OH)_2$	$17 \pm n.f.$	[121]
$UO_2(OH)_3$	$0,4 \pm n.f.$	[117]

n.f. : renseignement non fourni dans l'article

Nous retrouvons sur toutes les fractions « quartz » analysées la valeur du temps du temps de vie long obtenu pour une espèce fluorescente à la surface de l'échantillon de référence Q<sub>1000</sub>, dont la spéciation de surface de U(VI) semble être dominée par la « composante I » définie par analyse XPS, et qui est compatible avec des complexes uranyle mononucléaires de surface (Figure 39, p. 83). Des temps de vie long de l'ordre de 200  $\mu s$  sont reportés dans la littérature [20, 26] pour des complexes mononucléaires de surface. Un temps de vie de 170-270  $\mu s$  a été attribué à des complexes mononucléaires de surface formés à la surface de la montmorillonite [26]. Un temps de vie de  $170 \pm 25 \mu s$  a été attribué à des complexes uranyle mononucléaires formés à la surface de la silice, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) relativement faibles, de l'ordre de 1  $\mu M$  [20]. Sur la base de l'étude de U(VI) sorbé à la surface de la silice à de faibles concentrations [20], nous pouvons appuyer l'hypothèse que notre temps de vie long  $\tau_3$  représente un complexe uranyle mononucléaire présent à la surface du quartz, et que ce complexe se forme à la surface du quartz pour une large gamme de pH et de concentration en U(VI) des solutions au contact du minéral.

Les données spectrales reportées dans la littérature sur les espèces uranyle polynucléaires et/ou à des polymères de surface sont peu nombreuses (Tableau 24). Chisholm-Brause *et al.* [26] attribue des temps de vie de  $\approx 30 \mu s$  et  $63 \mu s$  à un complexe

uranyle polynucléaire formé à la surface de la montmorillonite et à un oxyde uranyle hydraté fraîchement précipité, respectivement. Notre temps de vie  $\tau_2$  (variant de  $\approx 40$  à  $\approx 65$   $\mu\text{s}$ ) se rapprochant de ceux de telles espèces/précipités, et/ou d'un temps de vie de notre échantillon de métaschoepite (à 31  $\mu\text{s}$ ), il est possible qu'il représente une espèce uranyle polynucléaire/polymérisée de surface et/ou un précipité uranyle (de surface) de type oxyde hydraté uranyle. De ce point de vue, nos analyses SLRT ne nous apportent pas plus de précision que nos analyses XPS. Il est à noter que la présence de telles espèces/composés uranyle pour expliquer le temps de vie intermédiaire de l'échantillon Q<sub>1000</sub> ( $57 \pm 17$ ) est peu probable.

*Tableau 24 : Données spectrales établies par SLRT sur les complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les valeurs des temps de vie de l'état excité ( $\tau$  en  $\mu\text{s}$ ) et de la longueur d'onde de la transition électronique entre les niveaux vibrationnels fondamentaux ( $\nu=0$ ) du premier état excité et de l'état fondamental ( $\lambda_{0-0}$  en nm) des espèces uranyle de surface sont mentionnées. La concentration initiale de U(VI) en solution est notée  $[U]_i$  et le pH final est noté  $\text{pH}_F$ .*

Minéral	$[U]_i$ (mol/l)	R (g/l)	$\text{pH}_F$	$\lambda_{0-0}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	Espèce uranyle de surface	Réf.
montmoril = lonite	$4 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	20	3-7	500	170-270	complexe mononucléaire de sphère interne	[26]
				504	80-110	complexe mononucléaire de sphère externe	"
				n.f.	15-25	complexe polynucléaire	"
silice	$10^{-7}$ - $10^{-6}$	1	3-9	n.f.	$170 \pm$ 25	complexe mononucléaire de sphère interne >SiO <sub>2</sub> UO <sub>2</sub>	[20]
				n.f.	$360 \pm$ 50	complexe mononucléaire de sphère interne >SiO <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> OH <sup>-</sup>	"

n.f. : renseignement non fourni dans l'article

### III.6. Analyse EXAFS des fractions « quartz »

La spectroscopie d'absorption X a été appliquée à l'analyse de l'échantillon de quartz de « référence » Q<sub>1000</sub>. Il s'agit de caractériser l'environnement de coordination moyen de l'uranium présent dans cet échantillon, i.e. de déterminer la distance à laquelle se trouvent les atomes voisins de l'uranium et d'identifier leur nombre et leur nature. Le but est de confirmer la formation de complexes de surface mononucléaires dans cet échantillon de référence qui est primordial pour nos interprétations de la spéciation de U(VI) à la surface du quartz.

Le spectre EXAFS brut et la transformée de Fourier sont reportés en Annexe D. Les paramètres structuraux déduits de l'affinement du spectre EXAFS de notre échantillon de

quartz de « référence »  $Q_{1000}$  sont donnés dans le Tableau 25. La Figure 45 compare le spectre EXAFS expérimental au spectre EXAFS théorique.

*Tableau 25 : Paramètres structuraux de l'échantillon de référence  $Q_{1000}$  déduit de l'affinement du spectre EXAFS présenté sur la Figure 72. N, R et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement.*

Couches atomiques autour de l'atome d'uranium central												
U-O <sub>ax</sub>			U-O <sub>eq1</sub>			U-O <sub>eq2</sub>			U-N			
N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$	
2,0*	1,80	$3,84 \times 10^{-3}$	2,0	2,31	$6,40 \times 10^{-3}$	3,7	2,47	$1,74 \times 10^{-2}$	1,2	2,94	$4,00 \times 10^{-4}$	

Note : \* = valeur fixée ; les incertitudes sur les valeurs des paramètres N, R et  $\sigma^2$  sont comme suit :  $N \pm 20\%$  ;  $R \pm 0,02$  Å et  $\sigma^2 \pm 0,002$  Å<sup>2</sup>.

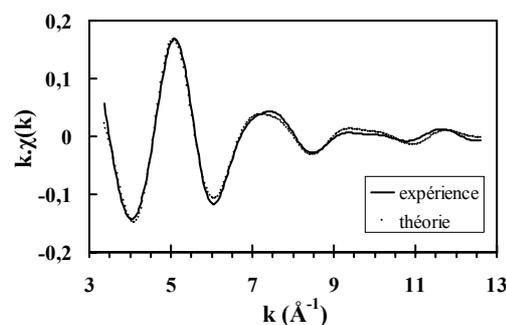


Figure 45 : Spectre EXAFS expérimental de l'échantillon de référence  $Q_{1000}$  comparé au spectre théorique.

Les principaux résultats de l'analyse EXAFS de l'échantillon de quartz de « référence » sont comme suit.

(i) La couche de atomes d'oxygène équatoriaux est scindée en deux : une première couche d'oxygène équatoriaux ( $N = 2,0 \pm 0,4$ ) située à une distance de 2,31 Å de l'atome d'uranium et une deuxième couche d'oxygène équatoriaux ( $N = 3,7 \pm 0,8$ ) située à une distance de 2,47 Å de l'atome d'uranium. Cet éclatement de la couche des atomes d'oxygène équatoriaux illustre la formation d'un complexe bidenté de surface. Les paramètres structuraux des couches d'oxygène équatoriaux ressemblent à ceux déterminés par plusieurs études EXAFS sur la sorption de U(VI) sur des oxydes à pH acides [17, 23, 24]. Ces études attribuent un tel environnement structural autour de l'uranium à la formation de complexes uranyle mononucléaires de surface. De plus, aucune interaction uranium-uranium ne contribue à notre spectre, confirmant qu'un complexe uranyle mononucléaire bidenté se forme à la surface du quartz. L'environnement de coordination moyen autour de l'atome d'uranium absorbant ressemble donc à celui d'un complexe mononucléaire bidenté de

surface. Les paramètres structuraux moyens obtenus sur cet échantillon sont bien en accord (i) avec un déplacement chimique des énergies de liaison des électrons U 4f vers des valeurs plus faibles que celles correspondant à une composante « métaschoepite » (ii) avec un temps de vie élevé d'une espèce uranyle fluorescente dû au remplacement de ligands aquo équatoriaux de par des ligands hydroxyle de surface du quartz. Il appuie l'hypothèse d'un complexe uranyle mononucléaire de surface dans une grande gamme de pH et concentration initiale en U(VI) de solutions au contact du quartz.

(ii) La présence d'azote est aussi détectée sur le spectre EXAFS de cet échantillon de quartz de « référence », à savoir en moyenne un atome d'azote situé à une distance de 2,94 Å de l'atome d'uranium central. Ce résultat est en accord avec l'analyse XPS de ce même échantillon, indiquant la coexistence de la « composante I » (le complexe mononucléaire de surface) avec une composante uranyle ayant des énergies de liaison des électrons U 4f à des valeurs significativement plus élevées et compatibles avec celles enregistrée sur du nitrate d'uranyle hexahydraté. Il est possible qu'il y ait, au pH de l'expérience correspondant à cet échantillon de référence, la formation d'un complexe de surface de type  $>\text{SOUO}_2(\text{NO}_3)_2$  coexistant avec un complexe de type  $>\text{SOUO}_2$  ( $>\text{SO}$  représentant un groupement silanol de surface déprotoné), ce qui expliquerait à la fois la présence de deux composantes sur les spectres U 4f de l'échantillon, et les paramètres structuraux moyens donnés par EXAFS.

### **Conclusions générales : notre contribution aux recherches entreprises sur la spéciation des ions uranyle à l'interface solution / minéral de la silice**

Le résultat remarquable de l'étude est que la décomposition des pics photoélectriques associés aux électrons 4f de l'uranium émis d'échantillons de quartz contenant de l'uranium(VI) « sorbé », pour de grandes gammes de pH et de concentrations initiales en U(VI) des solutions au contact du minéral, a été réalisée avec la participation de deux mêmes composantes uranyle. Seules les proportions relatives de ces deux composantes varient en fonction du pH et de la concentration initiale en U(VI) des solutions utilisées lors des expériences de « sorption » sur le quartz. De même, les résultats de l'ajustement des déclinés de fluorescence de nos fractions « quartz » suggèrent seuls deux ou trois types de composés uranyle fluorescents à la surface du quartz, dans la grande gamme de conditions expérimentales investiguée. Nous avons associé aux composantes XPS et aux espèces fluorescentes deux types d'ions uranyle qui possèdent des environnements de coordination très distincts : des ions uranyle dans un complexe mononucléaire bidenté de surface, et des ions uranyle dans un complexe polynucléaire et/ou un polymère de surface. Ceci a été réalisé sur la base de données spectroscopiques et structurales reportées dans la littérature, ou obtenues sur des échantillons de référence : la métaschoepite et le quartz mis au contact de solutions uranyle à pH très acide.

Les deux mêmes composantes XPS « composante I » et « composante II » permettent d'ajuster l'ensemble des spectres XPS enregistrés dans cette étude. La comparaison des énergies de liaison des électrons U 4f dans les ions uranyle de type

« composante I » (métaschoepite) et de type « composante II » montre qu'il existe un déplacement chimique entre ces deux composantes : la « composante II » étant positionnée à des énergies de liaison faibles. Ce déplacement chimique entre les deux composantes suggère des environnements de coordination significativement différents des ions uranyle participant aux deux composantes.

La « composante II » est interprétée comme étant un complexe mononucléaire, bidenté de surface, sur la base des données EXAFS reportées pour U(VI) sorbé à pH acide à la surface de divers minéraux. Cette interprétation est corroborée par le fait que la « composante II » prédomine dans un échantillon de référence de U(VI) sorbé sur le quartz à pH très acide, où l'ion uranyle prédomine en solution. Le temps de vie long de l'ordre de 200  $\mu\text{s}$  est attribué à un complexe mononucléaire, bidenté de surface. Un temps de vie de  $170 \pm 25 \mu\text{s}$  a aussi été attribué à des complexes uranyle mononucléaires formés à la surface de la silice, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) relativement faibles, de l'ordre de 1  $\mu\text{M}$  [20].

La « composante I » ou « composante « métaschoepite » est attribuée à un complexe polynucléaire de surface et/ou un précipité de surface de type oxyde uranyle hydraté, sur la base des paramètres structuraux de ces espèces déterminés par EXAFS. Chisholm-Brause *et al.* [26] attribue des temps de vie de  $\approx 30 \mu\text{s}$  et  $63 \mu\text{s}$  à un complexe uranyle polynucléaire formé à la surface de la montmorillonite et à un oxyde uranyle hydraté fraîchement précipité, respectivement. Notre temps de vie compris entre 40-65  $\mu\text{s}$  se rapprochant de ceux de telles espèces/précipités, et/ou d'un temps de vie de notre échantillon de métaschoepite (à 31  $\mu\text{s}$ ), il est attribué à une espèce uranyle polynucléaire/polymérisée de surface et/ou un précipité uranyle (de surface) de type oxyde hydraté uranyle.

Ces hypothèses avancées sur les environnements de coordination des ions uranyle dans nos échantillons de quartz sont-elles en accord avec les données de la littérature publiées sur la spéciation des ions uranyle à la surface des minéraux de la silice ?

La formation seule de complexes uranyle polynucléaires de surface et/ou de précipités uranyle de surface de type « schoepitique » a été reportée par une étude EXAFS, pour des taux de recouvrement en U(VI) de la surface de l'ordre de  $0,6 \mu\text{mol U/m}^2$  (15% des sites occupés par U), dans le cas de l'hydrobiotite mise au contact de solutions uranyles (3  $\mu\text{M}$ ) à pH 7,7 [27]. Ces espèces uranyle seules ont aussi été identifiées, pour des taux de recouvrement en U(VI) de la surface de la silice de l'ordre de  $0,1 \mu\text{mol/m}^2$  (3% des sites occupés), dans le cas de la silice mise au contact de solutions uranyle 40  $\mu\text{M}$  à pH 6,5 [25]. Notre étude appuie donc la formation de complexes uranyle polynucléaires et/ou de précipités uranyle à la surface d'un minéral de la silice, le quartz, pour des recouvrements en U de la surface variant de 1 à 25  $\mu\text{mol/m}^2$  de quartz, dans une grande gamme de conditions favorisant la formation d'espèces hydrolysées mononucléaires, et/ou polynucléaires et/ou colloïdales (en l'absence de minéral). Il est néanmoins sûr que la formation de précipités d'oxyde uranyle hydraté de grande taille soient présents dans les échantillons de quartz présentant les concentrations les plus fortes en U(VI). De même, nous pouvons envisager une participation

de l'adsorption de particules colloïdales de type oxyde uranyle hydraté, aux pH neutres et basiques. La présence de quartz n'empêche pas la formation de ces colloïdes uranyle de type oxyde uranyle hydraté, qui contrôlent la concentration en U(VI) dissous dans les systèmes quartz/solution uranyle étudiés. Néanmoins, elle modifie leur nature, i.e. ce qui prouve que la présence de quartz ne résulte pas principalement en l'adsorption de colloïdes préexistants, mais bien que la « sorption » de U sur le quartz (adsorption et/ou précipitation de surface) modifie l'état de sursaturation des solutions vis-à-vis des phases schoepitiques se formant ultérieurement.

Cependant notre principale contribution aux études de spéciation de U(VI) à la surface de minéraux siliceux est de montrer que ces espèces polynucléaires/polymérisées coexistent avec des complexes mononucléaire bidentés de surface, même dans des conditions favorisant la formation d'espèces aqueuses uranyle polynucléaires et/ou colloïdales. Ces espèces sont présentes dans toute la gamme de recouvrement en uranium de la surface du quartz investiguée. De telles espèces n'avaient été décrites qu'à pH acide sur de nombreuses phases minérales, ou pour des taux de recouvrement en uranium très faibles de particules de silice mises au contact de solutions uranyle peu concentrées (0,1 à 1  $\mu\text{M}$ ) à différents pH. Notre résultat illustre bien l'influence des propriétés de surface du solide sur la nature des espèces uranyle formées à l'interface minéral/solution.

Enfin, notre étude propose une distribution des espèces/composés uranyle à la surface d'un minéral de la silice en fonction du pH, et ceci pour différentes concentrations en U(VI) des solutions au contact du minéral. Ceci n'avait été réalisé à ce jour que pour de fortes aires de surface de la silice mises au contact de solutions uranyle peu concentrées (0,1 à 1  $\mu\text{M}$ ) favorisant la formation d'espèces mononucléaires à la surface et en solution.



## Chapitre IV. Sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium « amorphe »

### Introduction

Ce chapitre aborde la chimie de U(VI) dans des systèmes hydroxyde d'aluminium « amorphe »/solution. Il est particulièrement consacré à la caractérisation des espèces uranyle se formant à l'interface hydroxyde d'aluminium/solution, à pH acide et pH neutre, pour de faibles recouvrements en uranium de la surface. Le but est (i) d'identifier les différents types de complexes et/ou précipités uranyle se formant à l'interface, à pH acide et neutre, et (ii) de préciser la dépendance de ces espèces de surface par rapport à la concentration en ligands hydroxyle du système et de la concentration initiale en U(VI) de la solution. Une grande gamme de conditions chimiques est étudiée, i.e. des concentrations aqueuses initiales en U(VI) de 1 à 100  $\mu\text{M}$ , pour des solutions à pH acide ou neutre, favorisant en solution (en l'absence de minéral) la formation de produits d'hydrolyse mononucléaires, et/ou polynucléaires et/ou colloïdaux en solution.

A ce jour, seule une étude extensive a été consacrée à l'influence du rapport surface minérale/solution sur les espèces uranyle à la surface d'un minéral (la montmorillonite) [26]. Cette étude a suggéré l'influence prédominante de la nature et de la concentration en ligands hydroxyle du système sur la formation additionnelle de complexes uranyle polynucléaires et/ou de polymères de surface [27], ceux-ci se formant à partir de taux de recouvrement en U(VI) modérés des sites de surface (3% des sites occupés par U), quelle que soit la concentration en uranium initiale des solutions (de 40  $\mu\text{M}$  à 1mM), et ceci dans une grande gamme de pH. Une autre étude [25] a également montré la formation (additionnelle à celle de complexes uranyle mononucléaires bidentés) d'espèces polynucléaires à la surface de l'alumine mise au contact de solutions uranyle (40  $\mu\text{M}$ ) à pH neutre, pour un recouvrement en uranium de la surface modéré (0,5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Néanmoins, aucune étude n'a été consacrée aux espèces uranyle de surface – éventuellement aux espèces polynucléaires/polymérisées –, formées à l'interface hydroxyde d'aluminium/solution pour de faibles concentrations surfaciques en U(VI).

Dans cette étude, nous avons étudié les espèces uranyle coexistant, à pH acide et à pH neutre, sur des surfaces d'hydroxyde d'aluminium « amorphe » présentant un taux de recouvrement en U(VI) allant de modéré ( $\approx 0,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) à faible ( $\approx 0,01 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). On se focalise de plus sur les influences respectives de l'aire de surface minérale exposée (allant de 140 à 14000  $\text{m}^2/\text{l}$ ), i.e. sur la concentration en ligands hydroxyle, et de la concentration en U(VI) des solutions sur les mécanismes réactionnels de la « sorption ».

Ce chapitre est divisé en cinq parties.

La partie 1 est consacrée à la présentation des caractéristiques de l'hydroxyde d'aluminium « amorphe » utilisé et aux propriétés de surface des (hydr-)oxydes d'aluminium.

La partie 2 présente les résultats des expériences de « sorption », en réacteur fermé, visant à déterminer le partage de U(VI) entre la phase minérale et/ou précipitée (fraction « hydroxyde d'aluminium »), la phase colloïdale et la phase aqueuse, en fonction du pH, de la concentration initiale de solutions uranyle mises au contact du minéral, et du rapport surface minérale exposée/solution.

La partie 3 du chapitre est consacrée aux résultats des analyses spectroscopiques réalisées sur la fraction « hydroxyde d'aluminium » d'échantillons de référence, collectée par centrifugation à l'issue d'expériences de « sorption ». Nous disposons, pour cette étude, de deux échantillons de référence propres au système étudié. Ils correspondent à des expériences réalisées pour lesquelles une faible quantité de minéral (1 à 2 g/l, ou une surface de 140 à 240 m<sup>2</sup> d'hydroxyde/l) est mise au contact de solutions uranyle concentrées (> 100 μM) à pH très acide, ou à pH basique. Ces échantillons ont été analysés par différentes techniques analytiques complémentaires (XPS, SLRT et EXAFS). Nous visons ainsi à obtenir des informations sur les composés uranyle à l'interface, pour des conditions favorisant soit la formation de complexes de surface mononucléaires, soit la formation d'espèces polymérisées de surface voire de précipités (de surface).

La partie 4 présente les résultats des analyses XPS et SLRT d'échantillons d'hydroxyde d'aluminium, obtenus pour des expériences réalisées à pH acide (4-4,5) ou à pH proche de la neutralité (6 à 6,7), en faisant varier le rapport surface minérale/solution, pour différentes concentrations en U(VI) de la solution uranyle au contact du minéral (1, 10, 50 et 100 μM).

Enfin, les analyses sont interprétées en terme d'environnements de coordination des ions uranyle (partie 5), sur la base de données structurales obtenues sur nos échantillons de référence ou reportées dans la littérature.

## **IV.1. Les hydroxydes d'aluminium**

### **IV.1.1. Caractéristiques du sorbant utilisé**

L'hydroxyde utilisé est un hydroxyde d'aluminium amorphe (Figure 46) identifié comme étant un produit d'altération d'une  $\gamma$ -alumine synthétique (produit Merck). Elle est obtenue par dissolution-précipitation de la  $\gamma$ -alumine lors de son lavage sous atmosphère inerte de N<sub>2</sub>(g) entretenue par circulation continue du gaz. C'est la fraction de granulométrie comprise entre 63-100 μm qui est utilisée lors de nos expériences. Cette fraction possède une surface spécifique de 142 m<sup>2</sup>/g. En admettant une valeur moyenne de 2 sites/nm<sup>2</sup>, la concentration de sites de surface exprimée en mol sites/g est égale à  $4,72 \times 10^{-4}$  mol sites/g. Les concentrations finales en aluminium dissous lors de nos expériences de « sorption », pour lesquelles 1 à 100 g/l d'hydroxyde d'aluminium ont été mis au contact de solutions uranyle pendant trois jours ont été mesurées. La Figure 47 montre, qu'au bout de trois jours, les

solutions sont à l'équilibre vis-à-vis d'un hydroxyde d'aluminium amorphe, à pH proche de la neutralité. Les fractions « hydroxyde d'aluminium » obtenues au terme de ces expériences ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes révèlent la formation de précipités alumineux secondaire de type bayerite ou gibbsite pour les expériences utilisant de fortes concentrations en solide (Figure 48). La formation de colloïdes alumineux au cours des expériences est très limitée (cf. § I.3.)

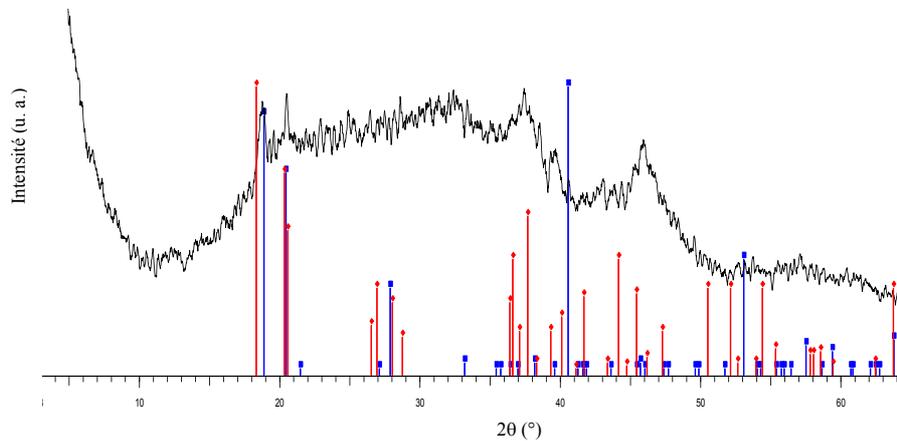


Figure 46 : Comparaison du diffractogramme du produit d'altération d'une  $\gamma$ -alumine synthétique avec celui de la bayerite identifiée n° JCPDS 20-0011 (en bleu) et de la gibbsite identifiée n° JCPDS 33-0018 (en rouge).

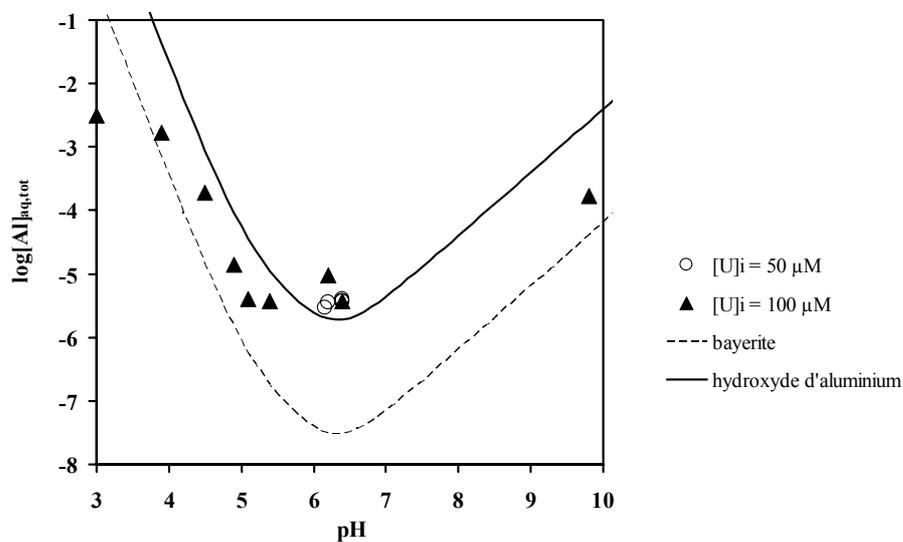


Figure 47 : Courbes de solubilité de la bayerite (et gibbsite) et d'un hydroxyde d'aluminium « amorphe », et concentrations expérimentales finales en Al dissous ( $[Al]_{aq,tot}$ ) dans les solutions uranyle après 3 jours de vieillissement en l'absence de  $CO_2$  atmosphérique, pour deux concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[U]_i$  : 50  $\mu M$  ou 100  $\mu M$ ). Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 26 et du Tableau 27 (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 (g)$ ).

Tableau 26 : Valeurs des constantes de dissociation ( $\log K$ ) des espèces aqueuses, à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K), utilisées dans notre étude.

Espèces aqueuses	$\log K$
$\text{AlOH}^{2+}$	-5,0 <sup>a</sup>
$\text{Al(OH)}_2^+$	-10,1 <sup>a</sup>
$\text{Al(OH)}_3$	-16,9 <sup>a</sup>
$\text{Al(OH)}_4^-$	-22,7 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Gimeno Serrano *et al.* [124]

Tableau 27 : Valeurs des produits de solubilité ( $\log K^0$ ), à 298 K et dilution infinie, de la bayerite et de l'hydroxyde d'aluminium « amorphe » reportées dans la littérature.

