

**Étude de l'adsorption de
l'ion uranyle sur le corindon en
présence d'ions phosphate**

Contexte général

La migration de l'uranium dans un système naturel dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu : température, pH, Eh, concentrations et nature des ligands présents en solution et à la surface des minéraux ou colloïdes des roches et sols. En particulier, les anions tels que carbonate, phosphate, humate jouent un rôle crucial dans la migration/rétention de l'uranium dans des conditions oxydantes, où U est présent à l'état hexavalent sous forme de cation uranyle ou cation trans-dioxo (UO_2^{2+})¹⁶⁴. La structure de l'ion uranyle est linéaire, et la charge effective de l'atome d'uranium de 3,3 +/- 0,1 est répartie dans le plan équatorial de la molécule où se produit la complexation de UO_2^{2+} ^{164 165}. Vis-à-vis des anions inorganiques prédominants dans les eaux naturelles, l'ion uranyle possède l'ordre d'affinité suivant : $\text{OH}^- \approx \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ ^{165 166}.

D'une part, U(VI) réagit avec de nombreux anions pour former des complexes de coordination stables en solution^{5 41 42}. Il est mobile sous forme de complexes carbonatés de l'ion uranyle dans les eaux marines et les eaux de nappe²¹⁶, et de complexes humate de l'ion uranyle dans les solutions des sols⁴³. La mobilité de U(VI) peut également augmenter de façon drastique¹⁶⁷ en présence de colloïdes inorganiques, lesquels possèdent une grande surface spécifique. Il peut s'adsorber sur ces colloïdes et être transporté dans les eaux naturelles sous forme de pseudo-colloïdes. De même, la formation d'oxydes d'uranyle hydratés métastables, amorphes ou microcristallins, observable dans des solutions où la concentration de l'ion uranyle est suffisamment élevée^{168 169 170}, peut favoriser la migration de U(VI) dans le cas d'oxydes de taille colloïdale,

D'autre part, U(VI) peut participer à la formation de complexes de surface avec les groupements hydroxyle présents à la surface des minéraux silicatés, des (hydr)oxydes d'aluminium ou de fer, et / ou à la formation de précipités de surface. Ces processus fixent l'ion uranyle sur les surfaces des minéraux constitutifs des roches et provoquent sa rétention^{53 54 55 56 57}. L'ion uranyle peut également être co-adsorbé avec les anions dissous (humate, phosphate, carbonate) pour former des complexes de surface ternaires sur les minéraux et / ou des précipités de surface^{13 14 15 16 64}. Il a été reporté que l'adsorption de U(VI) à la surface des argiles conduit à de forts enrichissements en U dans la zone organique des sols^{58 59}. Plusieurs études ont également mis en évidence de fortes accumulations en U(VI) dans les sols et sédiments riches en phosphate (e.g.^{57 60}). Sur le site du réacteur naturel de Bangombé, des processus de co-adsorption d'ions phosphate avec des ions uranyle dissous, probablement via un mécanisme de précipitation de phosphate ferrique à la surface des oxydes