Minéral	$\log K^0$	Référence
bayerite	8,23	[92]
hydroxyde d'aluminium « amorphe »	10,80	[125]

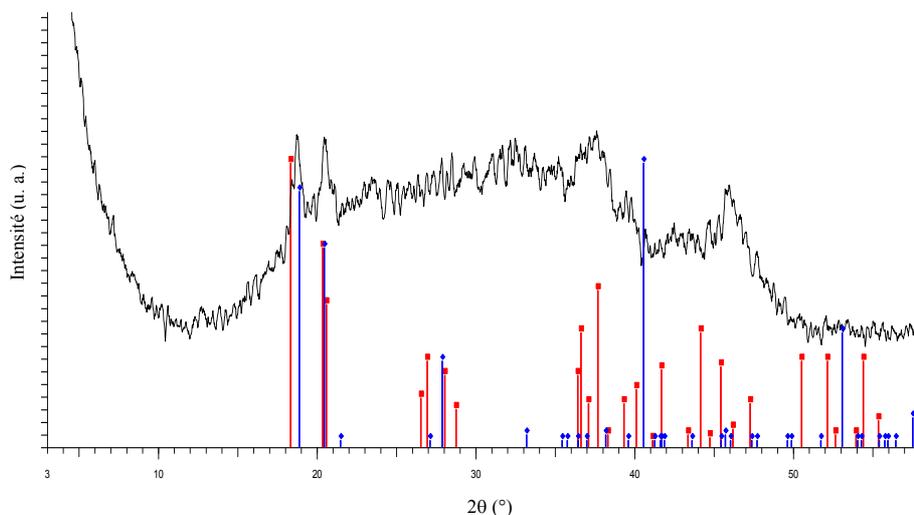


Figure 48 : Comparaison du diffractogramme d'une fraction « hydroxyde d'aluminium » avec celui de la bayerite identifiée n° JCPDS 20-0011 (en bleu) et de la gibbsite identifiée n° JCPDS 33-0018 (en rouge). (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 50 \mu\text{M}$  ;  $\text{pH} = 6,4$  ;  $R = 50 \text{ g/l}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2 (\text{g})$ ).

#### IV.1.2. Caractéristiques de surface des hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique  $\text{Al(OH)}_3$ , existent sous la forme de trois formes cristallisées, dont la bayerite et la gibbsite. La différence entre ces deux polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuilletts identiques. Ces

derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle  $\text{OH}^-$  en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques.

Les hydroxydes d'aluminium possèdent une valeur de pH au point de charge nulle élevée, comparé aux oxydes de manganèse, aux oxydes de silicium et aux argiles telles que la kaolinite ou la montmorillonite. Ainsi, leur surface est chargée positivement sur une large gamme de pH.

## IV.2. Résultats expérimentaux

La procédure expérimentale suivie dans le cadre de l'étude de ce système est semblable à celle suivie lors de l'étude du système quartz/U(VI)/solution  $\text{NaNO}_3$  0,1 M. A la différence près que pour ce système, l'étude a été réalisée en faisant varier la concentration en ligands hydroxyle du système (i.e. l'aire de la surface minérale au contact de la solution), afin d'obtenir différents taux de saturation des sites, pour une concentration aqueuse en U(VI) donnée. Les expériences ont donc été réalisées pour différentes concentrations en solide : de 2 g/l à 100 g/l, à  $[\text{U}]_i$  donnée et pour deux pH différents. Les résultats expérimentaux des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium sont comme suit.

### IV.2.1. Concentrations finales en U(VI) des solutions

La Figure 49 montre que les concentrations finales en U(VI) dissous dans les solutions expérimentales ( $[\text{U}]_i = 100 \mu\text{M}$ ) du système hydroxyde d'aluminium/solution uranyle dépendent du pH et de la concentration en solide utilisée.

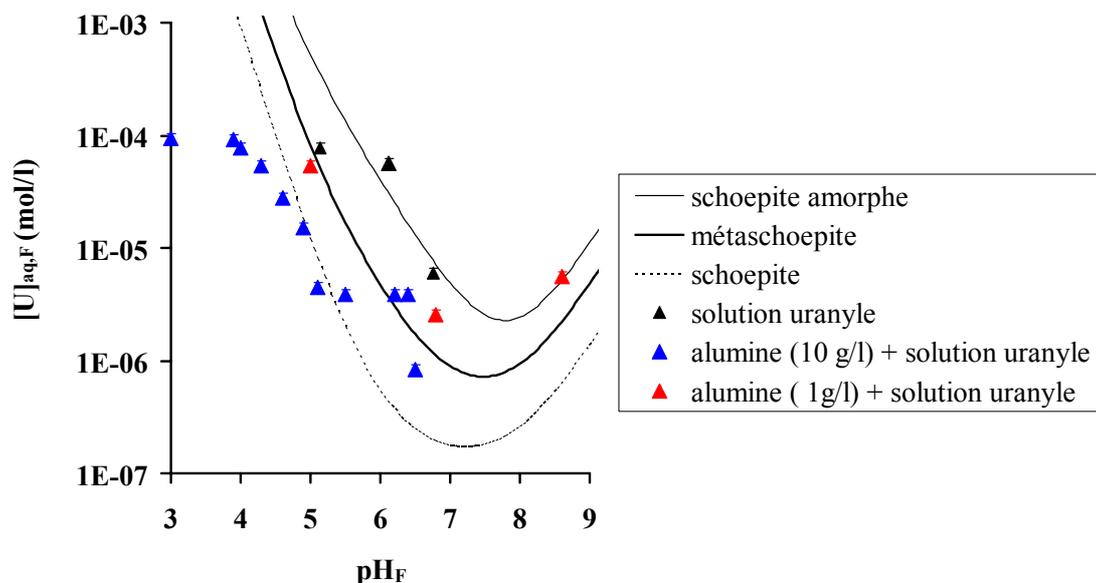


Figure 49 : Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) dissous de solutions uranyle vieilles (triangles noirs) ou au contact de 10 g/l (triangles bleus) et 1 g/l d'hydroxyde d'aluminium (triangles rouges) pendant trois jours à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des solutions uranyle initiales de  $100 \mu\text{M}$ .

Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée de  $N_2$  (g)).

La Figure 49 montre également que la précipitation de minéraux schoepitiques est susceptible de contrôler les concentrations finales en U(VI) dissous de solutions à  $[U]_i = 100 \mu M$ . Dans ce cas, la nature de la phase précipitée serait dépendante de la concentration en solution du système.

La Figure 50 reporte les concentrations finales en U(VI), pour des systèmes hydroxyde d'aluminium/solution, à différents pH et pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) de  $1 \mu M$ ,  $10 \mu M$ ,  $50 \mu M$  et  $100 \mu M$  et des concentrations en hydroxyde d'aluminium qui varient de  $1 g/l$  à  $100 g/l$ . Excepté pour quelques exceptions (pH neutre), les solutions ont des teneurs en U(VI) inférieures à celles à l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la schoepite cristallisée ( $\leq 0,2 \mu M$ ). Ceci peut s'expliquer par la formation de « pseudo-colloïdes » uranyle, i.e. par la rétention de U(VI) sur des colloïdes alumineux se formant dans le système. Il est à noter que la fraction colloïdale représente un très faible pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse (contrairement au cas du quartz où l'on observait la formation de colloïdes uranyle réels). La Figure 51 reporte les teneurs en Al colloïdal des systèmes, qui sont faibles. Ces colloïdes alumineux sont susceptibles d'être de la bayerite (pH acide) ou des oxydes hydratés amorphes (pH neutres) (Figure 47).

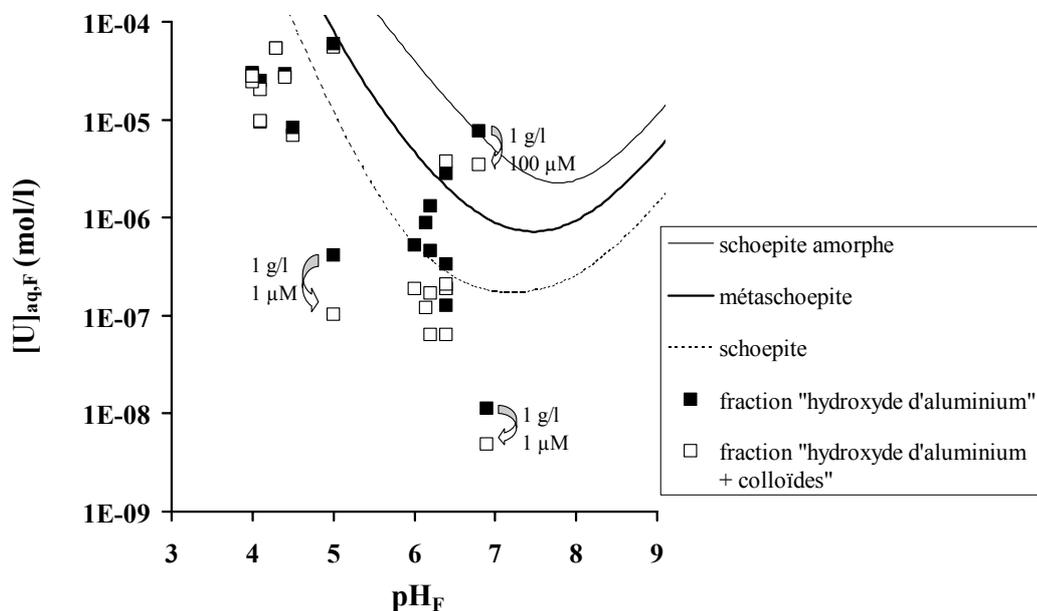


Figure 50 : Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de  $CO_2$  atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) de solutions uranyle centrifugées (fractions « hydroxyde d'aluminium », carrés noirs) et ultracentrifugées (fractions « hydroxyde d'aluminium + colloïdes », carrés blancs) au contact de différentes concentrations en hydroxyde d'aluminium ( $1 g/l$  à  $100 g/l$ ), pendant trois jours à l'abri du  $CO_2$  atmosphérique, et pour différentes concentrations aqueuses uranyle initiales de  $1 \mu M$ ,  $10 \mu M$ ,  $50 \mu M$  et  $100 \mu M$ . Les courbes de solubilité sont calculées

à partir des données thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 (g)$ ).

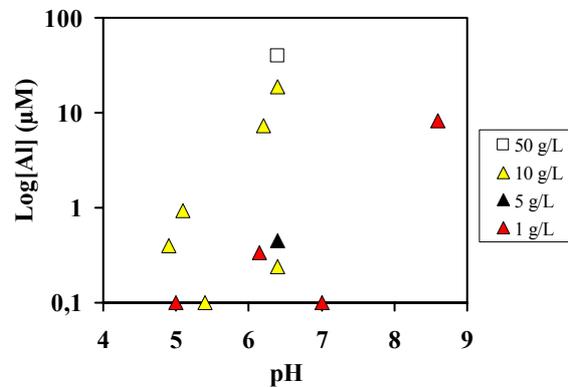


Figure 51 : Teneurs en aluminium colloïdal des systèmes hydroxyde d'aluminium/solution étudiés, pour différentes valeurs de pH et concentrations en hydroxyde d'aluminium de 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l et 50 g/l.

#### IV.2.2. Concentrations finales en U(VI) de la fraction « hydroxyde d'aluminium »

Les résultats expérimentaux qui concernent la fraction « hydroxyde d'aluminium » sont reportés de la Figure 52. Cette figure reporte la concentration finale en U(VI) des échantillons d'hydroxyde d'aluminium (exprimée en  $\mu\text{mol d'U/g}$  de solide). Cette figure montre que les échantillons analysés par spectroscopie ont des teneurs variant principalement de  $\approx 0,3$  à  $\approx 50 \mu\text{mol d'U/g}$  de solide, quelle que soit la concentration aqueuse initiale de U(VI) ( $10 \mu\text{M} \leq [U]_i \leq 100 \mu\text{M}$ ). Ainsi, il est important de garder à l'esprit que, du fait des conditions expérimentales utilisées, les échantillons les plus concentrés analysés par spectroscopie ne correspondent pas nécessairement à des expériences utilisant les solutions uranyle les plus concentrées ( $50 \mu\text{M}$  et  $100 \mu\text{M}$ ). Cette figure montre également l'effet important du pH sur les teneurs en U(VI) des échantillons, toute chose étant égale par ailleurs (excepté pour  $[U]_i = 100 \mu\text{M}$ ).

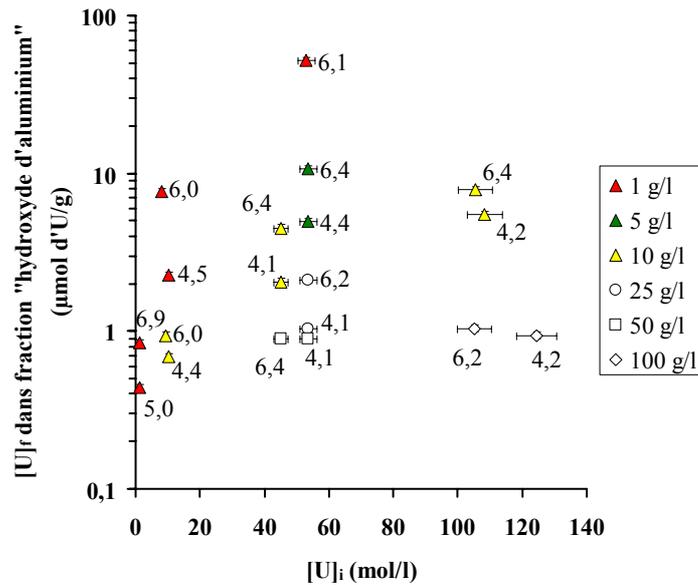


Figure 52 : Concentrations finales en U(VI) des fractions «hydroxyde d'aluminium» en fonction de la concentration aqueuse initiale en U(VI) ( $[U]_i$ ) et du pH, pour différentes concentrations en hydroxyde d'aluminium du système. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $T = 298 K$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).

#### IV.2.3. Pourcentages de U(VI) extrait de la phase aqueuse

Le pourcentage de U(VI) extrait de la phase dissoute par incorporation dans la phase colloïdale est négligeable dans ce système (excepté pour  $[U]_i = 1 \mu M$ , où il représente  $\approx 30 \%$  de U(VI) total). La Figure 53 reporte l'effet du pH sur le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse et incorporé dans la fraction «hydroxyde d'aluminium». Ainsi, à des pH proches de la neutralité, le pourcentage de U(VI) initial dans la fraction «hydroxyde d'aluminium» est proche de 100 % quelles que soient les conditions expérimentales et ne donne aucune indication sur les mécanismes de sorption. La Figure 53 montre qu'à pH acide, alors que les solutions uranyle sont toutes sous-saturées vis-à-vis de la schoepite cristallisée (Figure 50), une augmentation de la concentration aqueuse uranyle initiale a pour effet de diminuer le pourcentage de sorption ( $[U]_i = 50 \mu M$ ). Ceci indique que :

- des réactions différentes interviennent dans la sorption de U(VI) quand  $[U]_i$  augmente ;
- et/ou on a une saturation de certains sites de surface de l'hydroxyde d'aluminium\*.

\* le taux de recouvrement en U(VI) des sites de surface de l'hydroxyde d'aluminium étant au maximum de 16 % sur la base de 2 sites/nm<sup>2</sup>.

La Figure 53 montre également, pour des pH acides, l'influence de la concentration en solide du système sur le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse, à  $[U]_i$  donnée : le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse augmente avec la concentration en solide ( $[solide]$ ) (exception dans le cas  $[U]_i = 50 \mu\text{M}$  et  $5 \text{ g/l} \leq [solide] \leq 25 \text{ g/l}$ ).

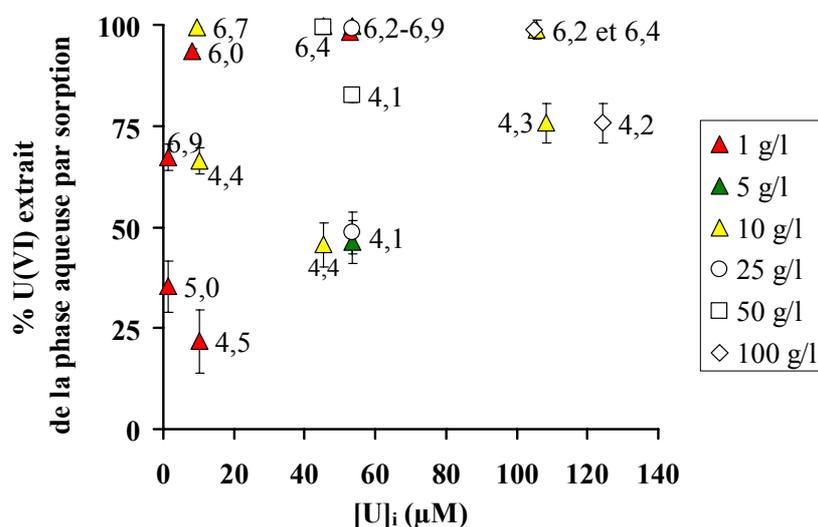


Figure 53 : Effets du pH et de la concentration initiale de U(VI) en solution sur le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse et incorporé dans la fraction «hydroxyde d'aluminium». (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ).

Ainsi, tous les résultats expérimentaux confirment l'influence prédominante de la concentration en solide sur l'extraction de U(VI) de la solution, et suggèrent une faible participation des colloïdes et des processus de précipitation à l'extraction de l'uranium de la phase aqueuse.

### IV.3. Résultats spectroscopiques des échantillons de référence A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>

Outre notre échantillon de « métaschoepite » synthétique utilisé comme référence, nous disposons de deux échantillons d'hydroxyde d'aluminium contenant de l'uranium (fractions « hydroxyde d'aluminium »). Les deux échantillons sont issus d'expériences de sorption réalisées à faible concentration en minéral ( $R = 2 \text{ g/l}$ ). Les conditions expérimentales des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium réalisées pour ces deux échantillons, ainsi que les techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de la fraction « hydroxyde d'aluminium », sont décrites dans le Tableau 28.

L'un est noté « A<sub>1000</sub> » et représente une fraction « hydroxyde d'aluminium » issue d'une expérience de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium réalisée à une concentration uranyle initiale en solution ( $[U]_i$ ) de 1 mM et à pH 3. La concentration de U(VI)

à la surface de cet échantillon est de l'ordre de 50  $\mu\text{mol/g}$  de solide. Il est à noter que la précipitation d'oxydes uranyle hydratés n'est pas possible dans ces conditions expérimentales, malgré la concentration uranyle initiale élevée.

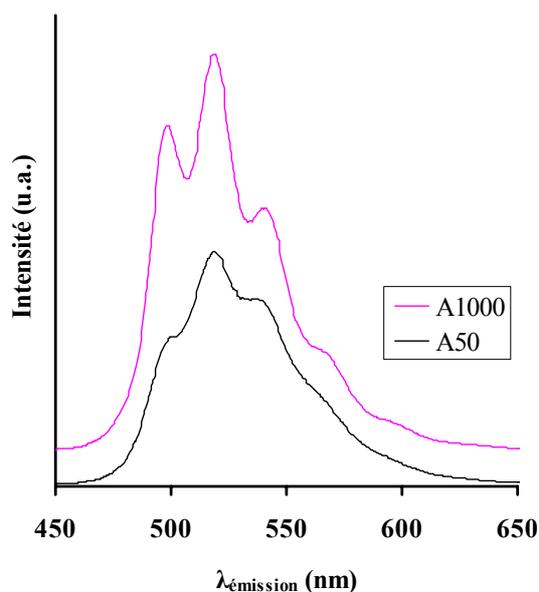
L'autre est noté « A<sub>50</sub> » et correspond à un échantillon d'hydroxyde d'aluminium mis au contact d'une solution uranyle à 50  $\mu\text{M}$  ( $[\text{U}]_i$ ), à un pH proche de la neutralité (pH = 6,2). Dans ces conditions expérimentales, la solution uranyle est initialement sursaturée vis-à-vis d'un oxyde uranyle hydraté amorphe (Figure 50).

*Tableau 28 : Conditions expérimentales des expériences dont sont issus nos échantillons de référence « interne » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>, et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de l'hydroxyde d'aluminium (fraction « hydroxyde d'aluminium ») après expérience (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ; concentration en quartz (R) = 2 g/l ;  $t_{\text{pré-équilibre}} = 2 \text{ jours}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$ ).*

Nom de la série	$[\text{U}]_i$ ( $\mu\text{mol/l}$ )	pH <sub>F</sub>	Technique d'analyse
A <sub>1000</sub>	1000	3,1	XPS, SLRT et EXAFS
A <sub>50</sub>	50	6,2	XPS, SLRT et EXAFS

#### IV.3.1. Spectres d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence de ces deux échantillons sont comparés sur la Figure 54 et les positions des maxima de fluorescence sont décrites dans le Tableau 29.



*Figure 54 : Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de nos deux échantillons de référence « interne » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>. Les conditions expérimentales pour ces échantillons sont décrites dans le Tableau 28.*

Tableau 29 : Valeurs des positions des maxima de fluorescence des échantillons de référence « interne »  $A_{1000}$  et  $A_{50}$  comparées à celles des espèces uranyle aqueuses et des échantillons de « métaschoepite » et de quartz de « référence »  $Q_{1000}$ .

Echantillon	Positions des maxima de fluorescence (nm)						Réf.
$A_{1000}$	498	519 <sup>◇</sup>	540	560-570			cette étude
$A_{50}$	518						"
métaschoepite	460	480	500	521	545	571	cette étude
$Q_{1000}$	502	523					"
$UO_2^{2+}$	473	488 <sup>◇</sup>	509	534	560	588	[103]
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-	499 <sup>◇</sup>	519	542	556	-	"
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	-	500 <sup>◇</sup>	516	533	554	-	"
$UO_2OSi(OH)_3^+$	500	521	544	570			[82]

<sup>◇</sup> : transition électronique du niveau vibrationnel fondamental de l'état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental ( $v_{0-0}$ ).

Les spectres d'émission de nos deux échantillons de référence « interne »  $A_{1000}$  et  $A_{50}$  présentent des allures bien différentes (Figure 54) : la structure vibrationnelle de l'échantillon de référence à pH acide ( $A_{1000}$ ) est mieux définie que celle de l'échantillon à pH proche de la neutralité ( $A_{50}$ ). Le spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon  $A_{1000}$  présente trois maxima de fluorescence positionnés à 498 nm, 519 nm et 540 nm (Tableau 29). La comparaison de ces valeurs avec celles des espèces uranyle aqueuses montre un décalage du spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon  $A_{1000}$  vers les longueurs d'onde plus élevées (décalage bathochromique de  $\approx 30$  nm par rapport à  $UO_2^{2+}$  et de  $\approx 20$  nm par rapport à  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  et  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ). Un tel décalage a déjà été observé pour des espèces uranyle formées à la surface de la silice [126, 127], d'argiles et d'hydroxyde d'aluminium [26, 128].

Quant au spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon  $A_{50}$ , il présente un seul maximum de fluorescence bien défini positionné à 518 nm (Tableau 29).

### IV.3.2. Déclins temporels de fluorescence

Les valeurs des temps de vie de l'état excité des espèces uranyle formées à la surface de ces deux échantillons sont reportées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Valeurs des temps de vie (exprimés en  $\mu\text{s}$ ) des espèces uranyle fluorescentes formées à la surface des fractions « hydroxyde d'aluminium »  $A_{1000}$  et  $A_{50}$ . Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 28.

Echantillon	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_3$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_4$ ( $\mu\text{s}$ )	Réf.
$A_{1000}$	$10 \pm 5$	$28 \pm 4$	$74 \pm 11$	$188 \pm 28$	cette étude
$A_{50}$	$7 \pm 4$	$35 \pm 5$	$149 \pm 22$	-	"
« métaschoepite »	$8 \pm 4$	$31 \pm 5$	$109 \pm 16$	-	"

Les échantillons de référence  $A_{1000}$  et  $A_{50}$  présentent quatre et trois temps de vie, respectivement. La présence de plusieurs temps de vie suggère que plusieurs espèces uranyle fluorescentes coexistent à la surface de ces deux échantillons. Un temps de vie de  $\approx 30 \mu\text{s}$  est comparable à celui de notre échantillon de « métaschoepite » de référence à  $31 \mu\text{s}$ . Le fait remarquable est que le temps de vie long de  $149 \pm 22 \mu\text{s}$  ( $A_{50}$ ) est commun à celui du temps de vie long de l'échantillon  $A_{1000}$ .

### IV.3.3. Analyses EXAFS et SLRT

La Figure 55 compare le spectre EXAFS expérimental filtré entre 0,7 et 4 Å de l'échantillon  $A_{1000}$  et son ajustement, les paramètres structuraux moyens déduits de cet affinement sont reportés dans le Tableau 31.

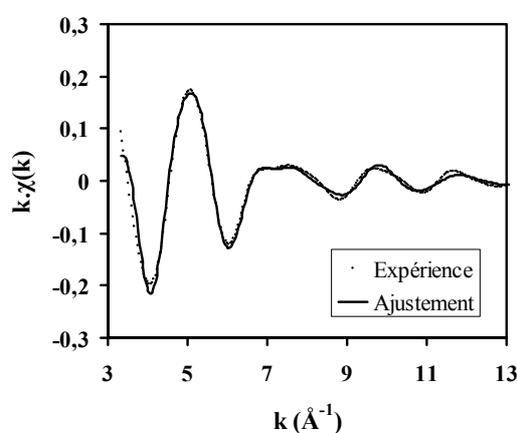


Figure 55 : Comparaison du spectre expérimental filtré de l'échantillon  $A_{1000}$  et son ajustement. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 1\text{mM}$  ;  $R = 2 \text{ g/l}$  ;  $\text{pH} = 3,1$  ; solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).

Tableau 31 : Paramètres structuraux de l'échantillon  $A_{1000}$  déduits de l'affinement du spectre EXAFS filtré entre 0,7 et 4 Å. N, R et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement.

Couches atomiques autour de l'atome d'uranium					
U-O <sub>ax</sub>			U-O <sub>eq</sub>		
N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$
2,0*	1,79	0,003	4,5	2,40	0,01

Note : \* = valeur fixée ; les incertitudes sur les valeurs des paramètres N, R et  $\sigma^2$  sont comme suit : N  $\pm 20\%$  ; R  $\pm 0,02$  Å et  $\sigma^2 \pm 0,002$  Å<sup>2</sup>.

L'environnement de coordination moyen des ions uranyle présents dans cet échantillon est le suivant : chaque atome d'uranium est entouré de  $4,5 \pm 0,9$  atomes d'oxygène équatoriaux à  $2,40 \pm 0,02$  Å. Il n'y a pas d'interaction uranium-uranium suggérant une majorité d'espèces uranyle mononucléaires de surface. De plus, la qualité de cette analyse ne nous permet pas de statuer sur la présence d'aluminium dans l'environnement de coordination moyen de l'uranium. Cet échantillon a aussi été analysé par XPS, le signal n'est malheureusement pas exploitable.

Ainsi, l'échantillon  $A_{1000}$  semble être représentatif d'un mélange de plusieurs espèces uranyle fluorescentes, et en majeure partie d'espèces uranyle mononucléaires.

La Figure 56 compare le spectre EXAFS expérimental filtré entre 0,7 et 4 Å de l'échantillon  $A_{50}$  et son ajustement, les paramètres structuraux moyens déduits de cet affinement sont reportés dans le Tableau 32.

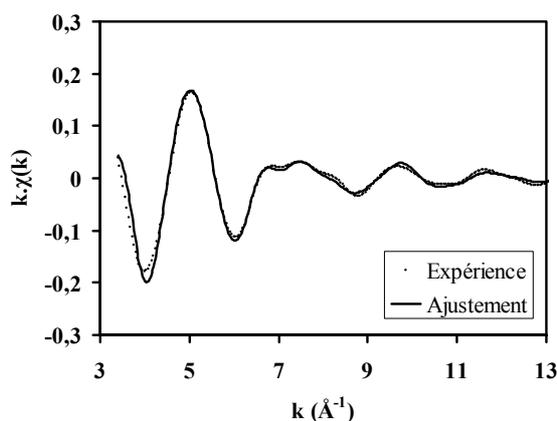


Figure 56 : Comparaison du spectre expérimental filtré de l'échantillon  $A_{50}$  et son ajustement. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 50 \mu M$  ;  $R = 2$  g/l ;  $pH = 6,2$  ; solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1$  M ;  $T = 298$  K ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).

Tableau 32 : Paramètres structuraux de l'échantillon  $A_{50}$  déduits de l'affinement du spectre EXAFS filtré entre 0,7 et 4 Å.  $N$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement.

Couches atomiques autour de l'atome d'uranium								
U-O <sub>ax</sub>			U-O <sub>eq</sub>			U-U		
N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$	N	R	$\sigma^2$
2,0*	1,81	$2,92 \times 10^{-3}$	4,5	2,43	$8,84 \times 10^{-3}$	1,5	3,94	$1,00 \times 10^{-2}$

Note : \* = valeur fixée ; les incertitudes sur les valeurs des paramètres  $N$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  sont comme suit :  $N \pm 20\%$  ;  $R \pm 0,02$  Å et  $\sigma^2 \pm 0,002$  Å<sup>2</sup>.

L'environnement de coordination moyen des espèces uranyle présentes dans cet échantillon est le suivant : chaque atome d'uranium est entouré de  $4,5 \pm 0,7$  atomes d'oxygène équatoriaux à  $2,43 \pm 0,02$  Å. Le fait important est la présence d'interactions uranium-uranium ( $N = 1,5 \pm 0,3$  et  $R = 3,94 \pm 0,02$  Å).

Le spectre expérimental du doublet U 4f de notre échantillon  $A_{50}$  de référence et son ajustement sont représentés sur la Figure 57. Une seule composante est nécessaire pour ajuster le doublet U 4f. Les valeurs des énergies de liaison des électrons U 4f associés à cette composante sont celles de notre « composante I » ou composante « métaschoepite », à savoir des valeurs d'énergies de liaison des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium égales à 392,85 eV et 382,00 eV, respectivement.

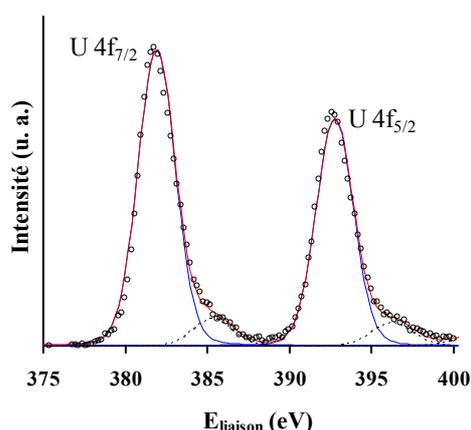


Figure 57 : Spectre expérimental du doublet U 4f de l'échantillon de référence  $A_{50}$ , issu de l'expérience de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium à pH 6,2 (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge). La composante nécessaire pour ajuster le spectre expérimental est représentée en bleu (« composante I »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5 \cdot 10^{-5}$  M ;  $[NaNO_3] = 0,1$  M ;  $R = 2$  g/l ;  $t_{contact} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).

L'échantillon de référence A<sub>50</sub> est représentatif d'un mélange d'espèces uranyle ; les espèces majoritaires possèdent des caractéristiques d'oxydes uranyle – polymères et/ou précipités (de surface) –.

#### IV.4. Résultats spectroscopiques des autres fractions « hydroxyde d'aluminium »

Les autres échantillons ont été obtenus pour des expériences de « sorption » réalisées à deux valeurs de pH ( $\approx 4,2$  et  $\approx 6,2$ ), en faisant varier la concentration en ligands hydroxyle, i.e. la concentration en solide (R). Nous disposons donc d'échantillons d'hydroxyde d'aluminium ayant différentes concentrations surfaciques en U(VI), pour une concentration aqueuse en U(VI) donnée des solutions initiales. La liste des expériences réalisées pour étudier le système U(VI)/hydroxyde d'aluminium/solution NaNO<sub>3</sub> 0,1 M est reportée dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Liste des expériences réalisées dans le système U(VI)/hydroxyde d'aluminium/solution, à différentes concentrations aqueuses initiales en U(VI) ( $[U]_i$ ), pH finaux ( $pH_F$ ) et concentrations en hydroxyde d'aluminium (R) en l'absence de carbonates (sous atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g)), et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de l'hydroxyde d'aluminium (fraction « hydroxyde d'aluminium ») après sorption. (Conditions expérimentales :  $[NaNO_3] = 0,1 M$ ;  $T = 298 K$ ; atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g)).

**Nom de la série	$[U]_i$ ( $\mu M$ )	R (g/l)	$pH_F$	Technique d'analyse
A <sub>1000</sub>	1000	2	2,5	SLRT et EXAFS
A <sub>50</sub>	50	2	6,2	SLRT, XPS et EXAFS
A100-R100	100	100	4,0 et 6,2	SLRT
A100-R10	"	10	4,3 et 6,4	SLRT
A50-R50	50	50	4,2 et 6,4	SLRT
A50-R25	"	25	4,1 et 6,2	SLRT
A50-R10	"	10	4,1 et 6,4	SLRT
A50-R5	"	5	4,4 et 6,4	XPS <sup>†</sup> et SLRT
A10-R10	10	10	4,3 et 6,7	SLRT
A10-R1	"	1	4,5 et 6,0	SLRT
A1-R1	1	1	5,0 et 6,9	SLRT

<sup>†</sup> : Echantillon à pH 6,4

\*\* Nom de la série de type Ax-Ry, où x et y représentent la concentration aqueuse initiale en U(VI) et la concentration en solide, respectivement.

Les fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) réalisées dans cette étude ont toutes été analysées par XPS, seul un spectre XPS possède un signal exploitable. Il correspond à la fraction « hydroxyde d'aluminium » issue de la série

A50-R5 à pH 6,4 (Tableau 33). Il correspond à un échantillon dont la concentration de surface en U(VI) est relativement élevée ( $[U]_{\text{solide}} = 10,7 \mu\text{mol/g}$  de solide).

#### IV.4.1. Spectres d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont été divisés en deux groupes : l'un correspondant à des expériences réalisées à des pH proches de la neutralité et l'autre correspondant à des expériences réalisées à des pH acides. La Figure 58 compare l'allure des spectres d'émission de fluorescence et la position en longueur d'onde de leurs maxima de fluorescence.

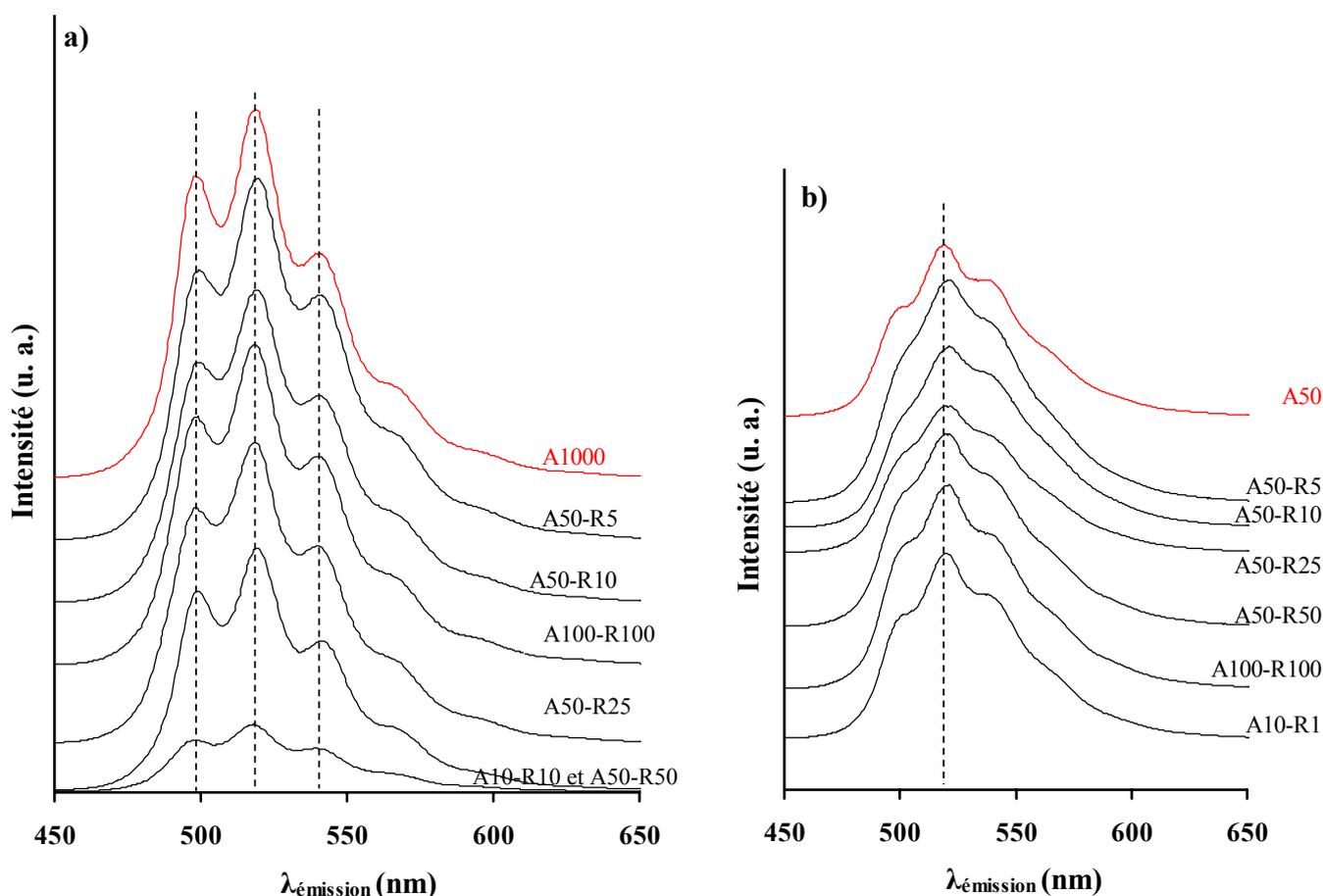


Figure 58 : Comparaison de l'allure des spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium réalisées à (a) pH acides et (b) pH proches de la neutralité (6-6,5). Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 33.

Sur la Figure 58, il apparaît que les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » à pH acides sont comparables à celui de notre référence à pH acide (A<sub>1000</sub>). Trois maxima de fluorescence sont visibles sur l'ensemble des spectres, ils sont positionnés à 498 nm, 519 nm et 540 nm.

Les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » à pH proches de la neutralité ont tous la même allure et ils sont tous comparables à celui de notre référence à pH 6,2 ( $A_{50}$ ), qui possède des caractéristiques d'oxyde d'uranyle. Ils possèdent une structure vibrationnelle moins bien définie que les spectres d'émission enregistrés pour les fractions « hydroxyde d'aluminium » à pH acides. Un maximum positionné à une longueur d'onde d'émission de 518 nm est néanmoins visible pour l'ensemble des spectres d'émission (Figure 58).

Ainsi, il semble bien que le pH représente le facteur prédominant qui influence la formation de polymères/précipités uranyle de surface, quel que soit le taux de recouvrement en uranium de la surface (de  $\approx 0,01 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  à  $\approx 0,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) et la concentration uranyle initiale en solution ( $1 \mu\text{M} < [\text{U}]_i < 100 \mu\text{M}$ ).

Tableau 34 : Valeurs des positions des maxima de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » échantillons de référence « interne »  $A_{1000}$  et  $A_{50}$  comparées à celles des espèces uranyle aqueuses et des échantillons de référence : « métaschoepite », quartz de « référence » ( $Q_{1000}$ ), hydroxyde d'aluminium de référence ( $A_{1000}$  et  $A_{50}$ ).

Echantillon	Positions des maxima de fluorescence (nm)						Réf.
fractions « hydroxyde d'aluminium » à pH acides	498	519 <sup>◇</sup>	540	560- 570			cette étude
fractions « hydroxyde d'aluminium » à pH proches de la neutralité	518						"
$A_{1000}$	498	519 <sup>◇</sup>	540	560- 570			"
$A_{50}$	518						"
$\text{UO}_2^{2+}$	473	488 <sup>◇</sup>	509	534	560	588	[103]
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-	499 <sup>◇</sup>	519	542	556	-	"
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-	500 <sup>◇</sup>	516	533	554	-	"
$\text{UO}_2\text{OSi}(\text{OH})_3^+$	500	521	544	570			[82]
métaschoepite	460	480	500	521	545	571	cette étude
$Q_{1000}$	502	523					"

<sup>◇</sup> : transition électronique du niveau vibrationnel fondamental de l'état excité vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état fondamental ( $\nu_{0-0}$ ).

#### IV.4.2. Déclins temporels de fluorescence

Les valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes de les fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium sont présentées de la Figure 59 à la Figure 61.

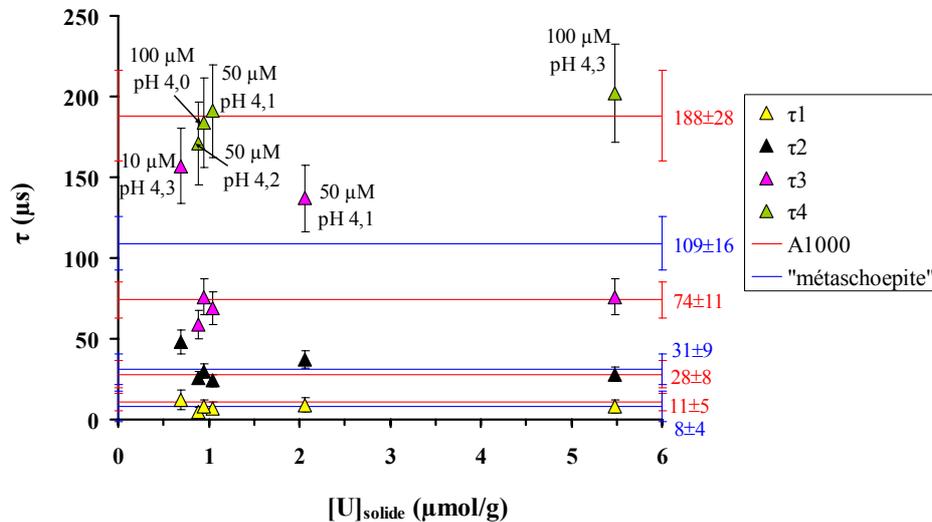


Figure 59 : Valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » en fonction de la concentration surfacique de U(VI), pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) en solution de 10  $\mu\text{M}$  à 100  $\mu\text{M}$ , et pour des pH  $\leq 4,4$ . Les temps de vie des espèces uranyle présentes dans nos échantillons A<sub>1000</sub> et « métaschoepite » de référence sont aussi représentés. Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 33.

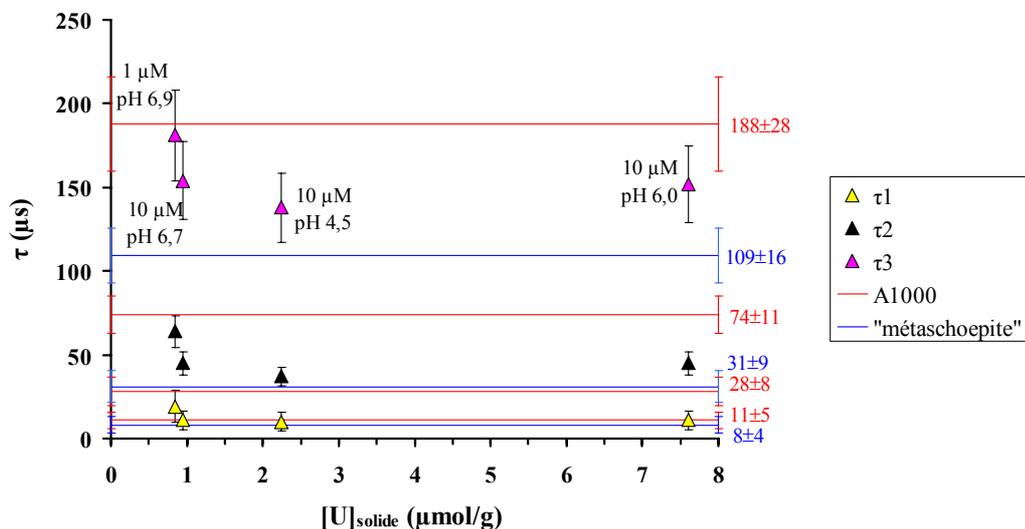


Figure 60 : Valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » en fonction de la concentration surfacique de U(VI), pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) en solution de 1  $\mu\text{M}$  à 10  $\mu\text{M}$ , et pour des pH compris entre 4,5 et 6,9. Les temps de vie des espèces uranyle présentes dans nos échantillons A<sub>1000</sub> et « métaschoepite » de référence sont aussi représentés. Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 33.



surface – (cf. § III.5.2, p. 94) et d'un type d'ions uranyle présent dans notre échantillon de « métaschoepite » de référence. Il correspond également à un précipité d'oxyde d'uranyle fraîchement préparé [26]. Il est à noter que ce temps de vie est détecté sur les fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium pour lesquelles les solutions uranyle demeurent nettement sous-saturées vis-à-vis de la schoepite cristalline. Il ne peut donc pas être uniquement attribué à des précipités d'oxydes uranyle.

Pour toutes ces raisons, nous suggérons d'attribuer ce temps de vie  $\tau_2$  (20-50  $\mu\text{s}$ ) à des polymères et/ou précipités uranyle de surface et/ou des précipités de type oxyde uranyle. Nos résultats suggèrent un début de formation de polymères de surface même à pH acide, i.e. dans des conditions expérimentales pour lesquelles les espèces uranyle polynucléaires sont minoritaires en solution, bien que ceux-ci semblent prédominer uniquement à pH neutre (Figure 58 b).

Les déclin temporels de fluorescence de toutes les fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences réalisées pour une concentration uranyle initiale en solution inférieure ou égale à 100  $\mu\text{M}$ , à pH acides ou à pH proches de la neutralité ont pu être ajustés en considérant **la participation des temps de vie  $\tau_3$  et/ou  $\tau_4$  caractéristiques de notre échantillon  $A_{1000}$  de référence** (Figure 59 et Figure 60). Il est important de noter que ces temps de vie ne contribuent pas au déclin temporel de fluorescence de notre échantillon de « métaschoepite » de référence. **Les valeurs des temps de vie  $\tau_3$  et  $\tau_4$  sont égales à  $75 \pm 11\mu\text{s}$  et  $190 \pm 29\mu\text{s}$ , respectivement.** Les deux temps de vie participent au déclin temporel de fluorescence des échantillons issus des expériences réalisées aux pH les plus acides ( $\text{pH} \leq 4,4$ ), pour une gamme étendue de concentration initiale de U(VI) en solution ( $[U]_i = 10$  à 100  $\mu\text{M}$ ). En revanche, le temps de vie  $\tau_3$  est absent des échantillons réalisés à pH supérieurs à 4,4 ( $\text{pH} : 4,5-6,9$ ), pour une concentration uranyle initiale en solution égale à 10  $\mu\text{M}$  (Figure 60).

Les temps de vie  $\tau_3$  et  $\tau_4$  étant caractéristiques de notre échantillon  $A_{1000}$  de référence, on peut supposer que les espèces uranyle fluorescentes de temps de vie  $\tau_3$  et  $\tau_4$  représentent des espèces uranyle mononucléaires de surface. La disparition du temps de vie  $\tau_3$  quand le pH augmente laisse supposer un changement de l'environnement de coordination de U(VI) dans ces espèces uranyle mononucléaires à la surface de l'hydroxyde d'aluminium avec le pH.

La série d'expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium réalisée pour une concentration initiale de U(VI) en solution de 50  $\mu\text{M}$  ( $[U]_i$ ) et pour des pH proches de la neutralité est particulière (Figure 61). Les deux temps de vie les plus courts ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ) mentionnés précédemment contribuent encore à l'ajustement des déclin de fluorescence. Cependant, la valeur du temps de vie  $\tau_3$  déterminée pour les fractions « hydroxyde d'aluminium » de cette série est intermédiaire entre les deux temps de vie les plus longs de l'échantillon de référence  $A_{1000}$  ( $75 \pm 11\mu\text{s}$  et  $190 \pm 29\mu\text{s}$ ) et peut coïncider avec le temps de vie long de notre échantillon de « métaschoepite » de référence ( $109 \pm 16 \mu\text{s}$ ). Néanmoins,

même pour la fraction « hydroxyde d'aluminium » la plus concentrée ( $[U]_{\text{solide}} = 10,7 \mu\text{mol/g}$  de solide), l'analyse XPS montre la présence de deux environnements de coordination de l'uranium bien distincts. Le spectre expérimental du doublet U 4f de cet échantillon est représenté sur la Figure 62.

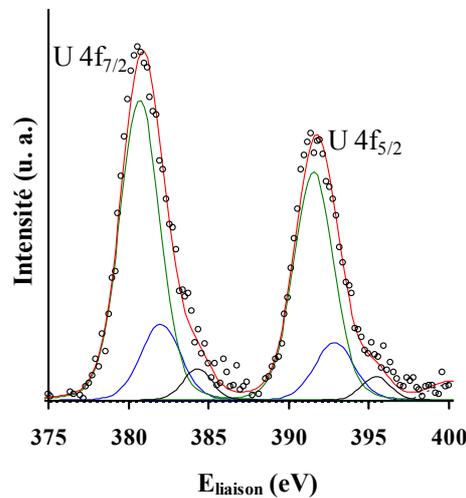


Figure 62 : Spectre expérimental (ronds noirs) et ajustement (trait rouge) du doublet U 4f correspondant à l'échantillon d'hydroxyde d'aluminium issu d'une expérience de sorption de la série A50-R5 (Tableau 33). Les deux composantes nécessaires pour ajuster le spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I ») i.e. composante « métaschoepite ». (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  ;  $\text{pH} = 6,4$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 5 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2 \text{ (g)}$ ).

Le doublet U 4f a été ajusté en suivant la même méthode de décomposition que celle employée pour le système quartz/U(VI)/solution, à savoir (i) en appliquant les paramètres d'ajustement de l'échantillon de référence « métaschoepite » pour décrire une première composante appelée « composante I », positionnée à des énergies de liaison élevées et (ii) en ajoutant une deuxième composante, pour laquelle les paramètres d'ajustement sont laissés libres. Les valeurs des énergies de liaison des électrons U 4f associés à chaque composante sont reportées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium pour les deux composantes (« composante I » et « composante II ») nécessaires pour ajuster le doublet U 4f de l'échantillon issu de la série A50-R5 (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5} M$  ;  $pH = 6,4$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $R = 5 g/l$  ;  $t_{contact} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2 (g)$ ).

Nom de la composante de l'ajustement	Énergies de liaison des électrons 4f de l'uranium (eV)	
	Niveau $4f_{7/2}$	Niveau $4f_{5/2}$
« composante I »	382,00	392,85
« composante II »	380,80	391,65

La « composante II » positionnée à des énergies de liaison plus faibles que la composante « métaschoepite » suggère un environnement de coordination moins « oxydé » des ions uranyle de type « composante II » comparé à celui des ions uranyle dans la métaschoepite. De manière générale, les ions uranyle formés à la surface de cet échantillon semblent donc avoir un caractère moins « oxydé » que ceux présents à la surface de notre échantillon de référence « interne » A<sub>50</sub>.

Il semble donc que deux types d'ions uranyle qui possèdent des environnements de coordination bien distincts coexistent à la surface de l'hydroxyde d'aluminium, à pH basique, et ceci même pour des échantillons concentrés.

Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer l'environnement de coordination des atomes d'uranium présents dans cette série :

(i) La première hypothèse est que l'espèce uranyle au temps de vie long (90-140  $\mu s$ ) sur cette série d'expériences (Figure 61) s'apparente à une espèce uranyle présente sur notre échantillon A<sub>1000</sub> de référence, à savoir soit l'espèce uranyle de temps de vie  $\tau_4$  pour les échantillons les moins concentrés ( $[U]_{solide} < 4 \mu mol/g$  de solide), soit l'espèce uranyle de temps de vie  $\tau_3$  pour les échantillons les plus concentrés ( $[U]_{solide} > 4 \mu mol/g$  de solide). Dans ce cas, cette espèce uranyle représenterait une espèce uranyle mononucléaire de surface, coexistant avec un précipité uranyle (de surface). Cette hypothèse est en accord avec les résultats XPS de l'ajustement du doublet U 4f de la fraction « hydroxyde d'aluminium » la plus concentrée de cette série ( $[U]_{solide} = 10,7 \mu mol/g$  de solide) (Figure 62).

(ii) La deuxième hypothèse revient à assimiler le temps de vie long sur cette série compris entre 90  $\mu s$  et 140  $\mu s$  (Figure 61) au temps de vie long de l'échantillon de « métaschoepite » de référence ( $109 \pm 16 \mu s$ ). Dans ce cas, l'espèce uranyle formée dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » représenterait un complexe de surface possédant des caractéristiques différentes de celles d'un oxyde uranyle hydraté. Il paraît donc nécessaire de

poursuivre cette étude en réalisant des expériences complémentaires pour pouvoir aller plus en avant dans la compréhension de ce système.

#### IV.5. Discussion des résultats spectroscopiques

◇ Les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) réalisées à pH acide (Figure 58 a) présentent une allure bien différente de celle des spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » réalisées à pH neutre (Figure 58 b). Le nombre et l'intensité des pics de fluorescence varient entre les deux séries d'expériences réalisées à pH acide et neutre. Il semble donc bien que le pH représente un facteur prédominant qui influence la spéciation de U(VI) à la surface de l'hydroxyde d'aluminium.

Quel que soit le pH final des solutions (pH acide ou neutre) au contact de l'hydroxyde d'aluminium, les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » présentent une structure vibrationnelle bien différente de celle de l'ion uranyle et de ses produits d'hydrolyse (Figure 58). Il semble donc que les espèces uranyle aqueuses ne participent pas majoritairement à la spéciation de surface de U(VI) dans nos fractions « hydroxyde d'aluminium ».

Les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » réalisées à pH neutre ressemble au spectre d'émission de fluorescence de notre échantillon A<sub>50</sub> de référence, pour lequel les ions uranyle de surface majoritairement formés possèdent des caractéristiques d'oxydes uranyle (polymères et/ou précipités de surface (Figure 58). Les spectres d'émission SLRT et les analyses XPS suggèrent que des espèces polymériques/polynucléaires de l'ion uranyle se forment à la surface de l'hydroxyde d'aluminium mis au contact de solutions uranyle à pH proche de la neutralité, quelles que soient les concentrations aqueuses initiales en U(VI) des solutions.

Les spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » réalisés à pH acide ont tous la même allure et ressemblent tous au spectre d'émission de fluorescence de notre échantillon de référence à pH acide (A<sub>1000</sub>). Le nombre des pics de fluorescence et les valeurs des longueurs d'onde de ces pics sont identiques pour toute la série, quelle que soit la [U]<sub>i</sub>. Il semble donc que les mêmes espèces uranyle de surface participent majoritairement à la spéciation de U(VI) dans ces fractions « hydroxyde d'aluminium ». Une constatation importante est que la concentration aqueuse initiale de U(VI) n'a pas d'influence sur les spectres d'émission. De plus, l'analyse EXAFS de l'échantillon A<sub>1000</sub> de référence montre une prédominance des espèces uranyle mononucléaires de surface (Tableau 31). On peut donc envisager que ces mêmes espèces uranyle participent majoritairement à la spéciation de surface de U(VI) dans ces fractions « hydroxyde d'aluminium » réalisées à pH acide.

◇ Les résultats de l'ajustement des déclin temporels de fluorescence de nos fractions « hydroxyde d'aluminium » montrent que plusieurs types d'espèces uranyle se forment à la surface de l'hydroxyde d'aluminium au cours de nos expériences de sorption. Trois et/ou quatre temps de vie sont nécessaires pour ajuster l'ensemble de nos spectres, quels que soient le pH et la concentration en U(VI) des solutions uranyle.

Le temps de vie le plus court de  $10 \pm 5 \mu\text{s}$  ( $\tau_1$ ) est proche des temps de vie reportés dans la littérature pour certaines espèces uranyle aqueuses comme  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  et/ou  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . Il est donc possible que ce temps de vie court de  $10 \pm 5 \mu\text{s}$  corresponde à celui d'une espèce uranyle aqueuse, qui proviendrait du faible volume de solution uranyle qui reste au contact de l'hydroxyde d'aluminium avant le séchage. Le temps de vie  $\tau_2$  compris entre  $30 \mu\text{s}$  et  $50 \mu\text{s}$  se rapproche du temps de vie de l'espèce uranyle aqueuse  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , mais l'hypothèse de la présence de cette espèce pour tous nos échantillons d'hydroxyde d'aluminium est peu probable étant donnée la gamme de  $[\text{U}]_i$  et les deux pH investigués. Il semble donc que les temps de vie  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  et/ou  $\tau_4$  correspondent à des espèces uranyle sorbées à la surface de l'hydroxyde d'aluminium et/ou à des précipités (de surface) d'oxyde uranyle.

Pour toutes les fractions « hydroxyde d'aluminium » correspondant à des expériences de sorption utilisant une concentration uranyle initiale en solution inférieure ou égale à  $100 \mu\text{M}$ , à pH acide et neutre, on retrouve :

- soit le temps de vie le plus long ( $\tau_4 = 190 \pm 29 \mu\text{s}$ ) ;
- soit les deux temps de vie les plus longs ( $\tau_3 = 75 \pm 11 \mu\text{s}$  et  $\tau_4 = 190 \pm 29 \mu\text{s}$ ) obtenus pour de l'échantillon de référence à pH acide ( $A_{1000}$ ). La spéciation de surface de U(VI) dans l'échantillon  $A_{1000}$  étant dominée par la formation d'espèces uranyle mononucléaires, on peut supposer que les espèces uranyle de temps de vie  $\tau_3$  et  $\tau_4$  représentent des espèces uranyle mononucléaires de surface. Des temps de vie longs de l'ordre de  $200 \mu\text{s}$  sont reportés dans la littérature pour des complexes mononucléaires de surface [20, 26]. Un temps de vie de  $170\text{-}270 \mu\text{s}$  a été attribué à des complexes mononucléaires de surface formés à la surface de la montmorillonite [26]. Un temps de vie de  $170 \pm 25 \mu\text{s}$  a été attribué à des complexes uranyle mononucléaires formés à la surface de la silice, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) relativement faibles, de l'ordre de  $1 \mu\text{M}$  [20]. Sur la base de l'étude de U(VI) sorbé à la surface de la silice à de faibles concentrations [20], nous pouvons appuyer l'hypothèse que notre temps de vie long  $\tau_4$  représente un complexe uranyle mononucléaire présent à la surface du l'hydroxyde d'aluminium. Un temps de vie de  $80\text{-}110 \mu\text{s}$  a aussi été attribué à des complexes uranyle mononucléaires de surface formés à la surface de la montmorillonite [26]. Ce résultat appuie l'hypothèse que le temps de vie  $\tau_3$  ( $75 \pm 11 \mu\text{s}$ ) correspond à un autre complexe uranyle mononucléaire formé à la surface de l'hydroxyde d'aluminium. De manière générale, la valeur des temps de vie étant sensible à l'environnement de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ , on peut supposer qu'un changement du mode de coordination de U(VI) à la surface de l'hydroxyde d'aluminium soit à l'origine de ces deux temps de vie différents attribués à des

complexes uranyle mononucléaires de surface. Ainsi, plusieurs études reportent une tendance à la formation de complexes de surface bi- et tri-dentés sur des (hydr-)oxydes d'aluminium, du fait de l'augmentation du nombre des sites aluminol déprotonés quand le pH augmente [129].

Les faits remarquables de notre étude spectroscopique de U(VI) sorbé sur l'hydroxyde d'aluminium mis au contact de solutions uranyle sont :

- que le pH est le facteur prédominant qui détermine l'allure des spectres d'émission de fluorescence, la concentration initiale en U(VI) des solutions (de 1  $\mu\text{M}$  à 100  $\mu\text{M}$ ) et le taux de recouvrement de la surface en U(VI) (de  $\approx 0,01 \mu\text{mol/m}^2$  à  $\approx 0,4 \mu\text{mol/m}^2$ ) ayant peu d'influence ;

- que plusieurs espèces uranyle fluorescentes coexistent à la surface de l'hydroxyde d'aluminium, certaines de ces espèces étant communes aux pH acides et neutres.

Les données spectrales reportées dans la littérature sur les espèces uranyle polynucléaires et/ou à des polymères de surface sont peu nombreuses (Tableau 36). Chisholm-Brause *et al.* [26] attribue des temps de vie de  $\approx 30 \mu\text{s}$  et  $63 \mu\text{s}$  à un complexe uranyle polynucléaire formé à la surface de la montmorillonite et à un oxyde uranyle hydraté fraîchement précipité, respectivement. Notre temps de vie  $\tau_2$  (variant de  $\sim 30$  à  $\sim 50 \mu\text{s}$ ) se rapprochant de ceux de telles espèces/précipités, et/ou d'un type d'ions uranyle présent dans notre échantillon de métaschoepite possédant un temps de vie de  $31 \mu\text{s}$ , il est possible qu'il représente une espèce uranyle polynucléaire/polymérisée de surface et/ou un précipité uranyle (de surface) de type oxyde hydraté uranyle. Ceci est en accord avec nos spectres d'émission de fluorescence et nos analyses XPS obtenus pour des fractions « hydroxyde d'aluminium » issues d'expériences de sorption réalisées à pH proche de la neutralité. Néanmoins, l'ajustement des déclin de fluorescence suggère que ces espèces/précipités de surface commencent à se former à pH acide dans des conditions où les espèces uranyle mononucléaires prédominent en solution.

Tableau 36 : Données spectrales établies par SLRT sur les complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les valeurs des temps de vie de l'état excité ( $\tau$  en  $\mu\text{s}$ ) et de la longueur d'onde de la transition électronique entre les niveaux vibrationnels fondamentaux ( $\nu=0$ ) du premier état excité et de l'état fondamental ( $\lambda_{0-0}$  en nm) des espèces uranyle de surface sont mentionnées. La concentration initiale de U(VI) en solution est notée  $[U]_i$  et le pH final est noté  $\text{pH}_F$ .

Minéral	$[U]_i$ (mol/l)	R (g/l)	$\text{pH}_F$	$\lambda_{0-0}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	Espèce uranyle de surface	Réf.
montmoril=lonite	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$	20	3-7	500	170-270	complexe mononucléaire de sphère interne	[26]
				504	80-110	complexe mononucléaire de sphère externe	"
				n.f.	15-25	complexe polynucléaire	"
silice	$10^{-7} - 10^{-6}$	1	3-9	n.f.	$170 \pm 25$	complexe mononucléaire de sphère interne $>\text{SiO}_2\text{UO}_2$	[20]
				n.f.	$360 \pm 50$	complexe mononucléaire de sphère interne $>\text{SiO}_2\text{UO}_2\text{OH}^-$	"

n.f. : renseignement non fourni dans l'article

L'analyse XPS d'un échantillon concentré en uranium ( $10 \mu\text{mol d'U/g}$ ), à pH neutre confirme les résultats de l'ajustement des déclins de fluorescence, et le fait remarquable de l'étude est que deux types d'ions uranyle, avec des environnements de coordination bien distincts, coexistent à la surface de l'hydroxyde d'aluminium. La coexistence de ces deux espèces a lieu pour des concentrations surfaciques en uranium élevées, et pour des conditions favorisant la prédominance d'espèces polynucléaires en solution ( $[U]_i = 50 \mu\text{M}$  et pH proche de la neutralité). L'énergie de liaison des électrons U 4f pour l'une des composante est semblable à celle de notre échantillon de « métaschoepite » de référence, l'autre composante ayant une énergie de liaison plus faible.

L'étude de nos échantillons de référence, obtenus pour des expériences réalisées à pH très acide et à pH proche de la neutralité, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) élevées et une concentration en solide très faible suggère la présence de deux types d'ions uranyle à la surface de notre sorbant, l'un étant prédominant à pH acide, et l'autre étant prédominant à pH neutre.

Les analyses EXAFS de notre échantillon de référence à pH acide révèle un environnement de coordination moyen des ions uranyle correspondant à un complexe mononucléaire de surface (de sphère externe ou interne et monodenté).

Les analyses EXAFS de notre échantillon de référence à pH proche de la neutralité ainsi que l'analyse XPS, suggère la prédominance d'ions uranyle dans un environnement de coordination ressemblant à celui des atomes d'uranium dans des complexes polynucléaires de surface et/ou des polymères/précipités de surface.

Ainsi, nos études spectroscopiques suggèrent, qu'à pH acide, les espèces majoritairement formées à la surface de l'hydroxyde d'aluminium sont des complexes mononucléaires de surface et ceci quelle que soit la concentration aqueuse initiale en U(VI) et le taux de recouvrement en uranium de la surface. Les deux temps de vie longs obtenus par ajustement des déclin temporels de fluorescence sont assignés à deux types d'espèces mononucléaires, sur la base des temps de vie de l'échantillon de référence à pH acide, et de ceux publiés dans la littérature. La présence d'espèces mononucléaires de surface est en accord avec les résultats EXAFS publiés dans la littérature montrant la formation d'espèces mononucléaires à la surface de différents minéraux à pH acide [23-25, 34], dont les (hydr-)oxydes d'aluminium.

Néanmoins, notre étude SLRT permet de distinguer la présence d'autres espèces fluorescentes, coexistant avec les espèces mononucléaires. Ces autres espèces possèdent un temps de vie de 30-50  $\mu$ s caractéristique de précipités/polymères uranyle de surface [26]. Ce fait signifie que les processus de polymérisation débutent sur l'hydroxyde d'aluminium, à des pH plus acides, et pour des concentrations surfaciques en U(VI) bien plus faibles que celles reportées dans la littérature.

Nos études spectroscopiques suggèrent également qu'à pH proche de la neutralité, des précipités/polymères de surface se forment pour des taux de recouvrement faible en U(VI) de la surface, et ceci quelle que soit la concentration initiale en U(VI) des solutions au contact de l'hydroxyde d'aluminium. La formation de précipités/polymères de surface n'avait été reportée à ce jour que pour des concentrations surfaciques en uranium plus élevées. Ainsi, cette étude permet :

- de confirmer la formation d'espèces polynucléaires/polymérisées à pH neutre pour des taux de recouvrement en uranium modérés de la surface, et ;
- de préciser que ces espèces sont significativement présentes pour des taux de recouvrement en uranium même très faibles de la surface, et ceci quelle que soit la concentration initiale en U(VI) de la solution. A ce jour, des complexes polynucléaires de surface et/ou des polymères/précipités de surface n'avait été reporté que pour des concentrations surfaciques en U(VI) modérées de l'hydrobiotite, de la montmorillonite et de l'alumine [25, 26].

## Conclusion

En résumé, notre étude montre que le pH et la concentration en ligands aluminol du système, plutôt que la concentration initiale en U(VI) des solutions, sont les principaux facteurs influençant la nature des espèces uranyle de surface. Ainsi, des espèces mononucléaires sont détectées à la surface de l'hydroxyde d'aluminium, même pour des conditions de pH et de concentrations aqueuses en U(VI) favorisant des espèces uranyle polynucléaires en solution.

Cette étude montre également que la formation d'espèces polynucléaires/polymérisées se produit à des taux de recouvrement très faibles en uranium de la surface de l'hydroxyde d'aluminium, et qu'elle est principalement dépendante du pH.

## Conclusion générale

Cette étude a été consacrée à la compréhension de la chimie de U(VI) à l'interface quartz, hydroxyde d'aluminium amorphe/solution. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres clés des systèmes tels que le pH, la concentration initiale aqueuse en uranium, la concentration en ligands hydroxyle, sur la spéciation de surface de U(VI). A ce jour, aucune étude n'avait été consacrée à la caractérisation des espèces uranyle formées à la surface de ces minéraux – i.e. les différents environnements de coordination des atomes d'uranium à l'interface – pour une gamme de conditions expérimentales si étendue.

### *Spéciation de U(VI) à la surface du quartz*

Notre étude propose une distribution des complexes uranyle et/ou des précipités uranyle (de surface) présents à l'interface quartz/solution, en fonction du pH, pour différentes concentrations en U(VI) des solutions au contact du minéral. Ceci n'avait été réalisé à ce jour que pour de fortes aires de surface de la silice mises au contact de solutions uranyle peu concentrées (0,1 à 1  $\mu\text{M}$ ) favorisant la formation d'espèces uranyle mononucléaires en solution et à la surface de la silice [20].

La principale contribution de notre étude aux études de U(VI) à la surface de minéraux siliceux est de montrer la coexistence de deux types d'ions uranyle formés à la surface du quartz, qui possèdent des environnements de coordination bien distincts, et ceci sur une large gamme de valeurs de pH ( $\approx 5-8,5$ ) et de concentrations aqueuses uranyle initiales favorisant la formation en solution (en l'absence de minéral), soit d'espèces uranyle hydrolysées mononucléaires, soit polynucléaires et/ou colloïdales, pour des concentrations surfaciques de U(VI) modérées (1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) à fortes (26  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Les deux types d'ions uranyle formés à la surface du quartz possèdent des environnements de coordination bien distincts et représentent des ions uranyle dans un complexe mononucléaire bidenté de surface, et des ions uranyle dans un complexe polynucléaire et/ou un polymère de surface. La caractérisation de ces espèces uranyle de surface a été réalisée sur la base de données spectroscopiques et structurales reportées dans la littérature, ou obtenues sur des échantillons de référence : la métaschoepite et le quartz mis au contact d'une solution très acide.

La concentration surfacique de ces espèces dépend du pH et de la concentration aqueuse initiale de U(VI).

(i) La concentration des ions uranyle dans un complexe polynucléaire de surface et/ou un précipité de surface de type oxyde uranyle hydraté augmente avec une augmentation du pH et de la concentration uranyle initiale en solution (pH : 6,3-8,5). Cette augmentation est concomitante avec l'augmentation de la formation d'espèces uranyle polynucléaires et/ou colloïdales en solution ;

(ii) La concentration des ions uranyle dans un complexe mononucléaire de surface diminue avec le pH pour des concentrations aqueuses initiales de U(VI) égales à 50  $\mu\text{M}$  et 100  $\mu\text{M}$ , et reste constante avec le pH pour une concentration aqueuse initiale de U(VI) égale à 10  $\mu\text{M}$ , pour des pH compris entre  $\approx 5-7$ . La concentration de surface des ions uranyle dans un complexe uranyle mononucléaire augmente aussi avec la concentration aqueuse initiale de U(VI) pour des pH allant de 5 à 8,5. L'augmentation de la concentration aqueuse initiale de U(VI) favorise la formation à la surface du quartz des deux types d'espèces, la formation d'ions uranyle dans des complexes mononucléaires n'étant pas empêchée par l'augmentation de la concentration aqueuse initiale de U(VI), les complexes uranyle mononucléaires se concentrant à la surface du quartz.

Ces deux types d'ions uranyle présents dans des espèces uranyle sont présents à la surface du quartz sur toute la gamme de pH et de recouvrement en U de la surface du quartz investiguée, même dans des conditions expérimentales favorisant la formation d'espèces uranyle aqueuses polynucléaires et/ou colloïdales. L'apport principal de cette étude réside dans le fait que des complexes uranyle mononucléaires se forment à la surface du quartz dans des conditions expérimentales pour lesquelles les espèces uranyle polynucléaires prédominent en solution.

#### *Spéciation de U(VI) à la surface de l'hydroxyde d'aluminium amorphe*

Notre étude propose une distribution des complexes uranyle et/ou précipités uranyle (de surface) présents à l'interface solution/hydroxyde d'aluminium « amorphe », en fonction de la concentration surfacique en uranium variant de faible ( $\approx 0,01 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) à modérée ( $\approx 0,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), pour deux valeurs de pH ( $\approx 4,2$  et  $\approx 6,2$ ) et différentes concentrations aqueuses uranyle initiales (1, 10, 50 et 100  $\mu\text{M}$ ).

Cette étude permet (i) de confirmer la formation d'espèces polynucléaires/polymérisées à pH neutre, pour des taux de recouvrement en uranium modérés de la surface, et (ii) de préciser que ces espèces sont significativement présentes pour des taux de recouvrement en uranium même très faibles de la surface, et ceci quelle que soit la concentration initiale en U(VI) de la solution. Le pH et la concentration en ligands aluminol du système, et dans une moindre mesure la concentration initiale en U(VI) des solutions, sont les principaux facteurs influençant la nature des espèces uranyle de surface.

Cette étude montre également que la formation d'espèces polynucléaires/polymérisées se produit à des taux de recouvrement très faible en uranium de la surface de l'hydroxyde d'aluminium, et qu'elle est principalement dépendante du pH.

*Perspectives*

Pour les deux systèmes étudiés, il conviendra dans l'avenir d'utiliser des modèles de complexation/précipitation de surface afin d'éprouver les résultats spectroscopiques avancés lors de cette étude.

Concernant plus particulièrement, le système U(VI)/hydroxyde d'aluminium « amorphe », il conviendra de réaliser des expériences de sorption de U(VI) sur une large gamme de pH, afin de pouvoir préciser la dépendance des espèces uranyle formées à la surface de l'hydroxyde d'aluminium « amorphe » par rapport au pH. Enfin, d'autres techniques comme la spectroscopie d'absorption X, par exemple, pourront être utilisées pour éprouver les résultats spectroscopiques avancés lors de cette étude.



## Bibliographie

1. Morrison, S.J., V.S. Tripathi, and R.R. Spangler, *Coupled reaction/transport modeling of a chemical barrier for controlling uranium(VI) contamination in groundwater*. Journal of contaminant hydrology, 1995. **17**. p. 347-363.
2. Choppin, G.R., *Solution chemistry of the actinides*. Radiochimica acta, 1983. **32**. p. 43-53.
3. Kim, J.I. *Chemical behaviour of transuranic elements in the natural environment*, in *The third international symposium on advanced nuclear energy research -global environment and nuclear energy-*. 1991. Japan.
4. Silva, R.J. and H. Nitsche, *Actinide environmental chemistry*. Radiochimica acta, 1995. **70/71**. p. 377-396.
5. Choppin, G.R., *Soluble rare earth and actinide species in seawater*. 1989. **28**(1-3). p. 19-26.
6. Froideval, A., et al., *pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study*. Journal of colloid and interface science, 2003. **266**. p. 221-235.
7. Torrero, M.E., et al., *A comparison between unirradiated UO<sub>2</sub>(s) and schoepite solubilities in 1 M NaCl medium*. Radiochimica acta, 1994. **66/67**. p. 29-35.
8. Dent, A.J., J.D.F. Ramsay, and S.W. Swanton, *An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids*. Journal of colloid and interface science, 1992. **150**(1). p. 45-60.
9. Giammar, D.E. and J.G. Hering, *Time scales for sorption-desorption and surface precipitation of uranyl on goethite*. Environmental science and technology, 2001. **35**(16). p. 3332-3337.
10. Payne, T.E., J.A. Davis, and T.D. Waite, *Uranium retention by weathered schists. The role of iron minerals*. Radiochimica acta, 1994. **66/67**. p. 297-303.
11. Del Nero, M., et al., *Sorption / desorption processes of uranium in clayey samples of the Bangombé natural reactor zone, Gabon*. Radiochimica acta, 1999. **87**. p. 135-149.
12. Bruno, J., et al., *Estimation of the concentrations of trace metals in natural systems. The application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Poços de Caldas (Brazil)*. Chemical geology, 1998. **151**. p. 277-291.
13. Bruno, J., L. Duro, and M. Grivé, *The applicability and limitations of thermodynamics geochemical models to simulate trace element behaviour in natural waters. Lessons learned from natural analogue studies*. Chemical geology, 2002. **190**. p. 371-393.
14. Murakami, T., et al., *Mobility of uranium during weathering*. American mineralogist, 1997. **82**. p. 888-899.
15. Geckeis, H., et al., *Aquatic colloids relevant to radionuclide migration . characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection*. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and engineering aspects, 2003. **217**. p. 101-108.
16. Hsi, C.-K.D. and D. Langmuir, *Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides . Application of the surface complexation site-binding model*. Geochimica et cosmochimica acta, 1985. **49**. p. 1931-1941.

17. Waite, T.D., et al., *Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite . Application of a surface complexation model*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1994. **58**(24). p. 5465-5478.
18. Mc Kinley, J.P., et al., *The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite*. *Clays and clay minerals*, 1995. **43**(5). p. 586-598.
19. Labonne-Wall, N., V. Moulin, and J.P. Vilarem, *Retention properties of humic substances onto amorphous silica: consequences for the sorption of cations*. *Radiochimica acta*, 1997. **79**. p. 37-49.
20. Gabriel, U., et al., *Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Journal of colloid and interface science*, 2001. **239**. p. 358-368.
21. Prikryl, J.D., et al., *Uranium<sup>VI</sup> sorption behavior on silicate mineral mixtures*. *Journal of contaminant hydrology*, 2001. **47**. p. 241-253.
22. Turner, G.D., et al., *Surface-charge properties and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorption of a subsurface smectite*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1996. **60**(18). p. 3399-3414.
23. Reich, T., et al., *An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite*. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1998. **96**. p. 237-243.
24. Bargar, J.R., et al., *Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2000. **64**(16). p. 2737-2749.
25. Sylwester, E.R., E.A. Hudson, and P.G. Allen, *The structure of uranium(VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2000. **64**(14). p. 2431-2438.
26. Chisholm-Brause, C., et al., *Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry*. *Journal of colloid and interface science*, 2001. **233**. p. 38-49.
27. Hudson, E.A., et al., *The structure of U<sup>6+</sup> sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite*. *Clays and clay minerals*, 1999. **47**(4). p. 439-457.
28. Payne, T.E. and T.D. Waite, *Surface complexation modelling of uranium sorption data obtained by isotope exchange techniques*. *Radiochimica acta*, 1991. **52-53**. p. 487-493.
29. Duff, M.C. and C. Amrhein, *Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions*. *Soil science society of America journal*, 1996. **60**. p. 1393-1400.
30. Kohler, M., et al., *Experimental investigation and modeling of uranium(VI) transport under variable chemical conditions*. *Water resources research*, 1996. **32**(12). p. 3539-3551.
31. Arnold, T., et al., *Sorption of uranium(VI) onto phyllite*. *Chemical geology*, 1998. **151**. p. 129-141.
32. Waite, T.D., et al., *Approaches to modelling uranium(VI) adsorption on natural mineral assemblages*. *Radiochimica acta*, 2000. **88**. p. 687-693.
33. Arnold, T., et al., *Sorption behavior of U(VI) on phyllite: experiments and modeling*. *Journal of contaminant hydrology*, 2001. **47**. p. 219-231.
34. Reich, T., et al., *Characterization of hydrous uranyl silicate by EXAFS*. *Radiochimica acta*, 1996. **74**. p. 219-223.

35. Combes, J.-M., et al., *EXAFS spectroscopic study of neptunium(V) sorption at the alpha-FeOOH/water interface*. Environmental science and technology, 1992. **26**. p. 376-382.
36. Swanton, S.W., et al. *EXAFS study of uranium(VI) sorbed to hematite*, in *Workshop on speciation, techniques and facilities for radioactive materials at synchrotron light sources*. 1998. Grenoble.
37. Stumpf, T., et al., *Spectroscopic study of Cm(III) sorption on gamma-alumina*. Journal of colloid and interface science, 2001. **238**. p. 216-224.
38. Davis, J.A., R.O. James, and J.O. Leckie, *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. Journal of colloid and interface science, 1978. **63**. p. 480-499.
39. Bowden, J.W., S. Nagarajah, and N.J. Barrow, *Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surfaces*. Australian journal of soil research, 1980. **18**. p. 49-60.
40. Stumm, W., R. Kummert, and L. Sigg, *A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces*. Croatica chemica acta, 1980. **53**. p. 291-312.
41. Schindler, P.W. and W. Stumm, *The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals*, in *Aquatic surface chemistry*, J.W.a. Sons, Editor. 1987. New-York. p. 83-107.
42. Hayes, K.F., et al., *Surface complexation models . an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral totration data*. Journal of colloid and interface science, 1991. **142**. p. 448-469.
43. Davis, J.A. and D.B. Kent, *Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*. Reviews in mineralogy, 1990. **23**. p. 177-260.
44. Goldberg, S., *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in agronomy, 1992. **47**. p. 233-329.
45. Zachara, J.M. and J.P. McKinley, *Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: importance of edge coordination reactions*. Aquatic sciences, 1993. **55**(4). p. 250-261.
46. Hachiya, K., et al., *Static and kinetic studies od adsorption-desorption of metal ions on a gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. 1. Static study of adsorption-desorption*. Journal of physical chemistry, 1984. **88**. p. 23-27.
47. Dzombak, D. and F.M.M. Morel, *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide*. John Wiley and Sons ed. 1990, New-York.
48. Del Nero, M., et al., *Adsorption of neptunium(V) on hydrargilite*. Radiochimica acta, 1997. **76**. p. 219-228.
49. Degueldre, C., H. Ulrich, and H. Silby, *Sorption of <sup>243</sup>Am onto montmorillonite, illite and hematite colloids*. Radiochimica acta, 1994. **65**. p. 173-179.
50. Geckeis, H. and T. Rabung, *Solid-water interface reactions of polyvalent metal ions at iron oxide-hydroxide surfaces*, in *Encyclopedia of surface and colloid science*, I. Marcel Dekker, Editor. 2002. p. 4737-4749.
51. Sverjensky, D.A. and N. Sahai, *Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water*. Geochimica et cosmochimica acta, 1996. **60**(20). p. 3773-3797.

52. Díaz Arocas, P. and B. Grambow, *Solid-liquid phase equilibria of U(VI) in NaCl solutions*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1998. **62**(2). p. 245-263.
53. Grenthe, I., et al., *Chemical thermodynamics of uranium - NEA OCDE -*. Wanner, H. and Forest, I. ed. Vol. 1. 1992. North-Holland.
54. Díaz Arocas, P., *Precipitation kinetics of U(VI) phases formed in high concentrated saline solutions*. *Journal of nuclear materials*, 1996. **238**. p. 96-103.
55. Moll, H., et al., *Solubility and speciation of  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in aqueous systems*. *Radiochimica acta*, 1996. **74**. p. 3-7.
56. Nguyen, S.N., et al., *Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite*. *Journal of chemical thermodynamics*, 1992. **24**. p. 359-376.
57. Casas, I., et al., *Dissolution studies of synthetic soddyite and uranophane*. 1997, SKB – Swedish Nuclear Fuel and Waste Management. Stockholm. p. 1-36.
58. Walch, P.F. and D.E. Ellis, *Effects of secondary ligands on the electronic structure of uranyl*. *The journal of chemical physics*, 1976. **65**(6). p. 2387-2392.
59. Tatsumi, K. and R. Hoffmann, *Bent cis  $d^0 \text{MoO}_2^{2+}$  vs. linear trans  $d^0 f^0 \text{UO}_2^{2+}$ : a significant role for nonvalence 6p orbitals in uranyl*. *Inorganic chemistry*, 1980. **19**(9). p. 2656-2658.
60. Boring, M. and J.H. Wood, *A note on SCF calculations of valence levels in heavy molecules*. *The journal of chemical physics*, 1979. **71**(1). p. 392-399.
61. Pyykkö, P. and L. Laaksonen, *Relativistically parameterized extended Hückel calculations. 8. Double-zeta parameters for actinoids Th, Pa, U, Np, Pu and Am and an application on uranyl*. *Journal of physical chemistry*, 1984. **88**(21). p. 4892-4895.
62. Wood, J.H., M. Boring, and S.B. Woodruff, *Relativistic electronic structure of  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{UO}_2^+$  and  $\text{UO}_2$* . *The journal of chemical physics*, 1981. **74**(9). p. 5225-5233.
63. Connick, R.E. and Z.Z. Hugus Jr., *The participation of f orbitals in bonding in uranium and the transuranium elements*. *Journal of the american and chemical society*, 1952. **74**. p. 6012-6015.
64. Meinrath, G., *Aquatic chemistry of uranium: a review focusing on aspects of environmental chemistry*. 1998, Technische universität-Bergakademie Freiberg. Freiberg. p. 1-100.
65. Denning, R.G., T.R. Snellgrove, and D.R. Woodwark, *The electronic structure of the uranyl ion. III. Theory*. *Molecular physics*, 1979. **37**. p. 1109-1143.
66. Veal, B.W., et al., *X-ray photoemission spectroscopy study of hexavalent uranium compounds*. *Physical review B*, 1975. **12**(12). p. 5651-5663.
67. Chisholm-Brause, C., et al., *Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1994. **58**(17). p. 3625-3631.
68. Moll, H., T. Reich, and Z. Szabó, *The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and  $^{17}\text{O}$ -NMR*. *Radiochimica acta*, 2000. **88**. p. 411-415.
69. Evans Jr., H.T., *Uranyl ion coordination*. *Science*, 1963. **141**. p. 154-156.
70. Meinrath, G., et al., *Stokes relationship in absorption and fluorescence spectra of U(VI) species*. *Radiochimica acta*, 1998. **82**. p. 115-120.

71. Reeder, R.J., et al., *Uranyl incorporation into calcite and aragonite . XAFS and luminescence studies*. Environmental science and technology, 2000. **34**. p. 638-644.
72. Allen, P.G., et al., *Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solutions. X-ray structure of  $[C(NH_2)_3]_6[(UO_2)_3(CO_3)_6] \cdot 6.5H_2O$* . Inorganic chemistry, 1995. **34**. p. 4797-4807.
73. Elzinga, E.J., et al., *Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface*. Geochimica et cosmochimica acta, 2004. **68**(11). p. 2437-2448.
74. Majumdar, D., et al., *Theoretical study of aqueous uranyl carbonate ( $UO_2CO_3$ ) and its hydrated complexes .  $UO_2CO_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 1-3$ )*. Chemical physics letters, 2003. **372**. p. 232-241.
75. Fuger, J., et al., *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: actinide aqueous complex ions*. 1992, Vienna (Austria). IAEA.
76. Fuger, J., *Thermodynamic properties of actinide aqueous species relevant to geochemical problems*. Radiochimica acta, 1992. **58/59**. p. 81-91.
77. Choppin, G.R. and M.J. N., *Hydrolysis of actinyl(VI) cations*. Radiochimica acta, 1991. **52/53**. p. 25-28.
78. Bruno, J. and M.C.A. Sandino, *The solubility of amorphous and crystalline schoepite in neutral to alkaline solutions*. Materials research society symposia proceedings, 1989. **127**.
79. Silva, R.J., *Mechanisms for the retardation of uranium(VI) migration*. Materials research society symposia proceedings, 1992. **257**. p. 323-330.
80. Silva, R.J., et al., *Chemical thermodynamics of americium*. 1995. North-Holland.
81. Guillaumont, R., et al., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. OECD Nuclear Energy Agency ed. Vol. 5. 2003. Elsevier B. V.
82. Moll, H., et al., *Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Journal of alloys and compounds, 1998. **271-273**. p. 765-768.
83. Jensen, M.P. and G.R. Choppin, *Complexation of uranyl(VI) by aqueous orthosilicic acid*. Radiochimica acta, 1998. **82**. p. 83-88.
84. Iler, R.K., *The chemistry of silica*. 1979, New York. John Wiley and Sons. p. 866.
85. Hrnccek, E. and K. Irlweck, *Formation of uranium(VI) complexes with monomeric and polymeric species of silicic acid*. Radiochimica acta, 1999. **87**. p. 29-35.
86. Herbelin, A. and J. Westall, *FITEQL - Version 3.1 - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data - Pre-processor with graphical output and quick BASIC version of FITEQL*. 1994. Corvallis, Oregon, USA.
87. Helgeson, H.C., *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. American journal of science, 1969. **267**. p. 724-804.
88. Helgeson, H.C., et al., *Summary and critique of the thermodynamics properties of rock-forming minerals*. American journal of science, 1978. **278A**. p. 1-229.
89. Naumov, C.B., B.N. Ryzhenko, and T.L. Khodakovsky, *Atlas de données thermodynamiques*. 1971. Moscou. p. 239.

90. Mignot, G., *Rétention de l'uranium(VI) sur le quartz et la kaolinite. Expériences et modélisation*, 2001, Université de Paris XI, Orsay, p. 220.
91. Stumm, W., *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in the natural systems*. Wiley-Interscience ed. 1992. John Wiley and Sons, Inc.
92. Fritz, B., *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*, Institut de géologie, 1981, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
93. Madé, B., *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions chimiques dans les interactions eaux-roches*, 1991, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
94. Sowder, A.G., S.B. Clark, and R.A. Fjeld, *The effect of silica and phosphate on the transformation of schoepite to bequerelite and other uranyl phases*. Radiochimica acta, 1996. **74**. p. 45-49.
95. Finch, R.J., et al., *Distinguishing among schoepite,  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$ , and related minerals by X-ray powder diffraction*. Powder diffraction, 1997. **12**(4). p. 230-238.
96. Finch, R.J. and F.C. Hawthorne, *Structural relations among schoepite, metaschoepite and "dehydrated schoepite"*. Canadian mineralogist, 1998. **36**. p. 831-845.
97. Moll, H., et al., *Synthesis and characterization of uranyl orthosilicate  $(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$* . Journal of nuclear materials, 1995. **227**. p. 40-49.
98. Allen, P.G., et al., *Determinations of uranium structures by EXAFS. schoepite and other U(VI) oxide precipitates*. Radiochimica acta, 1996. **75**. p. 47-53.
99. Thompson, H.A., G.E. Brown Jr., and G.A. Parks, *XAFS spectroscopic study of uranyl coordination in solids and aqueous solution*. American mineralogist, 1997. **82**. p. 483-496.
100. Weller, M.T., M.E. Light, and T. Gelbrich, *Structure of uranium(VI) oxide dihydrate,  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ; synthetic metaschoepite  $(UO_2)_4O(OH)_6 \cdot 5H_2O$* . Acta crystallographica. Section B, Structural science, 2000. **56**. p. 577-583.
101. Allen, G.C. and N.R. Holmes, *Surface characterisation of alfa-, beta-, gamma-, and delta- $UO_3$  using X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of chemical society. Dalton transactions, 1987. p. 3009-3015.
102. Teterin, Y.A., et al., *A study of synthetic and natural uranium oxides by X-ray photoelectron spectroscopy*. Physics and chemistry of minerals, 1981. **7**. p. 151-158.
103. Meinrath, G., et al., *Lifetime and fluorescence quantum yield of uranium(VI) species in hydrolyzed solutions*. Journal of alloys and compounds, 2000. **300-301**. p. 107-112.
104. Bouby, M., et al., *Are the changes in the lifetimes of the excited uranyl ion of chemical or physical nature?* Chemical physics, 1999. **240**. p. 353-370.
105. Geipel, G., et al., *Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica acta, 2000. **88**. p. 757-762.
106. Bonnissel-Gissinger, P., et al., *Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides. II. alpha- $FeOOH$  (goethite) and amorphous silica*. Journal of colloid and interface science, 1999. **215**. p. 312-322.
107. Osthols, E., *Thorium sorption on amorphous silica*. Geochimica et cosmochimica acta, 1994. **59**(7). p. 1235-1249.

108. Yates, D.E., et al., *Tritium exchange studies on metal oxide colloidal dispersions*. Australian journal of chemistry, 1977. **30**. p. 1655-1660.
109. Berger, G., et al., *Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: effect of the nature of surface complexes and reaction affinity*. Geochimica et cosmochimica acta, 1994. **58**(2). p. 541-551.
110. Yates, D.E. and T.W. Healy, *The structure of the silica/electrolyte interface*. Journal of colloid and interface science, 1976. **55**. p. 9-19.
111. Koretsky, C.M., D.A. Sverjensky, and N. Sahai, *A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy and dissolution kinetics*. American journal of science, 1998. **298**. p. 349-438.
112. Drot, R., et al., *Structural environment of uranium(VI) and europium(III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and optical spectroscopy studies*. Journal of colloid and interface science, 1998. **205**. p. 410-416.
113. Sowder, A.G., S.B. Clark, and R.A. Fjeld, *The transformation of uranyl oxide hydrates: the effect of dehydration on synthetic metaschoepite and its alteration to becquerelite*. Environmental science and technology, 1999. **33**(20). p. 3552-3557.
114. Leung, A.F., L. Hayashibara, and J. Spadaro, *Fluorescence properties of uranyl nitrates*. Journal of physics and chemistry of solids, 1999. **60**. p. 299-304.
115. Morris, D.E., et al., *Optical spectroscopic studies of the sorption of  $UO_2^{2+}$  species on a reference smectite*. Geochimica et cosmochimica acta, 1994. **58**(17). p. 3613-3623.
116. Kato, Y., et al., *A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica acta, 1994. **64**. p. 107-111.
117. Eliet, V., et al., *Characterization of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy*. Journal of the chemical society. Faraday transactions, 1995. **91**(15). p. 2275-2285.
118. Lopez, M. and D.J.S. Birch, *Characterisation of the dimer formed by hydrolysis of uranyl in aqueous solution and its role in the biexponential luminescence decay*. Chemical physics letters, 1997. **268**. p. 125-132.
119. Denning, R.G., *Electronic structure and bonding in actinyl ions*. Structure and bonding, 1992. **79**. p. 215-276.
120. Glinka, Y.D., M. Jaroniec, and V.M. Rozenbaum, *Adsorption energy evaluation from luminescence spectra of uranyl ions ( $UO_2^{2+}$ ) adsorbed on disperse silica surfaces*. Journal of colloid and interface science, 1997. **194**. p. 455-469.
121. Geipel, G., et al., *Laser and X-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena*. Journal of nuclear materials, 1997. **248**. p. 408-411.
122. Moulin, C., et al., *Uranium speciation in solution by time-resolved laser-induced fluorescence*. Analytical chemistry, 1995. **67**. p. 348-353.
123. Bernhard, G., et al., *Uranium speciation in waters of different mining areas*. Journal of alloys and compounds, 1998. **271-273**. p. 201-205.
124. Gimeno Serrano, M.J., L.F. Auqué Sanz, and D.K. Nordstrom, *REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium*. Chemical geology, 2000. **165**. p. 167-180.

125. Brown, J.G., R.L. Bassett, and P.D. Glynn, *Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek basin, Arizona*. Journal of hydrology, 1998. **209**. p. 225-250.
126. Glinka, Y.D. and T.B. Krak, *Luminescence spectra of uranyl ions adsorbed on disperse SiO<sub>2</sub> surfaces*. Physical review B, 1995. **52**(20). p. 14985-14995.
127. Glinka, Y.D., C.P. Jaroniec, and M. Jaroniec, *Studies of surface properties of disperse silica and alumina by luminescence measurements and nitrogen adsorption*. Journal of colloid and interface science, 1998. **201**. p. 210-219.
128. Chisholm-Brause, C., et al., *Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling*. Journal of colloid and interface science. 2004. **277**. p. 366-382.
129. Bargar, J.R., G.E. Brown Jr., and G.A. Parks, *Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces. I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminium oxides*. Geochimica et cosmochimica acta, 1997. **61**(13). p. 2617-2637.
130. Pireaux, J.J., et al., *Shake-up satellites in the x-ray photoelectron spectra of uranium oxides and fluorides. A band structure scheme for uranium dioxide, UO<sub>2</sub>*. Chemical physics, 1977. **22**(1). p. 113-120.
131. Wagner, C.D., et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
132. Barr, T.L., *Recent advances in X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides*. Journal of vacuum science and technology, 1991. **9**(3). p. 1793-1805.
133. Wagner, C.D., et al., *Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon-oxygen compounds*. Journal of vacuum science and technology, 1982. **21**(4). p. 933-944.
134. Briggs, D. and M.P. Seah, *Practical surface analysis*. Vol. 1. 1993. John Wiley & Sons.
135. Doniach, S. and M. Šunjić, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of physics C. solid states physics, 1970. **3**. p. 298-291.
136. Michalowicz, A., *"EXAFS pour le Mac": a new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh*. Journal de physique IV, 1997. **7-C2**. p. 235.
137. Ankudinov, A.L. and J.J. Rehr, *Theory of solid-state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude*. Physical review B, 2000. **62**(4). p. 2437-2445.
138. Demartin, F., C.M. Gramaccioli, and T. Pilati, *The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. II. Soddyite (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>). 2H<sub>2</sub>O*. Acta crystallographica, Section C, Crystal structure communications, 1992. **48**. p. 1-4.

## Liste des figures

- Figure 1 . Représentation de l'interface décrite par le modèle à double couche diffuse..... 22
- Figure 2 . Variation de la charge de surface d'un gel de silice mis au contact de solutions électrolyte  $\text{NaClO}_4$  de différentes concentrations (I), en fonction du pH (la charge de surface est mesurée par titrages potentiométriques) et comparaison avec les courbes modélisées obtenues en appliquant les données mentionnées dans [11]..... 24
- Figure 3 . Variation de la charge de surface d'un gel d'aluminium mis au contact d'une solution électrolyte  $\text{NaClO}_4$  de concentration (I), en fonction du pH (la charge de surface est mesurée par titrages potentiométriques) et comparaison avec la courbe modélisée obtenue en appliquant les données mentionnées dans [11]. ..... 25
- Figure 4 . Représentation schématique des différents types d'espèces susceptibles de se former à l'interface minéral/solution. .... 26
- Figure 5 . Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  (I) et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  (II) [70]..... 30
- Figure 6 . Représentation de la structure géométrique du complexe tri-carbonato uranyle  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  [71]. La charge globale -4 du complexe n'est pas indiquée sur la figure. .... 31
- Figure 7 . Distribution des espèces carbonatées en équilibre avec une atmosphère de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $\text{pCO}_2 = 10^{-2}$  atm) en fonction du pH. Le tracé épais représente la concentration totale en carbonates dissous ( $\text{C}_{\text{tot}}$ ) ; (Solution électrolyte . 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ ). ..... 34
- Figure 8 . Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour des concentrations totales en U(VI) ( $[\text{U}]_i$ ), de a) 1  $\mu\text{M}$ , b) 10  $\mu\text{M}$ , c) 50  $\mu\text{M}$  et d) 100  $\mu\text{M}$ . Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans Tableau 4. La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les espèces dont la proportion est inférieure à 5 % de l'uranium total ne sont pas représentées. .... 37
- Figure 9 . Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'équilibre avec une atmosphère de  $\text{N}_2(\text{g})$  additionnée de 0,9 % en volume de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . La concentration totale en U(VI) est de 50  $\mu\text{M}$ . Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le Tableau 4 et le Tableau 5. La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les espèces dont la proportion est inférieure à 5 % de l'uranium total ne sont pas représentées. .... 38
- Figure 10 . Courbe de solubilité du quartz calculée à partir d'une valeur du produit de solubilité du quartz ( $\log K$ ) de -3.99, à 298 K et à dilution infinie. .... 39
- Figure 11 . Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, ayant des teneurs en Si dissous correspondant à celles de l'équilibre avec

le quartz. La concentration totale en U(VI) des solutions ( $[U]_i$ ) est de a) 1  $\mu\text{M}$ , b) 10  $\mu\text{M}$ , c) 50  $\mu\text{M}$  et d) 100  $\mu\text{M}$ . La précipitation de minéraux uranyle n'est pas prise en compte. Les produits d'hydrolyse dont la proportion est inférieure à 5% ne sont pas représentés. 40

Figure 12 . Courbe de solubilité du quartz (trait) et concentrations expérimentales finales de Si dissous ( $[Si]_{\text{aq,F}}$ ) (triangle) dans les solutions issues des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz pour des temps de contact quartz/solution de (a) 7 jours et (b) 15 jours. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 1 \mu\text{M}$  ; solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(\text{g})$ ). ..... 41

Figure 13 . Comparaison des concentrations en Si simulées (trait) avec les concentrations finales en Si des solutions ( $[Si]_{\text{aq,F}}$ ) (triangle) issues des expériences de Mignot [89] sur la sorption de U(VI) sur le quartz pour des temps de contact quartz/solution uranyle de (a) 7 jours et (b) 15 jours. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 1 \mu\text{M}$  ; concentration en quartz  $= 25 \text{ g/l}$  ; solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(\text{g})$ ). ..... 43

Figure 14 . Distribution calculée des espèces aqueuses uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,1 M  $NaNO_3$ , maintenues à 298 K et à l'abri du  $CO_2$  atmosphérique, pour des concentrations totales en Si des solutions simulées et reportées sur la Figure 13 b (solutions au contact de 25 g/l de quartz pendant 15 jours). La concentration totale en U(VI) des solutions est de 1  $\mu\text{M}$ . Les constantes de formation des espèces aqueuses sont reportées dans le paragraphe II.4.3.a. La précipitation de phases minérales uranyle n'est pas prise en compte dans les calculs. .... 43

Figure 15 . Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse(a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de 100  $\mu\text{M}$ , à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(\text{g})$ ). ..... 46

Figure 16 . Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de 50  $\mu\text{M}$ , à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(\text{g})$ ). ..... 46

Figure 17 . Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse(a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des solutions de concentration initiale en U(VI) dissous de 10  $\mu\text{M}$ , à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ). (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(\text{g})$ ). ..... 47

Figure 18 . Courbes de solubilité de la schoepite cristallisée, de la métaschoepite, et de la schoepite amorphe, et concentrations expérimentales finales en U(VI) dissous ( $[U]_{\text{aq,f}}$ ) de solutions uranyle après 3 jours de vieillissement en l'absence de  $CO_2$  atmosphérique, pour différentes concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[U]_i$  : 10  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$  ou 100  $\mu\text{M}$ ). Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 4 et du

- Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$ ). ..... 48
- Figure 19 . Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ) (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) et en carbonates dissous de  $100 \mu\text{M}$  et  $10^{-3} \text{ M}$ , respectivement. (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$ ). 49
- Figure 20 . Pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse à différents pH et temps de vieillissement ( $t_v$ ) (a) par formation de précipités uranyle et (b) par formation additionnelle de colloïdes uranyle, pour des concentrations aqueuses initiales en U(VI) et en carbonates dissous de  $100 \mu\text{M}$  et  $10^{-2} \text{ M}$ , respectivement. (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$ ). 49
- Figure 21 . Courbes de solubilité de la schoepite cristallisée, de la métaschoepite, et de la schoepite amorphe dans une solution à l'équilibre avec une atmosphère de  $N_2(g)$  additionnée de  $CO_2(g)$  à 0,9 % en volume, et concentrations expérimentales finales en U(VI) dissous ( $[U]_{aq,f}$ ) de solutions uranyle après 3 jours de vieillissement pour une concentrations initiale en U(VI) dissous ( $[U]_i$  .  $100 \mu\text{M}$ ). Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 4, du Tableau 5 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales: solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)+CO_2(g)$  à 0,9 % vol.). ..... 50
- Figure 22 . (a) Diffractogramme du produit de référence de type « schoepitique » synthétisé, identifié comme un mélange de métaschoepite et de « schoepite déshydratée ». (b) Raies de diffraction de la métaschoepite synthétique indexée JCPDS 18-1436. La raie à  $26,6^\circ$  en (a) indique la présence de « schoepite déshydratée » [94]. ..... 52
- Figure 23 . Comparaison du diffractogramme expérimental de notre produit de référence et du diffractogramme calculé (raies) de la soddyite..... 52
- Figure 24 . Pic photoélectrique représentant le doublet U 4f de notre échantillon de « métaschoepite » de référence (rond noir) et son ajustement (trait rouge) grâce à une contribution unique (trait noir). ..... 54
- Figure 25 . Doublet U 4f de l'échantillon de soddyite (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) grâce à une composante unique (trait noir). Les pics satellites du doublet U 4f sont représentés en pointillé. .... 55
- Figure 26 . Pic photoélectrique représentant le doublet U 4f de l'échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge) grâce à une composante unique (trait noir). Les pics satellites du doublet U 4f sont représentés en pointillé. .... 55
- Figure 27 . Spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon de référence « métaschoepite ». ..... 57
- Figure 28 . Structure cristalline du quartz de forme  $\beta$ . Les ronds rouges représentent les atomes d'oxygène et les ronds bleus les atomes de silicium. .... 63

Figure 29 . Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse par sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille (fraction « quartz »), et par formation additionnelle de colloïdes de taille 0,2-2  $\mu\text{m}$  (fraction « quartz + colloïdes 0,2-2  $\mu\text{m}$ ) et de taille inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$  (fraction « quartz + colloïdes »), pour des systèmes quartz/solution à concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U_i]$ ) de (a) 10  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>10</sub>), (b) 50  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>50</sub>) et (c) 100  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>). Les systèmes sont équilibrés pendant 3 jours à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; T = 25°C ; R = 25 g/l ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)). ..... 72

Figure 30 . Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 100  $\mu\text{M}$ , vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; T = 25°C ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)). .. 72

Figure 31 . Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 50  $\mu\text{M}$ , vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; T = 25°C ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)). .. 73

Figure 32 . Pourcentages cumulés, en fonction du pH, de U(VI) extrait de la phase aqueuse pour des solutions à concentration aqueuse uranyle initiale de 10  $\mu\text{M}$ , vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant 3 jours, à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, par (a) sorption sur du quartz et/ou précipitation de particules uranyle de grande taille et (b) formation additionnelle de colloïdes (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; T = 25°C ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)). .. 73

Figure 33 . Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de CO<sub>2</sub> atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) dissous de solutions uranyle vieilles (triangles noirs) ou au contact de 25 g/l de quartz (triangles blancs) pendant trois jours à l'abri du CO<sub>2</sub> atmosphérique, pour des concentrations aqueuses uranyle initiales de (a) 100  $\mu\text{M}$ , (b) 50  $\mu\text{M}$  et (c) 10  $\mu\text{M}$ . Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; T = 25°C ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)). .. 75

Figure 34 . Influence du mode de séchage sur la forme et la position en énergie du doublet U4f d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz. (Conditions expérimentales :  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ; R = 25 g/l ; pH<sub>F</sub>  $\approx$  5,2 ; recouvrement en U(VI) sur quartz = 0,19 mg d'U/g de quartz). ..... 77

Figure 35 . Comparaison des pics photoélectriques (a) Si 2p et (b) O 1s des fractions « quartz altéré » (en noir) avec ceux d'un échantillon de quartz prétraité (en rouge). Les fractions « quartz altéré » sont issues d'expériences au cours desquelles des solutions de NaNO<sub>3</sub> à 0,1 M à pH 4,2 et 6,5 sont mises au contact du quartz pendant 2 jours et 5 jours. .... 78

Figure 36 . Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>10</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-5} \text{ M}$  ;  $6,4 \leq \text{pH}_F \leq 8,4$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). ..... 79

Figure 37 . Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>50</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5} \text{ M}$  ;  $5,0 \leq \text{pH}_F \leq 8,5$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). ..... 80

Figure 38 . Spectres expérimentaux (ronds noirs) et ajustements (trait rouge) des doublets U 4f correspondants aux échantillons de quartz issus des expériences de sorption de la série Q<sub>100</sub>. Les deux composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-4} \text{ M}$  ;  $5,5 \leq \text{pH}_F \leq 8,1$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). ..... 81

Figure 39 . Spectre expérimental du doublet U 4f de l'échantillon de référence Q<sub>1000</sub> issu de l'expérience de sorption de U(VI) sur le quartz à pH 2,6 (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge). Les deux composantes nécessaires pour ajuster le spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (composante nitrate d'uranyle). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 100 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). ..... 83

Figure 40 . Dessins de la structure de la métaschoepite  $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}.10H_2O$  d'après les données de diffraction X de Weller et al. [99]. (a) structure cristalline de la métaschoepite composées de couches de bipyramides à base pentagonale  $(UO_2)(O,OH)_5$  reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène ; (b) vue du dessus (selon l'axe axial O-U-O) d'une bipyramide à base pentagonale ; (c) vue de côté (selon une des cinq liaisons U-O équatoriale) d'une bipyramide à base pentagonale. .... 86

Figure 41 . Spectres d'émission de fluorescence de (a) l'échantillon de référence « métaschoepite » et de (b) l'échantillon de quartz de « référence » Q<sub>1000</sub>. ..... 92

Figure 42 . Comparaison des spectres d'émission de fluorescence des fractions « quartz » en fonction du pH, pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) de (a) 100  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>), (b) 50  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>50</sub>) et (c) 10  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>10</sub>). (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). ..... 94

Figure 43 . Comparaison des spectres d'émission des fractions « quartz » en fonction de la concentration aqueuse initiale de U(VI), pour des pH de (a) 5-5,5 ; (b) 6,5 ; (c) 7,1-7,5 et (d) 8-8,5. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 100 \mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>), 50  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>50</sub>) et

10  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>10</sub>) ; solution électrolyte .  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ;  
atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)) ..... 96

Figure 44 . Distribution des trois temps de vie  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  nécessaires à l'ajustement des déclin  
temporels de fluorescence des fractions « quartz » issues des expériences de sorption  
réalisées à des concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U_i]$ ) de 100  $\mu\text{M}$  (triangles), 50  
 $\mu\text{M}$  (ronds) et 10  $\mu\text{M}$  (carrés), en fonction du pH. (Conditions expérimentales : solution  
électrolyte .  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)).  
..... 97

Figure 45 . Spectre EXAFS expérimental de l'échantillon de référence Q<sub>1000</sub> comparé au  
spectre théorique..... 104

Figure 46 . Comparaison du diffractogramme du produit d'altération d'une  $\gamma$ -alumine  
synthétique avec celui de la bayerite identifiée n° JCPDS 20-0011 (en bleu) et de la  
gibbsite identifiée n° JCPDS 33-0018 (en rouge). ..... 111

Figure 47 . Courbes de solubilité de la bayerite (et gibbsite) et d'un hydroxyde d'aluminium  
« amorphe », et concentrations expérimentales finales en Al dissous ( $[\text{Al}]_{\text{aq,tot}}$ ) dans les  
solutions uranyle après 3 jours de vieillissement en l'absence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique,  
pour deux concentrations initiales en U(VI) dissous ( $[U]_i$  : 50  $\mu\text{M}$  ou 100  $\mu\text{M}$ ). Les  
courbes de solubilité sont calculées à partir des données du Tableau 26 et du Tableau 27  
(Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  
atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g)). ..... 111

Figure 48 . Comparaison du diffractogramme d'une fraction « hydroxyde d'aluminium » avec  
celui de la bayerite identifiée n° JCPDS 20-0011 (en bleu) et de la gibbsite identifiée n°  
JCPDS 33-0018 (en rouge). (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 50 \mu\text{M}$  ;  $\text{pH} = 6,4$  ;  $R = 50$   
 $\text{g/l}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2$  (g))..... 112

Figure 49 . Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de  $\text{CO}_2$   
atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) dissous de solutions uranyle vieilles  
(triangles noirs) ou au contact de 10 g/l (triangles bleus) et 1 g/l d'hydroxyde  
d'aluminium (triangles rouges) pendant trois jours à l'abri du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, pour  
des solutions uranyle initiales de 100  $\mu\text{M}$ . Les courbes de solubilité sont calculées à partir  
des données thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions  
expérimentales :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2$  (g))..... 113

Figure 50 . Courbes de solubilité des minéraux de type schoepitique, en l'absence de  $\text{CO}_2$   
atmosphérique, et concentrations finales de U(VI) de solutions uranyle centrifugées  
(fractions « hydroxyde d'aluminium », carrés noirs) et ultracentrifugées (fractions  
« hydroxyde d'aluminium + colloïdes », carrés blancs) au contact de différentes  
concentrations en hydroxyde d'aluminium (1 g/l à 100 g/l), pendant trois jours à l'abri du  
 $\text{CO}_2$  atmosphérique, et pour différentes concentrations aqueuses uranyle initiales de 1  $\mu\text{M}$ ,  
10  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$  et 100  $\mu\text{M}$ . Les courbes de solubilité sont calculées à partir des données  
thermodynamiques du Tableau 4 et du Tableau 6 (Conditions expérimentales : solution  
électrolyte .  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g))..... 114

- Figure 51 . Teneurs en aluminium colloïdal des systèmes hydroxyde d'aluminium/solution étudiés, pour différentes valeurs de pH et concentrations en hydroxyde d'aluminium de 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l et 50 g/l. .... 115
- Figure 52 . Concentrations finales en U(VI) des fractions «hydroxyde d'aluminium» en fonction de la concentration aqueuse initiale en U(VI) ( $[U]_i$ ) et du pH, pour différentes concentrations en hydroxyde d'aluminium du système. (Conditions expérimentales : solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ).116
- Figure 53 . Effets du pH et de la concentration initiale de U(VI) en solution sur le pourcentage de U(VI) extrait de la phase aqueuse et incorporé dans la fraction «hydroxyde d'aluminium». (Conditions expérimentales . solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ ). .... 117
- Figure 54 . Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de nos deux échantillons de référence « interne »  $A_{1000}$  et  $A_{50}$ . Les conditions expérimentales pour ces échantillons sont décrites dans le Tableau 28. .... 118
- Figure 55 . Comparaison du spectre expérimental filtré de l'échantillon  $A_{1000}$  et son ajustement. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 1 \text{ mM}$  ;  $R = 2 \text{ g/l}$  ;  $\text{pH} = 3,1$  ; solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ )..... 120
- Figure 56 . Comparaison du spectre expérimental filtré de l'échantillon  $A_{50}$  et son ajustement. (Conditions expérimentales :  $[U]_i = 50 \text{ }\mu\text{M}$  ;  $R = 2 \text{ g/l}$  ;  $\text{pH} = 6,2$  ; solution électrolyte .  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ )..... 121
- Figure 57 . Spectre expérimental du doublet U 4f de l'échantillon de référence  $A_{50}$ , issu de l'expérience de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium à pH 6,2 (ronds noirs) et son ajustement (trait rouge). La composante nécessaire pour ajuster le spectre expérimental est représentée en bleu (« composante I »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5} \text{ M}$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $R = 2 \text{ g/l}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$  ; atmosphère contrôlée en  $N_2 \text{ (g)}$ )..... 122
- Figure 58 . Comparaison de l'allure des spectres d'émission de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » issues des expériences de sorption de U(VI) sur l'hydroxyde d'aluminium réalisées à (a) pH acides et (b) pH proches de la neutralité (6-6,5). Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 33. .... 124
- Figure 59 . Valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » en fonction de la concentration surfacique de U(VI), pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) en solution de  $10 \text{ }\mu\text{M}$  à  $100 \text{ }\mu\text{M}$ , et pour des pH  $\leq 4,4$ . Les temps de vie des espèces uranyle présentes dans nos échantillons  $A_{1000}$  et « métaschoepite » de référence sont aussi représentés. Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 33. .... 126
- Figure 60 . Valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » en fonction de la concentration surfacique de U(VI), pour des concentrations uranyle initiales de U(VI) en solution de  $1 \text{ }\mu\text{M}$  à  $10 \text{ }\mu\text{M}$ , et pour des pH compris entre 4,5 et 6,9. Les temps de vie des espèces uranyle présentes dans nos

- échantillons A<sub>1000</sub> et « métaschoepite » de référence sont aussi représentés. Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 33. .... 126
- Figure 61 . Valeurs des temps de vie des espèces uranyle présentes dans les fractions « hydroxyde d'aluminium » en fonction de la concentration surfacique de U(VI), pour une concentration uranyle initiale de U(VI) en solution de 50  $\mu$ M, et pour des pH compris entre 4,5 et 6,9. Les temps de vie des espèces uranyle présentes dans nos échantillons A<sub>1000</sub> et « métaschoepite » de référence sont aussi représentés. Les conditions expérimentales sont mentionnées dans le Tableau 33. .... 127
- Figure 62 . Spectre expérimental (ronds noirs) et ajustement (trait rouge) du doublet U 4f correspondant à l'échantillon d'hydroxyde d'aluminium issu d'une expérience de sorption de la série A50-R5 (Tableau 33). Les deux composantes nécessaires pour ajuster le spectre expérimental sont représentées en vert (« composante II ») et en bleu (« composante I » i.e. composante « métaschoepite »). (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5}$  M ; pH = 6,4 ;  $[NaNO_3] = 0,1$  M ; R = 5 g/l ;  $t_{\text{contact}} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)). .... 129
- Figure 63 . Profil de température suivi lors de la synthèse de la soddyite. .... 165
- Figure 64 . Schéma de principe de la photoémission ..... 167
- Figure 65 . Spectre global d'un échantillon de silicate d'uranyle ..... 168
- Figure 66 . Doublet U4f issu de l'analyse d'un échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté ..... 172
- Figure 67 . Satellites de shake-up des pics photoélectriques U 4f<sub>5/2</sub> et U 4f<sub>7/2</sub> d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz. .... 173
- Figure 68 . Pics photoélectriques associés aux électrons (a) 2p du silicium et (b) 1s de l'oxygène émis des fractions « quartz » de la série Q<sub>100</sub>. Les électrons 2p du silicium du quartz ont servi de référence pour calibrer l'échelle des énergies ( $E_{\text{liaison Si 2p}} = 103,5$  eV) [130-133]. .... 174
- Figure 69 . Spectre expérimental (représenté par des ronds noirs) et ajustement (représenté par un trait noir) du singulet Si 2p d'un échantillon du quartz issu d'une expérience de sorption de la série Q<sub>50</sub>. (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5}$  M ; pH<sub>F</sub> = 5,4 ;  $[NaNO_3] = 0,1$  M ; R = 25 g / L ;  $t_{\text{contact}} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)). .. 175
- Figure 70 . Spectre d'absorption X au seuil L<sub>III</sub> de l'uranium (d'énergie notée E<sub>0</sub> et égale à 17166 eV). .... 179
- Figure 71 . Schéma de la ligne de faisceau FAME (ESRF) ..... 182
- Figure 72 . Etapes de l'extraction du signal EXAFS. a) spectre d'absorption X, b) oscillations EXAFS extraites ; c) transformée de Fourier, d) filtre de la contribution étudiée. .... 184
- Figure 73 . (a) Spectres EXAFS et (b) transformées de Fourier enregistrés pour de la fraction « quartz » Q<sub>1000</sub> et pour les fractions « hydroxyde d'aluminium » A<sub>1000</sub>, A<sub>50</sub> et A50-R5

---

enregistrées lors de cette étude. Les spectres ont été décalés en ordonnée pour plus de clarté. .... 186

Figure 74 . (a) Spectres EXAFS et (b) transformées de Fourier enregistrés pour les minéraux uranyle de référence utilisés dans cette étude. Les spectres ont été décalés en ordonnée pour plus de clarté..... 186



## Liste des tableaux

Tableau 1 . Espèces uranyle de surface supposées lors de la modélisation de données macroscopiques de sorption de U(VI) sur différents sorbants. ....	13
Tableau 2 . Caractérisation par différentes techniques analytiques de surface des complexes et/ou précipités uranyle formés à la surface de différents sorbants. ....	14
Tableau 3 . Réactions de formation des espèces uranyle hydrolysées et valeurs des constantes de formation ( $\log^* \beta_{q,m}^0$ ) à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K) sélectionnées par Grenthe et al. [53] et Fuger et al. [75]. ....	33
Tableau 4 . Valeurs des constantes de formation ( $\log^* \beta_{q,m}^0$ ) des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle, à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K), utilisées dans notre étude. ....	33
Tableau 5 . Valeurs des constantes de formation ( $\log \beta_{q,m}^0$ ) des espèces carbonatées de l'ion uranyle, à l'état standard (force ionique nulle, température : 298 K), utilisées dans notre étude. ....	35
Tableau 6 . Valeurs des produits de solubilité ( $\log K^0$ ), à 298 K et dilution infinie, de minéraux « schoepitiques » reportées dans la littérature, pour l'équilibre suivant . $UO_3 \cdot 2H_2O(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons UO_2^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$ .....	48
Tableau 7 . Description structurale obtenue par EXAFS de minéraux uranyle. Les paramètres structuraux N , R et $\langle R \rangle$ représentent le nombre de d'atome coordonnés à l'atome central d'uranium, la longueur de la liaison ( $U-O_{ax}$ ou $U-O_{eq}$ ou $U-U$ ) et la moyenne pondérée des liaisons équatoriales $U-O_{eq}$ , respectivement. Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å. ....	53
Tableau 8 . Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ de l'uranium pour nos échantillons de référence . la métaschoepite, la soddyite et le nitrate d'uranyle. L'échelle des énergies est calibrée en positionnant le singulet Si 2p à 103,5 eV. ....	56
Tableau 9 . Comparaison des valeurs des positions des maxima de fluorescence (exprimées en nm) observés sur les spectres d'émission de l'échantillon de référence métaschoepite avec celles de l'ion uranyle en solution, de certains produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et d'un complexe silicaté de l'ion uranyle reportées dans la littérature. ....	57
Tableau 10 . Composition chimique (en pourcentage de poids d'oxydes) du quartz utilisé. Les pourcentages sont donnés pour le quartz séché à 110°C. Les termes « Perte 110 » et « Perte 1000 » correspondent à la perte au feu de l'échantillon à 110°C et 1000°C, respectivement. ....	64
Tableau 11 . Teneurs en éléments trace du quartz utilisé. Les concentrations sont données en ppm pour le quartz séché à 110°C. ....	64

- Tableau 12 . Caractéristiques surfaciques du quartz mis au contact d'une solution aqueuse de  $NaNO_3$  à 0,1 M pendant 2 et 15 jours (Conditions expérimentales :  $pH \approx 6,45$  ;  $R = 25$  g/l ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$  ). Les données sont celles de Mignot [89]. ..... 66
- Tableau 13 . Liste des expériences réalisées dans le système U(VI)/quartz/solution, à différentes concentrations initiales en U(VI) ( $[U_i]$ ), pH finaux ( $pH_F$ ) des solutions, et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse du quartz (fraction « quartz ») après expérience (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[NaNO_3] = 0,1$  M ; concentration en quartz ( $R$ ) = 25 g/l ;  $t_{\text{pré-équilibre}} = 2$  jours ;  $t_{\text{contact}} = 3$  jours)..... 69
- Tableau 14 . Concentrations en uranium des « fractions quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ , analysées par XPS. Les concentrations sont données en  $\mu\text{mol/g}$  quartz, (et en  $\mu\text{mol/m}^2$  de quartz dans l'hypothèse que l'uranium est « sorbé » à la surface du quartz). La valeur du pH final ( $pH_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée..... 70
- Tableau 15 . Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium pour l'échantillon de métaschoepite de référence (composante « métaschoepite ») et pour les deux composantes (« composante I » et « composante II ») nécessaires pour ajuster les doublets U 4f des échantillons issus des expériences de sorption des séries  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ . (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 10^{-4}$  M (série  $Q_{100}$ ) ;  $5.10^{-5}$  M (série  $Q_{50}$ ) et  $10^{-5}$  M (série  $Q_{10}$ ) ;  $[NaNO_3] = 0,1$  M ;  $R = 25$  g/l ;  $t_{\text{contact}} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2(g)$ ). ..... 82
- Tableau 16 . Proportions relatives des ions uranyle de type « composante I » et « composante II » (exprimée en % d'ions uranyle) présents dans les fractions « quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ . La valeur du pH final ( $pH_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée. .... 84
- Tableau 17 . Concentrations des ions uranyle de type « composante I » et « composante II » (en  $\mu\text{mol/l}$  et en  $\mu\text{mol/g}$  de quartz) présents dans les fractions « quartz » issues des séries d'expériences  $Q_{100}$ ,  $Q_{50}$  et  $Q_{10}$ . La valeur du pH final ( $pH_F$ ) pour chacune des expériences est aussi mentionnée. .... 85
- Tableau 18 . Description structurale établie par EXAFS des complexes uranyle en solution, des minéraux uranyle (oxyde hydraté d'uranyle et nitrate d'uranyle) et des complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les paramètres structuraux  $N$ ,  $R$  et  $\langle R \rangle$  représentent le nombre de d'atome coordonnés à l'atome central d'uranium, la longueur de la liaison ( $U-O_{eq}$  ou  $U-U$ ) et la moyenne pondérée des liaisons équatoriales  $U-O_{eq}$ , respectivement. Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å. La concentration initiale de U(VI) en solution est notée  $[U]_i$  et le pH final est noté  $pH_F$ . .... 88
- Tableau 19 . Valeurs des positions des maxima de fluorescence (en nm) des échantillons de « métaschoepite » et de quartz de référence  $Q_{1000}$ . .... 92
- Tableau 20 . Valeurs des temps de vie ( $\tau_i$  en  $\mu\text{s}$ ) des ions uranyle dans l'échantillon de quartz de « référence »  $Q_{1000}$  comparées à celles des ions uranyles présents dans l'échantillon « métaschoepite » de référence. Les erreurs associées aux temps de vie sont données entre parenthèses..... 93

- Tableau 21 . Valeurs des temps de vie des ions uranyle ( $\tau_i$  en  $\mu\text{s}$ ) présents dans nos fractions « quartz » issues des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz pour des concentrations aqueuses uranyle initiales ( $[U_i]$ ) de (a) 100  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>100</sub>), (b) 50  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>50</sub>) et (c) 10  $\mu\text{M}$  (série Q<sub>10</sub>). Les erreurs sur les temps de vie sont données entre parenthèses. (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $R = 25 \text{ g/l}$  ; atmosphère contrôlée en  $\text{N}_2$  (g))..... 98
- Tableau 22 . Comparaison des valeurs des positions des maxima de fluorescence (exprimées en nm) observés sur les spectres d'émission des fractions « quartz » issues de nos séries d'expériences Q<sub>10</sub>, Q<sub>50</sub>, Q<sub>100</sub> avec celles de l'ion uranyle en solution, de certains produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et d'un complexe silicaté de l'ion uranyle reportées dans la littérature..... 101
- Tableau 23 . Valeurs des temps de vie (exprimés en  $\mu\text{s}$ ) de l'ion uranyle, des produits d'hydrolyse et des complexes silicatés de l'ion uranyle présents en solution..... 102
- Tableau 24 . Données spectrales établies par SLRT sur les complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les valeurs des temps de vie de l'état excité ( $\tau$  en  $\mu\text{s}$ ) et de la longueur d'onde de la transition électronique entre les niveaux vibrationnels fondamentaux ( $\nu = 0$ ) du premier état excité et de l'état fondamental ( $\lambda_{0-0}$  en nm) des espèces uranyle de surface sont mentionnées. La concentration initiale de U(VI) en solution est notée  $[U]_i$  et le pH final est noté  $\text{pH}_F$ . ..... 103
- Tableau 25 . Paramètres structuraux de l'échantillon de référence Q<sub>1000</sub> déduit de l'affinement du spectre EXAFS présenté sur la Figure 72. N, R et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement. .... 104
- Tableau 26 . Valeurs des constantes de dissociation ( $\log K$ ) des espèces aqueuses, à l'état standard (force ionique nulle, température . 298 K), utilisées dans notre étude. .... 112
- Tableau 27 . Valeurs des produits de solubilité ( $\log K^0$ ), à 298 K et dilution infinie, de la bayerite et de l'hydroxyde d'aluminium « amorphe » reportées dans la littérature. .... 112
- Tableau 28 . Conditions expérimentales des expériences dont sont issus nos échantillons de référence « interne » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>, et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de l'hydroxyde d'aluminium (fraction « hydroxyde d'aluminium ») après expérience (Conditions expérimentales : solution électrolyte :  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$  ; concentration en quartz (R) = 2 g/l ;  $t_{\text{pré-équilibre}} = 2 \text{ jours}$  ;  $t_{\text{contact}} = 3 \text{ jours}$ ). ..... 118
- Tableau 29 . Valeurs des positions des maxima de fluorescence des échantillons de référence « interne » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub> comparées à celles des espèces uranyle aqueuses et des échantillons de « métaschoepite » et de quartz de « référence » Q<sub>1000</sub>..... 119
- Tableau 30 . Valeurs des temps de vie (exprimés en  $\mu\text{s}$ ) des espèces uranyle fluorescentes formées à la surface des fractions « hydroxyde d'aluminium » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 28..... 120
- Tableau 31 . Paramètres structuraux de l'échantillon A<sub>1000</sub> déduits de l'affinement du spectre EXAFS filtré entre 0,7 et 4 Å. N, R et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la

distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement.  
 ..... 121

Tableau 32 . Paramètres structuraux de l'échantillon A<sub>50</sub> déduits de l'affinement du spectre EXAFS filtré entre 0,7 et 4 Å. N, R et  $\sigma^2$  représentent le nombre de coordination, la distance (exprimée en Å) et le facteur de Debye-Waller (exprimé en Å<sup>2</sup>), respectivement.  
 ..... 122

Tableau 33 . Liste des expériences réalisées dans le système U(VI)/hydroxyde d'aluminium/solution, à différentes concentrations aqueuses initiales en U(VI) ([U]<sub>i</sub>), pH finaux (pH<sub>F</sub>) et concentrations en hydroxyde d'aluminium (R) en l'absence de carbonates (sous atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g)), et techniques spectroscopiques utilisées pour l'analyse de l'hydroxyde d'aluminium (fraction « hydroxyde d'aluminium ») après sorption. (Conditions expérimentales : [NaNO<sub>3</sub>] = 0,1 M ; T = 298 K ; atmosphère contrôlée de N<sub>2</sub> (g)).  
 ..... 123

Tableau 34 . Valeurs des positions des maxima de fluorescence des fractions « hydroxyde d'aluminium » échantillons de référence « interne » A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub> comparées à celles des espèces uranyle aqueuses et des échantillons de référence . « métaschoepite », quartz de « référence » (Q<sub>1000</sub>), hydroxyde d'aluminium de référence (A<sub>1000</sub> et A<sub>50</sub>).  
 ..... 125

Tableau 35 . Valeurs des énergies de liaison (exprimées en eV) des électrons 4f<sub>5/2</sub> et 4f<sub>7/2</sub> de l'uranium pour les deux composantes (« composante I » et « composante II ») nécessaires pour ajuster le doublet U 4f de l'échantillon issu de la série A50-R5 (Conditions expérimentales : [U]<sub>i</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M ; pH = 6,4 ; [NaNO<sub>3</sub>] = 0,1 M ; R = 5 g/l ; t<sub>contact</sub> = 3 jours ; atmosphère contrôlée en N<sub>2</sub> (g)).  
 ..... 130

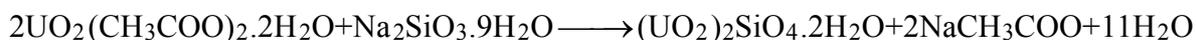
Tableau 36 . Données spectrales établies par SLRT sur les complexes uranyle identifiés à la surface de différents minéraux. Les valeurs des temps de vie de l'état excité ( $\tau$  en  $\mu$ s) et de la longueur d'onde de la transition électronique entre les niveaux vibrationnels fondamentaux ( $\nu = 0$ ) du premier état excité et de l'état fondamental ( $\lambda_{0-0}$  en nm) des espèces uranyle de surface sont mentionnées. La concentration initiale de U(VI) en solution est notée [U]<sub>i</sub> et le pH final est noté pH<sub>F</sub>.  
 ..... 134

## **Annexes**

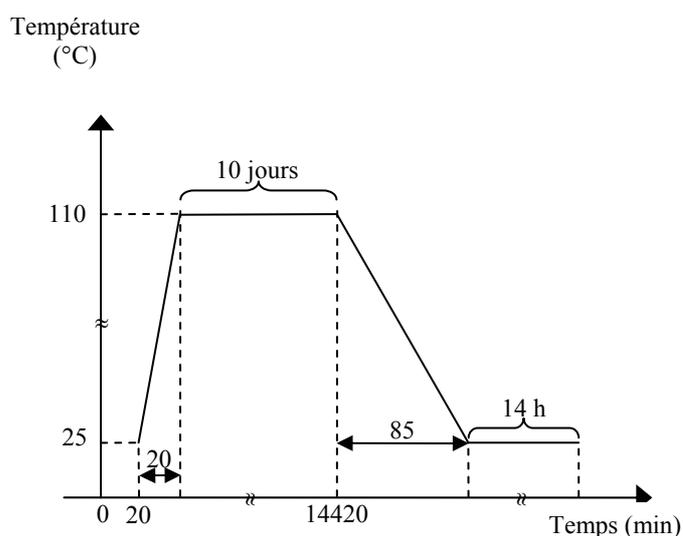


## Annexe A. Synthèse de la soddyite

L'orthosilicate d'uranyle ou soddyite de formule brute  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé en suivant la méthode de Moll et al., 1995 [97]. Cette méthode qui propose une voie de synthèse novatrice, est décrite par l'équation bilan suivante :



◆ des solutions aqueuses d'acétate d'uranyle dihydraté à 0,1 M ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureté de qualité analytique, fournisseur : Sigma Aldrich Chimie) et de métasilicate de sodium nonahydraté ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , pureté de qualité analytique, fournisseur : Acros Organics) sont mélangées en quantités stoechiométriques dans un flacon en polyéthylène, avant d'être transférées dans une bombe en téflon. Après avoir reposée trois jours à température ambiante, la solution est placée dans une enceinte thermostatée de marque Vötsch (modèle VT 4004) programmée pour suivre le profil de température décrit ci-dessous :



Tout d'abord, l'augmentation de la température au sein de l'enceinte thermostatée est contrôlée de manière à passer le plus rapidement possible de 25°C à 110°C (temps nécessaire  $\approx$  20 min.), puis la température est maintenue à 110°C pendant 10 jours, avant de décroître lentement de 1°C/min. jusqu'à 25°C. La croissance cristalline est contrôlée par la vitesse de refroidissement de la solution.

La solution est alors maintenue à cette température pendant 14 heures afin de permettre à la bombe en téflon de refroidir.

Figure 63 . Profil de température suivi lors de la synthèse de la soddyite.

- ◆ Le précipité jaune formé se présente sous la forme de fines plaquettes. Il est séparé de la solution par filtration. Pour ce faire, on utilise une unité de filtration de marque Nalgène sur laquelle est adaptée un filtre Millipore en ester de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ .
- ◆ Après filtration, le précipité est lavé par 6 passages successifs de 200 ml d'eau ultrapure bouillante afin d'éliminer les réactifs en excès, collecté dans une petite coupelle en verre, puis séché à 110°C pendant 24 heures.



## Annexe B. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

### • Présentation

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est un outil performant pour caractériser la surface de tout matériau solide sur une profondeur de 10 nm. Cette technique a été développée dans le milieu des années 1960 par l'équipe du Professeur K. M. G. Siegbahn. Ces travaux de recherches sur l'XPS ont été récompensés par le Prix Nobel de Physique en 1981.

Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (aspect qualitatif). Les données expérimentales obtenues permettent :

- ◆ d'identifier tous les éléments de surface (excepté H et He) et de déterminer la composition chimique de la surface, c'est-à-dire la concentration atomique de chacun des éléments ;

- ◆ de déterminer la nature des liaisons, l'environnement de coordination et/ou le degré d'oxydation des éléments de surface.

### • Qu'est ce que l'effet photoélectrique ?

Un échantillon placé dans un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr est irradié avec des photons monochromatiques d'énergie suffisante ( $1 \text{ keV} \leq h\nu \leq 2 \text{ keV}$  avec  $h$  la constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ) et  $\nu$  la fréquence de la radiation en Hz) pour arracher des électrons de cœur de la matière par effet photoélectrique. Tout électron ayant une énergie de liaison inférieure à l'énergie des photons X incidents est susceptible d'être éjecté : il échappe à l'attraction du noyau, puis se libère de la matière et passe dans le vide grâce à l'énergie cinétique acquise. La Figure 64 schématise les étapes mises en jeu lors du processus de photoémission.

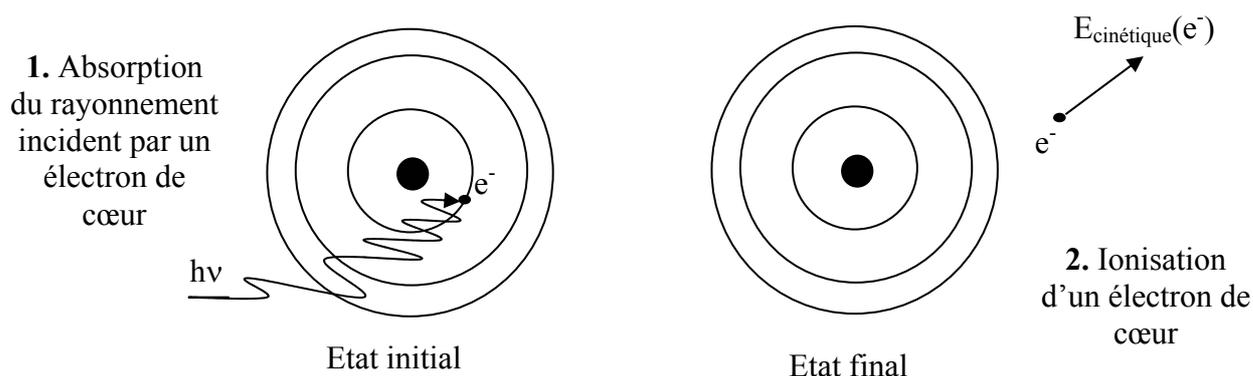


Figure 64 . Schéma de principe de la photoémission

C'est la distribution des énergies cinétiques des photoélectrons émis par un rayonnement monochromatique qui est mesurée par XPS. La loi de conservation d'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} \quad \text{Equation 16}$$

avec :  $h\nu$  est l'énergie incidente du faisceau de rayons X

$E_{\text{cinétique}}$  est l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon

$E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome

Connaissant l'énergie incidente du faisceau de rayons X et l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon, on en déduit grâce à l'équation 13 l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, qui est une constante physico-chimique de l'élément.

Voici un exemple de spectre global obtenu pour un échantillon de silicate d'uranyle (soddyite) soumis à un rayonnement X incident d'énergie 1486,6 eV.

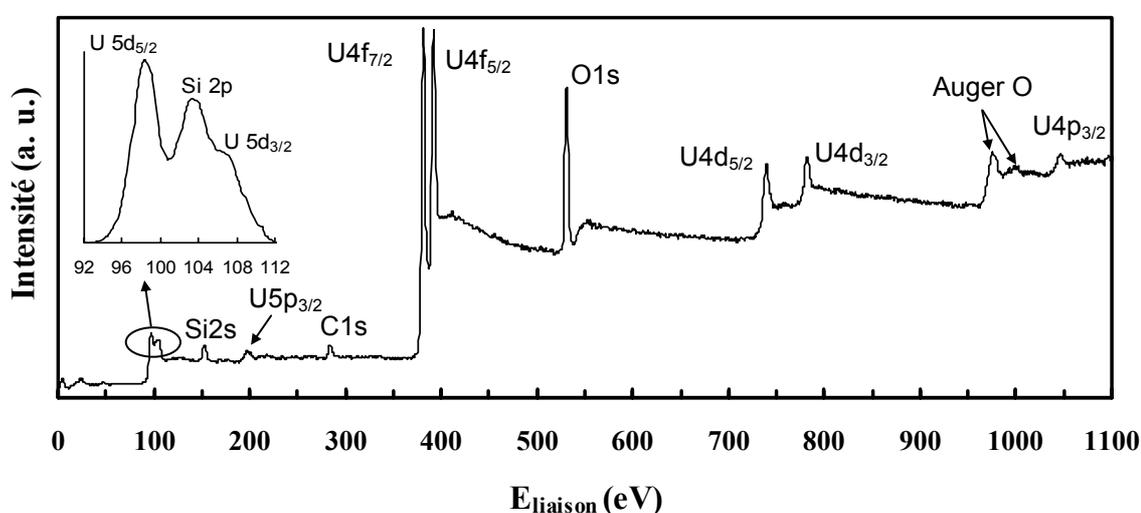


Figure 65 . Spectre global d'un échantillon de silicate d'uranyle

Le spectre obtenu est un spectre de raies basé sur un fond continu. Les électrons éjectés, qui subissent des interactions inélastiques avant d'atteindre la surface du matériau perdent une partie de leur énergie cinétique. Ce sont ces électrons « freinés » qui contribuent à former le bruit de fond du spectre XPS. En revanche, les électrons qui parviennent à sortir de la matière sans aucune interaction inélastique forment les pics photoélectriques, ces électrons conservent leurs énergies cinétiques, i.e. « l'empreinte » de l'environnement chimique de l'atome dont ils proviennent. Les énergies de liaison auxquelles apparaissent les principaux pics photoélectriques se situent à 382,45 eV ; 393,25 eV ; 532,30 eV et correspondent aux électrons émis des orbitales 4f (niveau 7/2) ; 4f (niveau 5/2) ; O 1s, respectivement. Un autre type d'électrons appelé électron Auger peut être mesuré par XPS et peut apparaître sous la forme de pics Auger sur le spectre global. Ainsi, les électrons Auger de l'oxygène émis se caractérisent par la formation de deux pics situés aux énergies de liaison suivantes . 977 eV et 999 eV (Figure 65).

## • Présentation de l'appareillage XPS

Le spectromètre XPS utilisé dans cette étude est le modèle HA 150 (Analyseur Hémisphérique avec un rayon moyen de 150 mm) de la marque VSW. Les différentes parties qui composent la machine XPS, sont décrites dans les paragraphes i à v qui suivent.

### i. La source X

Elle est constituée d'un filament de cuivre (la cathode), qui émet des électrons par effet thermoélectrique. Les électrons émis sont ensuite accélérés par un champ électrique ( $\Delta V_{\text{anode-cathode}} = 13 \text{ keV}$ ) en direction de la surface d'aluminium qui recouvre le filament (l'anode), puis freinés brutalement lorsqu'ils interagissent avec la cible en aluminium. Un électron incident expulse un électron de la cible créant ainsi un trou dans une couche. L'atome d'aluminium qui se trouve alors dans un état excité tend à retourner à son état fondamental (de moindre énergie) par réarrangement électronique : un électron périphérique par rapport à celui qui vient d'être éjecté comble le trou et cède son excès d'énergie sous forme d'un photon. L'énergie des photons émis, qui est égale à la différence des énergies des niveaux concernés, se situe dans la gamme des Rayons X. Le spectre de photons X émis est ainsi un spectre de raies, caractéristiques des atomes d'aluminium de la cible. Les raies X mises en jeu et leurs énergies respectives sont : la raie  $K_{\alpha 1}$  (1486,60 eV), la raie  $K_{\alpha 2}$  (1486,27 eV) et la raie  $K_{\beta 1}$  (1557,45 eV).

### ii. Le monochromateur

Son rôle est de sélectionner, parmi les raies X de l'aluminium, celle qui servira de rayonnement incident lors de nos mesures, à savoir la raie  $K_{\alpha}$  d'énergie 1486,6 eV. Son principe de fonctionnement repose sur la réflexion sélective d'un faisceau de rayons X par un cristal de quartz par application de la loi de Bragg, qui s'écrit :

$$2d \times \sin\theta = n\lambda \quad \text{Equation 17}$$

avec :

d la distance inter-réticulaire du cristal analyseur

$\lambda$  la longueur d'onde

$\theta$  l'angle du faisceau incident avec la surface du cristal

n l'ordre de réflexion

### iii. La chambre d'analyse

Un vide de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr est maintenu au sein de cette chambre, qui est destinée à accueillir l'échantillon à analyser. Le matériau y est ionisé sous l'action du rayonnement monochromatique X incident, les photoélectrons émis sont alors dirigés vers l'entrée de l'analyseur par l'intermédiaire des lentilles électroniques. Notre spectromètre est aussi équipé d'un canon à électrons appelé aussi Flood Gun, afin de pouvoir analyser les surfaces isolantes. En effet, dans le cas de matériaux isolants tels que le quartz, l'échantillon est comparable à un générateur, i.e. lorsqu'il émet des électrons, ceux-ci doivent être compensés afin d'éviter la

formation d'un condensateur positif. Les charges positives créées à la surface de l'échantillon sont donc compensées au cours de l'analyse par le flux d'électrons de faible énergie du canon.

#### **iv. L'analyseur d'électrons**

Cette pièce du spectromètre de forme hémisphérique joue le rôle de filtre en énergie cinétique des photoélectrons. L'analyseur utilisé pour nos mesures fonctionne à énergie d'analyse et résolution constantes (mode FAT : mode Fixed Analyser Transmission). Une énergie de passage fixée à 27 eV (résolution de 0,8 eV) a donc été utilisée pour toutes les mesures XPS réalisées dans le cadre de cette étude. Seuls les photoélectrons freinés par l'application d'un potentiel retard variable à l'entrée de l'analyseur, qui ont une énergie cinétique de 27 eV, parviennent au détecteur, les autres sont capturés par les parois de l'analyseur reliées à la masse. L'ensemble du spectre de photoélectrons est ainsi balayé avec un pas en énergie de 0,2 eV.

#### **v. Le détecteur type channelplate**

La détection des photoélectrons est assurée par un multiplicateur d'électrons (galette de micro canaux recouverts d'une surface émettrice d'électrons appelée channelplate) placé après la fente de sortie de l'analyseur. Les électrons multipliés sont ensuite comptés par l'intermédiaire de capteurs, reliés par une interface à l'ordinateur.

### **• Acquisitions des spectres XPS**

#### **i. Préparation et transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyse**

Le solide à analyser est déposé, puis pressé sur une plaque d'indium d'environ 1 cm<sup>2</sup>. Fixé sur le porte-échantillon, l'échantillon est tout d'abord placé dans la chambre de préparation, où un vide de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Torr est atteint à l'aide d'une pompe à palettes. Puis, l'échantillon est transféré dans une seconde chambre séparée de la première par une cloison amovible, dans laquelle un vide de 10<sup>-5</sup> Torr est atteint grâce au couplage d'une pompe turbo avec une pompe à palettes. L'intérêt d'un tel couplage réside dans le fait que ces deux pompes sont complémentaires : la pompe à palettes délivre un taux de compression faible et possède une bonne résistance à la différence de pression, contrairement à la pompe turbo qui résiste moins à la différence de pression, mais possède un taux de compression fort. Par ce principe, l'échantillon est alors transféré dans la chambre d'analyse à l'intérieur de laquelle règne un vide poussé de l'ordre de 10<sup>-9</sup> Torr.

#### **ii. Positionnement de l'échantillon**

Pour optimiser le signal XPS, il faut dans un premier temps positionner l'échantillon dans l'axe du tube qui contient les lentilles et s'assurer que la surface de l'échantillon est placée au niveau de l'intersection des faisceaux de photons X incidents et d'électrons produits par le canon à électrons. Ces réglages visuels sont effectués grâce au hublot situé dans l'axe des lentilles. Pour affiner le réglage du positionnement de l'échantillon, une acquisition est lancée (logiciel XPSDS) sur une fenêtre réduite en énergie de liaison, qui correspond aux électrons d'un élément susceptible de présenter un signal fort, le but étant d'augmenter au

maximum le signal en déplaçant légèrement l'échantillon. Une fois l'échantillon bien positionné, les paramètres d'acquisition des spectres sont réglés, puis le comptage est lancé.

### iii. Lancement d'une acquisition

La première étape dans la caractérisation de l'échantillon consiste à enregistrer le spectre étendu appelé aussi « Wide scan », afin d'identifier les différents éléments chimiques présents dans l'échantillon. La gamme des énergies de liaison sondée s'étend de 0 à 1100 eV avec un pas en énergie de 0,8 eV. Tous les spectres étendus ont été mesurés en mode FAT 108, i.e. avec une énergie passante de 108 eV. Pour chaque spectre étendu, dix accumulations successives ont été effectuées afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Pour étudier l'environnement chimique et structural de chacun des éléments présents dans l'échantillon, il convient de définir lors d'une seconde étape une fenêtre d'acquisition pour chaque type d'électrons émis. Ainsi, nous nous intéressons plus particulièrement aux fenêtres d'acquisition des électrons 1s de l'oxygène, 2p du silicium et de l'aluminium, 4f et 5d de l'uranium. Pour chacune de ces fenêtres, l'acquisition se fait avec un pas de 0,2 eV, une énergie passante de 27 eV et une résolution de 0,8 eV. Pour chaque fenêtre d'acquisition, le nombre d'accumulations effectuées varie : pour les éléments présents dans les matrices quartz et hydroxyde d'aluminium (oxygène, aluminium, silicium), 200 passages successifs suffisent, tandis que pour l'uranium présent en faible concentration (de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}$  d'U par g de solide), 2000 passages successifs sont au moins nécessaires pour avoir un bon signal.

## • Structure des spectres XPS

### i. Origine de la structure fine des spectres : couplage spin-orbite

L'émission d'un photoélectron provenant d'une orbitale p, d ou f donne lieu à un signal XPS caractéristique composé de deux pics séparés de quelques eV : on parle alors de *doublet*. Ce sont les effets de *couplage spin-orbite dans l'état final*, qui sont à l'origine de cette structure fine. La configuration électronique des niveaux de cœur de l'uranium à l'état fondamental s'écrit :  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}(6p)^6$ . Après ionisation d'un électron de la sous-couche 4f, la configuration électronique des niveaux de cœur de l'uranium à l'état excité devient :  $(1s)^2(2s)^2(6s)^2(4f)^{13}(5d)^{10}(6p)^6$ . Comme les orbitales f ( $l = 3$ ) possèdent un moment angulaire orbital non nul, il peut y avoir couplage entre le moment angulaire orbital  $\bar{l}$  et le moment cinétique de l'électron (spin  $\bar{s}$ ) de l'électron célibataire de l'orbitale 4f. Ce phénomène a pour conséquence qu'il n'est plus possible de traiter le mouvement orbital de l'électron indépendamment du spin, on parle alors de couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite sur un niveau 4f se traduit par une levée de dégénérescence de ce niveau. Les électrons 4f se répartissent alors sur deux niveaux  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$ , qui contiennent respectivement 6 et 8 électrons. Le nombre d'électrons sur chaque niveau étant proportionnel à l'intensité du pic, le rapport d'intensité des pics est donc de l'ordre de 75 % (6/8). Le doublet U 4f représenté ci-dessous montre cette répartition.

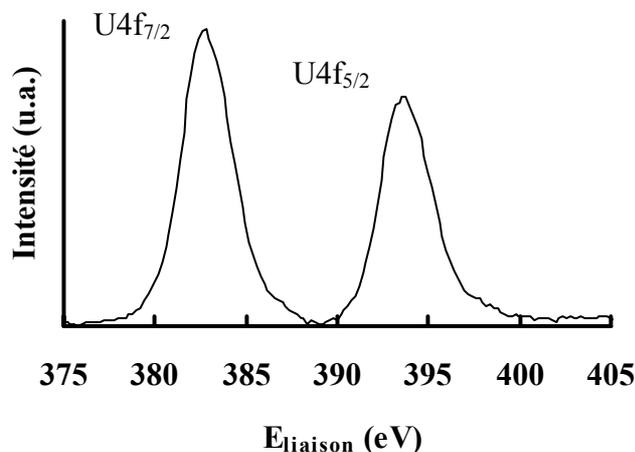


Figure 66 . Doublet U4f issu de l'analyse d'un échantillon de nitrate d'uranyle hexahydraté

## ii. Pics Auger

Dans un spectre XPS, outre la présence des pics photoélectriques caractéristiques (singulets, doublets), une autre forme de pics dus à l'émission secondaire d'électrons Auger peut apparaître (voir Figure 65). En effet, après ionisation d'un de ces électrons de cœur (lacune initiale en couche interne), un atome peut se désexciter de deux manières différentes :

- par émission d'une radiation (mode radiatif) : un électron occupant un niveau d'énergie supérieur quitte celui-ci pour occuper la lacune créée sur le niveau inférieur. Cette transition s'accompagne d'une émission d'énergie sous forme de rayons X.
- en compétition avec l'émission radiative X se produit la désexcitation Auger, qui traduit la relaxation d'une lacune en couche interne. Un électron d'une couche supérieure vient occuper la lacune vacante en fournissant de l'énergie à un autre électron (couplage bi-électronique de type coulombien), qui est alors éjecté. L'électron éjecté est appelé électron Auger. Ainsi, comme les photoélectrons, les électrons Auger émis sont analysés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. Il est à noter que ce phénomène est favorisé pour les atomes légers ( $Z < 10$ ).

## iii. Pics satellites du doublet U 4f

Un dernier type de pics peut apparaître sur un spectre XPS. Il s'agit des pics satellites du doublet U 4f appelés pics satellites de shake-up. Ce sont des pics de faible intensité qui sont situés à moins d'une dizaine d'eV du côté des énergies de liaison plus élevées par rapport aux pics photoélectriques U 4f<sub>5/2</sub> et U 4f<sub>7/2</sub> (Figure 67).

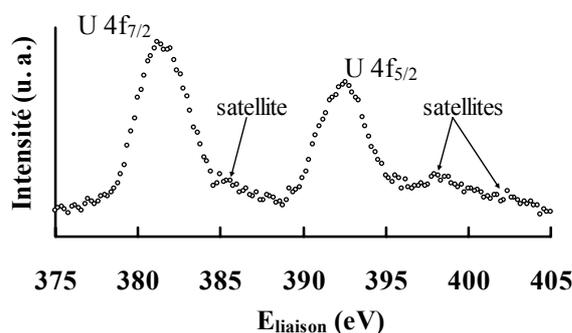


Figure 67. Satellites de shake-up des pics photoélectriques U 4f<sub>5/2</sub> et U 4f<sub>7/2</sub> d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz.

Le phénomène physique qui est à l'origine des pics satellites s'appelle le shake-up : la photoionisation sur un niveau de cœur (une orbitale 4f de l'uranium par exemple) crée un état final avec une très grande énergie d'excitation, dont une partie peut être communiquée aux électrons de valence faiblement liés et les exciter ou les « secouer » en quelque sorte comme l'indique le terme de « shake-up ». Ainsi, si un niveau inoccupé se trouve à une énergie suffisamment proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé, un électron occupant ces orbitales peut être excité et envoyé sur un niveau inoccupé. L'énergie de transition de shake-up ( $\Delta E$ ) est à retrancher à l'énergie cinétique de l'électron émis, ce dernier étant émis avec une énergie cinétique différente de celle du pic principal et inférieure de  $\Delta E$ . Par conséquent, le pic satellite apparaît vers les énergies de liaison plus élevées par rapport au pic principal. Plusieurs transitions sont possibles et peuvent donner naissance à des pics satellites de shake-up multiples.

Dans les composés où l'uranium se trouve au degré d'oxydation +VI, chaque doublet U 4f possède trois pics satellites (Figure 67), i.e. trois pics de faible intensité (5-10 % de l'intensité du pic principal) positionnés vers les énergies de liaison plus élevées par rapport au pic principal, à moins d'une dizaine d'eV et appelés pics satellites de type shake-up. Pireaux *et al.* [130] ont été les premiers à mettre en évidence les deux pics satellites du pic principal U 4f<sub>5/2</sub>, l'existence de ces deux pics satellites ayant été confirmée par l'étude de Teterin *et al.* [102]. En effet, ces auteurs ont mis en évidence la présence de ces deux pics séparés de + 3,9 eV et + 9,5 eV par rapport au pic principal U 4f<sub>5/2</sub>. Un pic satellite séparé de + 3,8 eV par rapport au pic principal U 4f<sub>7/2</sub> a aussi été identifié.

## • Utilisation analytique des raies de photoémission

### i. Calibration de l'échelle des énergies

La position en énergie de chaque pic photoélectrique d'un spectre XPS doit posséder une réelle signification physique. Pour chaque échantillon, il est donc nécessaire d'avoir une référence en terme d'énergie, i.e. de connaître l'énergie de liaison exacte d'au moins un type

d'électron du matériau. Contrairement à la plupart des études qui utilisent le carbone graphite de contamination (pic photoélectrique C 1s) comme élément de référence pour calibrer l'échelle des énergies, nous avons choisi d'utiliser les électrons 2p du silicium du quartz comme référence pour calibrer l'échelle des énergies de tous les spectres XPS mesurés lors de cette étude. En plus du fait que le silicium est un élément de la matrice, la valeur de l'énergie de liaison des électrons 2p du silicium du quartz est bien connue [131-134] et vaut 103,50 eV. Pour chaque échantillon, le pic Si 2p mesuré est décalé en énergie afin de le positionner à 103,50 eV. Le même décalage en énergie est ensuite appliqué à l'ensemble du spectre : l'échelle des énergies est alors calibrée. Afin de pouvoir calibrer l'échelle des énergies de nos échantillons de référence, ces derniers ont été mélangés avec une quantité connue de quartz.

Les atomes de silicium du quartz sont de « bons éléments » pour calibrer l'échelle des énergies de nos spectres XPS. Pour l'ensemble des spectres XPS enregistrés, la dispersion des valeurs de l'énergie du pic Si 2p est seulement de 0,2 eV. De plus, les atomes de silicium possèdent le même environnement chimique (Figure 68).

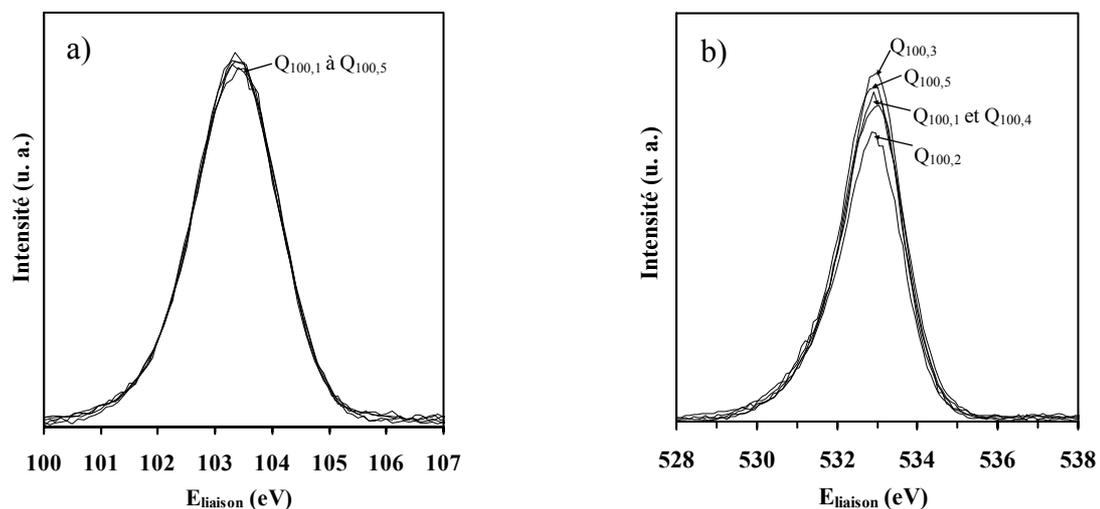


Figure 68. Pics photoélectriques associés aux électrons (a) 2p du silicium et (b) 1s de l'oxygène émis des fractions « quartz » de la série  $Q_{100}$ . Les électrons 2p du silicium du quartz ont servi de référence pour calibrer l'échelle des énergies ( $E_{\text{liaison}} \text{ Si } 2p = 103,5 \text{ eV}$ ) [131-134].

En effet, sur cette figure, il apparaît que l'intensité relative du pic Si 2p par rapport au pic O 1s ne varie pas en passant d'un échantillon à l'autre, i.e. les cinq échantillons possèdent le même rapport atomique Si/O.

## ii. Notion de déplacement chimique $\delta$

L'énergie de liaison de chacun des électrons d'un atome dépend de l'environnement de coordination de cet atome, i.e. de la nature des atomes (environnement chimique) et du nombre d'atomes (environnement structural) qui l'entourent. Les niveaux de cœur d'un atome entouré de coordinats réagissent à la modification de l'environnement chimique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de l'ordre de quelques eV. En effet, contrairement aux électrons de cœur d'un élément à l'état pur, les électrons de cœur

du même élément lié à un élément plus électronégatif que lui, possèdent des énergies de liaison plus élevées : cette variation est appelée déplacement chimique et est notée  $\delta$ . Prenons l'exemple d'un atome de carbone lié à un atome d'oxygène (avec  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$ ) pour expliquer cette notion de déplacement chimique. Lors d'une telle association, les électrons de valence du carbone « migre » vers l'oxygène, ces électrons deviennent donc moins liés au carbone. En revanche, les électrons de cœur du carbone deviennent plus liés et voient leurs énergies de liaison augmenter. En effet, pour conserver l'énergie totale du système, les niveaux électroniques des électrons de cœur du carbone se réorganisent.

### iii. Décomposition d'une raie de photoémission : spéciation de surface

Le programme XPSDS a été utilisé pour décomposer chaque pic de photoémission en un ou plusieurs pics élémentaires. Ce logiciel a été conçu par Monsieur Jean Hommet du Groupe Surface Interface de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. La base du calcul s'appuie sur le modèle de distribution des vitesses des photoélectrons de Doniach et Sunjic pour simuler la photoémission [135]. Chaque pic de photoémission est formé à partir de ce type de distribution convoluée avec les autres dispersions qui interviennent lors de l'acquisition d'un spectre. Ainsi, un pic élémentaire du logiciel (PE) correspond au produit de convolution de plusieurs distributions : la forme naturelle de la raie de photoémission (DS), la forme de la raie excitatrice Al  $K_{\alpha}$  (RX), la résolution du matériel d'analyse (GE) et une éventuelle dispersion statistique du pic (GL) due aux effets de charge et/ou à la stœchiométrie. A ce produit de convolution s'ajoute un fond proportionnel de type Shirley (FP) qui traduit les pertes d'énergie des électrons dans le matériau. La décomposition d'une raie de photoémission est représentée à titre d'exemple sur la Figure 69.

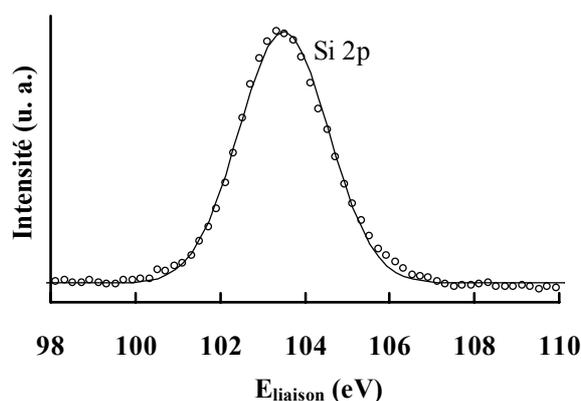


Figure 69. Spectre expérimental (représenté par des ronds noirs) et ajustement (représenté par un trait noir) du singulet Si 2p d'un échantillon du quartz issu d'une expérience de sorption de la série  $Q_{50}$ . (Conditions expérimentales :  $[U_i] = 5.10^{-5} M$  ;  $pH_F = 5,4$  ;  $[NaNO_3] = 0,1 M$  ;  $R = 25 g/L$  ;  $t_{contact} = 3$  jours ; atmosphère contrôlée en  $N_2$  (g)).

L'enveloppe du singulet Si 2p issu de l'analyse d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz est résolue en une unique composante.

**iv. Mesure de la surface d'une raie de photoémission : composition atomique**

La mesure de la surface des pics de photoémission permet de déterminer la concentration des différents éléments chimiques de surface, i.e. de déterminer la composition chimique de la surface.

## Annexe C. Spectroscopie de luminescence à résolution temporelle (SLRT)

### Principe

L'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  correspondant au domaine UV-visible par une espèce notée M (molécule ou ion) provoque une augmentation de l'énergie de l'espèce. Cette énergie absorbée produit une transition électronique HOMO-LUMO au sein de l'espèce, qui est alors excitée. L'espèce se trouve alors dans son état électronique excité ( $S_1$ ), on la note  $M^*$ .

Le retour de l'espèce à son état électronique fondamental  $S_0$  peut se produire par différents processus :

- la désexcitation non-radiative de l'espèce (ou relaxation vibrationnelle) qui est un processus très rapide de l'ordre de  $10^{-12}$ - $10^{-10}$  s, au cours duquel l'espèce cède une partie de son énergie sous forme vibrationnelle. L'espèce se trouve alors au niveau vibrationnel fondamental ( $v=0$ ) dans son état électronique excité ;

- la désexcitation radiative de l'espèce (ou fluorescence) qui est un processus au cours duquel un photon de fluorescence d'énergie  $h\nu'$  est émis. C'est à partir du niveau vibrationnel fondamental de l'état excité que l'espèce émet un photon de fluorescence (règle de Kasha).

### Protocole analytique

La préparation de l'échantillon avant son analyse est réalisée dans une boîte à gants, à l'intérieur de laquelle règne une atmosphère contrôlée de  $N_2$  (g), par circulation continue du gaz. L'échantillon à analyser est introduit à l'aide d'une spatule dans un tube en verre de qualité optique ( $\varnothing_{\text{extérieur}}$  : 3 mm,  $\varnothing_{\text{intérieur}}$  : 2 mm, longueur : 5 cm), puis le tube est bouché avec du mastic. Fixé sur un porte-échantillon adapté à la géométrie du tube, l'échantillon est excité optiquement. La longueur d'onde d'excitation est de 430 nm.

Pour chaque échantillon, on mesure :

- le spectre d'émission de fluorescence de U(VI) dans le domaine des longueurs d'onde d'émission compris entre 470-600 nm, i.e. la lumière émise par U(VI) lors de sa désexcitation, et ;

- le spectre de déclin de fluorescence de U(VI) en fonction du temps, i.e. la fluorescence de U(VI) à différents temps après excitation.

La fluorescence des matrices de quartz et d'hydroxyde d'aluminium « morphe » a été testée. Les spectres d'émission de fluorescence d'un échantillon prétraité de quartz et d'hydroxyde d'aluminium a été enregistré dans les mêmes conditions analytiques que les mesures de fluorescence de nos fractions « quartz » et de nos fractions « hydroxyde

d'aluminium ». Il apparaît que le signal de fluorescence des deux matrices est de l'ordre du bruit de fond.

## Annexe D. Spectroscopie d'absorption X (EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique expérimentale dont les prémices remontent aux années 1920-1930 (Fricke et Hertz), et qui apparaît et se développe à la fin des années 70. Elle permet de caractériser la structure atomique locale – distances interatomiques, nature et nombre de voisins autour de l'atome considéré – dans tout matériau, quel que soit son état chimique.

### Principe de la spectroscopie EXAFS

Quand un faisceau étroit et parallèle de rayons X traverse un matériau homogène, isotrope et d'épaisseur constante  $x$ , ce rayonnement est absorbé selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \times \exp(-\mu x) \quad \text{Equation 18}$$

où  $I$  et  $I_0$  représentent les intensités du rayonnement après et avant la traversée de l'échantillon, respectivement et  $\mu$ , le coefficient d'absorption du matériau considéré. Ce coefficient est une fonction de l'énergie des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis. Le spectre d'absorption X d'un échantillon issu d'une expérience de sorption de U(VI) sur le quartz au seuil d'absorption  $L_{III}$  de l'uranium est représenté sur la Figure 70.

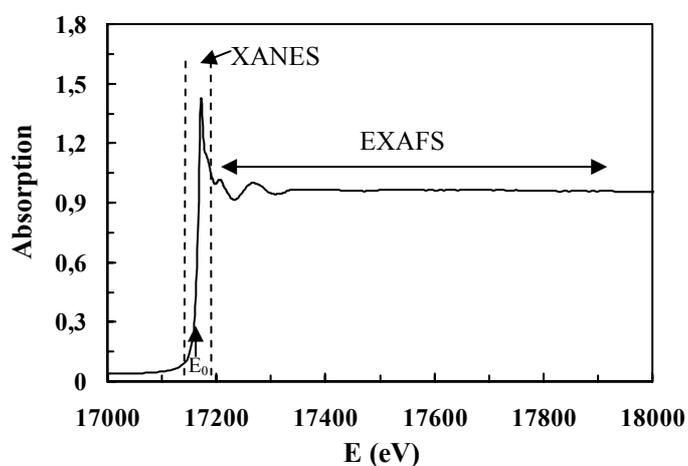


Figure 70. Spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de l'uranium (d'énergie notée  $E_0$  et égale à 17166 eV).

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures du spectre d'absorption X :

◇ à basse énergie ( $E < E_0$ ), l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de liaison ( $E_0$ ) de l'électron de cœur considéré (électron  $2p_{3/2}$  de l'uranium). La transition d'un électron à partir du niveau de cœur  $2p_{3/2}$  de l'uranium n'est pas possible, il n'y a pas d'absorption. Le coefficient d'absorption provient alors des autres couches électroniques de l'atome, ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon. Si l'énergie du photon est

suffisamment éloignée de toutes les énergies caractéristiques des différents éléments présents dans l'échantillon, le coefficient d'absorption décroît alors de façon monotone avec l'énergie  $E$ . C'est le domaine dit de préseuil.

◇ pour  $E \approx E_0$ , i.e. dans un domaine énergétique très étroit autour de  $E_0$ , l'accession d'un électron de cœur à des états vides situés juste au-dessus du niveau de Fermi via la règle de sélection dipolaire  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$  devient alors possible. Ainsi, aux seuils K et  $L_I$ , un électron s n'est excité que vers des orbitales atomiques de type p. Aux seuils  $L_{II,III}$ , un électron p est excité vers les premiers niveaux vacants de symétrie s avec une faible probabilité et de symétrie d avec une très forte probabilité. La création d'un trou de symétrie 2p entraîne un couplage spin-orbite conduisant à deux états finaux  $P_{3/2}$  et  $P_{1/2}$ . Aussi, le seuil  $L_{II}$  correspond à une transition  $2p_{1/2} \rightarrow nd$  et le seuil  $L_{III}$  à une transition  $2p_{3/2} \rightarrow nd$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 6d$  dans le cas de l'uranium). Le phénomène se traduit par une brusque augmentation du coefficient d'absorption, c'est le seuil d'absorption X. Lorsque l'énergie du photon est supérieure à  $E_0$  surviennent alors les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est émis avec une énergie cinétique  $E_c$ . Pour de faibles valeurs d' $E_c$ , le photoélectron est caractérisé par un long temps de vie et un libre parcours moyen de plusieurs dizaines d'angströms. Il peut alors être diffusé par des atomes localisés à grande distance (diffusion simple) mais est majoritairement diffusé plusieurs fois par des proches voisins de l'atome absorbant : c'est la diffusion multiple. Ce domaine du spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà du seuil, constitue le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

◇ Dans un domaine allant de 150 eV à environ 1000 eV au-delà du seuil ( $E > E_0$ ) s'étend le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le photoélectron a alors une énergie cinétique  $E_c$  élevée, sa durée de vie est plus faible et les processus de diffusion simple sont majoritaires. Le photoélectron est alors rétrodiffusé par les premiers voisins de l'atome dont il a été éjecté. Les modulations de l'absorption après le seuil peuvent être reliées, dans une première approximation, à un phénomène d'interférence entre l'électron éjecté de l'atome par le rayonnement X incident et les nuages électroniques des atomes environnants. Ce sont ces interférences qui se traduisent sur le spectre d'absorption par la présence d'oscillations qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil. Ces oscillations amorties se superposent à un coefficient d'absorption moyen globalement décroissant, le même que celui évoqué avant le seuil.

La vraie « sonde » utilisée par la technique d'absorption des rayons X n'est pas constituée par les photons X d'énergie variable, mais bien par ces photoélectrons d'énergie variable ; les photons X ne servant qu'à créer, au sein du matériau, les électrons qui vont aller sonder le matériau.

La formulation générale du coefficient d'absorption est donnée par la règle d'or de Fermi, qui exprime la probabilité de transition d'un électron dans son état fondamental vers un état excité :

$$\mu(E) = 4\pi^2 n \left( \frac{2\pi e^2}{hc} \right) \sum \left| \langle \psi_i | (\vec{E} \cdot \vec{r}) | \psi_f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \frac{h\omega}{2\pi} - E_f) \quad \text{Equation 19}$$

Où :

- n est la densité d'atomes considérés
- e est la charge élémentaire de l'électron ( $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C)
- h est la constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s)
- c est la vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)
- $\psi_i$  est la fonction d'onde de l'électron dans l'état initial, elle décrit une fonction d'onde très localisée autour du noyau de l'atome qui a absorbé le photon.
- $\psi_f$  est la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'atome ; dans un formalisme de diffusion, l'ensemble de tous les trajets aller-retour possibles de l'électron de l'atome central (atome dont l'électron est émis) vers chacun de ses voisins, i.e. toutes les interactions élastiques possibles entre l'électron et les atomes du milieu, l'électron étant contraint de revenir sur son site initial.
- $\vec{E} \cdot \vec{r}$  est l'hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire électrique, où produit scalaire du vecteur polarisation du champ électrique et du vecteur reliant l'atome central à l'un de ses voisins.

### Protocole analytique et dispositif expérimental

Un échantillon de 100 mg de la fraction « quartz » (ou de la fraction « hydroxyde d'aluminium ») issue d'une expérience de sorption est mélangé avec 20 mg de nitrure de bore utilisé comme liant. Une pastille d'un diamètre de 13 mm et d'une épaisseur de  $\approx 2$  mm est confectionnée à partir de ce mélange. Des précautions particulières sont prises afin d'éviter toute contamination de la pastille par l'appareil à pastiller : ce dernier est nettoyé avec une solution d'acide dilué avant toute utilisation et des pastilles de kapton sont placées sur chacune des faces de la pastille. La pastille ainsi préparée est alors fixée entre deux feuilles de kapton. Pour des raisons de radioprotection, la pastille est placée dans un sachet en polyéthylène, qui est rempli d'argon avant d'être scellé.

Les expériences ont été effectuées au seuil  $L_{III}$  de l'uranium ( $E_0 = 17166$  eV) sur la ligne FAME de l'ESRF (6 GeV, 200 mA). Un schéma de cette ligne de faisceau est donné sur la Figure 71. Le monochromateur double cristal utilisé est un Si(220). Cette ligne de faisceau est particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillons peu concentrés, notamment parce qu'elle permet une excellente focalisation du faisceau : la courbure du second cristal du monochromateur permet une focalisation horizontale du faisceau monochromatique, alors que la focalisation verticale est effectuée grâce au second miroir (Miroir 2). Ainsi, nous avons fait nos analyses avec un faisceau de taille  $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$  (NB : en transmission ; en

fluorescence, le changement de géométrie de l'échantillon par rapport au faisceau incident entraîne une augmentation de la largeur du faisceau jusqu'à 1 mm).

Deux modes de détection ont été utilisés : la détection en transmission consiste à mesurer directement le signal d'absorption (i.e.  $I_0$  et  $I_1$ ). L'absorption suit alors la loi de Beer-Lambert. Cette mesure est faite par des diodes Si mesurant le signal diffusé par du kapton. La détection en transmission est idéale pour les échantillons concentrés en éléments absorbants, nous l'avons donc utilisée pour les mesures de nos composés de référence : métaschoepite, nitrate d'uranyle et soddyite. Par contre, les échantillons issus des expériences de sorption de U(VI) sur le quartz et l'hydroxyde d'aluminium sont très peu concentrés en uranium. Nous les avons donc mesurés en détection de fluorescence, particulièrement adaptée à la mesure d'échantillons dilués. De plus, le signal de fluorescence étant d'autant meilleur que le numéro atomique de l'élément absorbant est élevé, il convient parfaitement à la mesure d'éléments lourds (comme l'uranium) dans des matrices légères (comme le quartz et l'hydroxyde d'aluminium). Le signal de fluorescence a été recueilli grâce à un détecteur Germanium 30 éléments. Dans cette configuration de détection, l'échantillon est placé à  $45^\circ$  du faisceau X incident et le détecteur est à  $90^\circ$  du faisceau, l'absorption est alors proportionnelle à  $I/I_0$ .

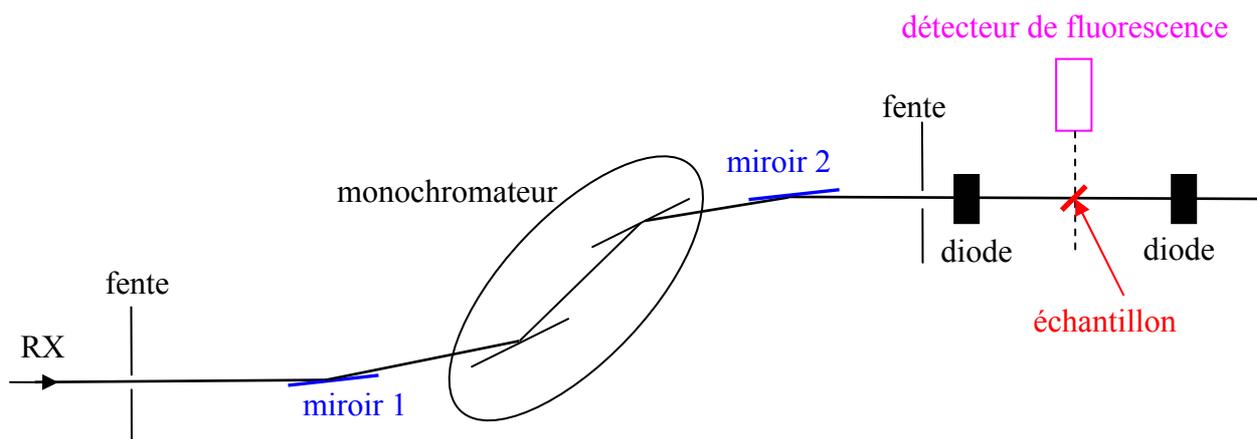


Figure 71 . Schéma de la ligne de faisceau FAME (ESRF)

## 1. Exploitation des données

Les spectres d'absorption X ont été traités avec la chaîne de programme « EXAFS pour le Mac » [136].

### Extraction des oscillations EXAFS

L'absorption normalisée par rapport à l'absorption atomique  $\mu_0$  s'écrit :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

Equation 20

L'équation EXAFS généralisée s'écrit :

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{S_0^2}{k r_i^2} N_i |f_i(\theta, k, r_i)| \sin(2k r_i + \Phi_i(k) + 2\delta_c(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2r_i}{\lambda(k)}} \quad \text{Equation 21}$$

Avec  $k$  qui représente le vecteur d'onde du photoélectron et qui s'écrit :

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad \text{Equation 22}$$

Où :

- $m_e$  est la masse de l'électron
- $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s)
- $E$  est l'énergie du photon incident
- $E_0$  est l'énergie d'ionisation

Il existe deux catégories de paramètres dans la formule de  $\chi(k)$  : les paramètres *électroniques* et les paramètres *structuraux*.

*Les paramètres électroniques sont :*

$S_0^2$  : le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques

$\lambda(k)$  : le libre parcours moyen de l'électron éjecté

$f_i(\theta, k, r_i)$  : l'amplitude de diffusion renvoyée dans la direction  $\theta$  par rapport à la direction de l'onde incidente, au site  $i$

$\delta_c(k)$  : le déphasage dû à l'atome central

$\Phi_i(k)$  : le déphasage dû à l'atome rétrodiffuseur pour le chemin  $i$

*Les paramètres structuraux sont :*

$\sigma_i$  : le facteur de Debye-Waller pour le chemin  $i$

$r_i$  : la longueur effective du chemin  $i$

$N_i$  : le nombre de voisins de type  $i$

Théoriquement, la formule EXAFS s'exprime donc comme une fonction de  $k$ . La transformation de l'énergie  $E$  en  $k$  s'opère par la relation 22. Nous avons déterminé l'énergie de seuil  $E_0$  au maximum du pic d'absorption ( $dAbs/dE = 0$ ). Une fonction linéaire a été utilisée pour extrapoler le pré-seuil. Ensuite, l'absorption atomique  $\mu_0$  a été modélisée par une fonction cubique spline, la normalisation a été faite par la méthode Lengeler-Eisenberger.

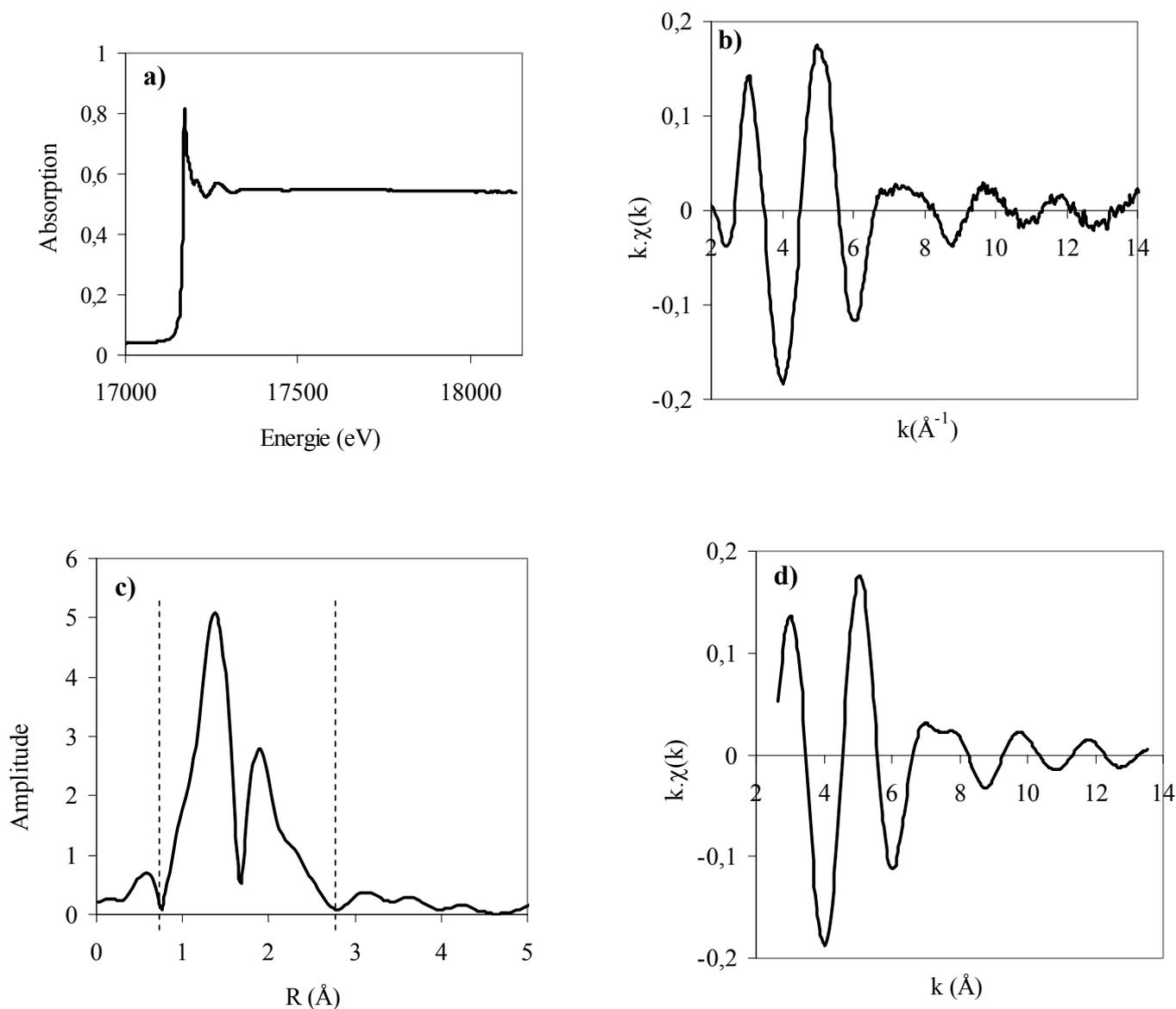


Figure 72 . Etapes de l'extraction du signal EXAFS. a) spectre d'absorption X, b) oscillations EXAFS extraites ; c) transformée de Fourier, d) filtre de la contribution étudiée.

La transformée de Fourier est effectuée de l'espace des  $k$  vers celle des distances :  $\chi(k)$  étant une fonction décroissante, le signal est multiplié par une puissance de  $k$  ( $k^3$  dans notre cas) afin de renforcer le signal à haut  $k$ . La Figure 72 c représente le module de la transformée de Fourier (aussi appelé fonction de distribution radiale), qui présente plusieurs pics centrés à des distances  $R_i$ . Néanmoins, il ne s'agit que d'une pseudo-distribution radiale, car ces distances  $R_i$  sont décalées par rapport aux distances réelles du fait des déphasages  $\phi_i$  et  $\delta_i$  (voir équation EXAFS). La transformée de Fourier a été effectuée entre 2,6 et 13,5  $\text{\AA}^{-1}$  (2,6-12,2  $\text{\AA}^{-1}$  pour les échantillons de quartz dont les spectres sont de moins bonne qualité) avec une fenêtre de Kaiser et un paramètre  $\tau$  de 2,5.

Enfin, l'isolement des contributions d'intérêt a été effectué par transformée de Fourier inverse, entre 0,7 et 2,9 Å (isolement des premières couches d'atomes d'oxygène axiaux et équatoriaux) et entre 0,7 et 4,0 Å, toute contribution au-delà de 4 Å pouvant être considérée comme du bruit. L'affinement du signal a ensuite été effectué sur ces filtres.

### Affinement du signal EXAFS

Nous avons utilisé deux programmes de simulation : FEFF 8.2 [137] et Round Midnight [136]. FEFF permet de reproduire par calcul ab-initio les oscillations EXAFS pour un composé partant des coordonnées atomiques des atomes du « cluster ». Ce programme calcule les contributions de chaque chemin de diffusion (diffusion simple et multiple) et permet d'en extraire pour chacun les phases et amplitudes.

Ces phases et amplitudes sont ensuite injectées dans le programme Round Midnight, qui permet l'ajustement des oscillations EXAFS expérimentales. Ce programme simule les contributions filtrées dans l'approximation de diffusion simple. L'ajustement se fait par la méthode des moindres carrés de la fonction  $F(P_i)$  :

$$F(P_i) = \sum_k w(k) (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i))^2 \quad \text{Equation 23}$$

avec :  $P_i$  : nombre de paramètres à affiner  
 $w(k)$  : fonction de pondération  
 $\chi_{\text{exp}}$  : oscillations EXAFS expérimentales  
 $\chi_{\text{th}}$  : oscillations EXAFS théoriques

Le facteur de mérite de l'ajustement est alors :

$$\rho = \frac{\sum_k w(k) (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i))^2}{\sum_k w(k) (\chi_{\text{exp}}(k))^2} \quad \text{Equation 24}$$

Les paramètres d'entrée servant à calculer le signal théorique sont la phase, l'amplitude, la libre parcours moyen  $\lambda(k)$  représenté par le paramètre  $\Gamma$ , la facteur de perte inélastique  $S_0^2$  et  $\Delta E$ , le décalage en énergie entre la valeur de  $E_0$  choisie et la fonction de déphasage. La validité des analyses EXAFS dépend donc du choix des paramètres électroniques (phase, amplitude, libre parcours moyen et  $S_0^2$ ). Ces derniers sont souvent extraits de composés modèles rendant compte de la structure des composés inconnus. Dans notre cas, les phases et amplitudes ont été extraites à partir de la structure de la soddyite [138] pour les échantillons de quartz sorbés. Pour les échantillons d'hydroxyde d'aluminium, il n'existe pas de tel composé modèle. Aussi, nous nous sommes inspiré du choix de nombreux auteurs [34] en reprenant la structure de la soddyite dans laquelle nous avons remplacé les atomes de silicium par des atomes d'aluminium lors des calculs FEFF. Le facteur de perte inélastique a été fixé à 1 pour tous les fit.

Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier de la fraction « quartz »  $Q_{1000}$  et des fractions « hydroxyde d'aluminium » enregistrées lors de cette étude sont présentées sur la Figure 73. Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier des minéraux uranyle – métaschoepite, soddyite et nitrate d'uranyle hexahydraté – utilisés dans cette étude sont reportés sur la Figure 74.

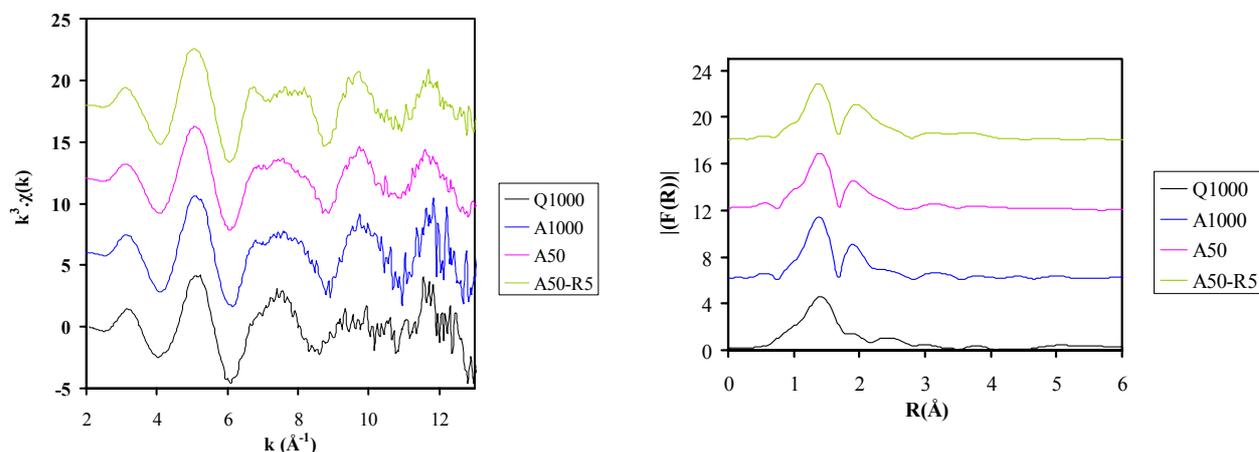


Figure 73 . (a) Spectres EXAFS et (b) transformées de Fourier enregistrés pour de la fraction « quartz »  $Q_{1000}$  et pour les fractions « hydroxyde d'aluminium »  $A_{1000}$ ,  $A_{50}$  et  $A_{50-R5}$  enregistrées lors de cette étude. Les spectres ont été décalés en ordonnée pour plus de clarté.

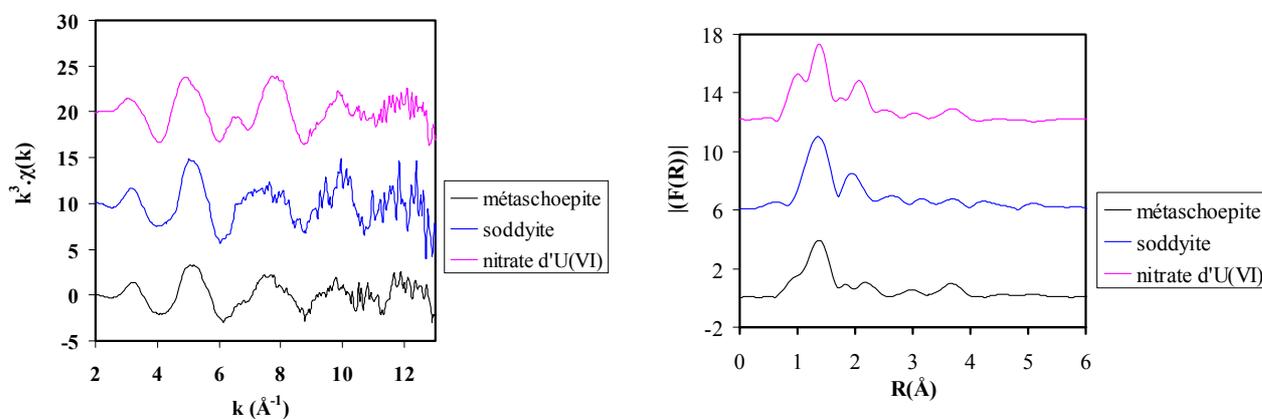


Figure 74 . (a) Spectres EXAFS et (b) transformées de Fourier enregistrés pour les minéraux uranyle de référence utilisés dans cette étude. Les spectres ont été décalés en ordonnée pour plus de clarté.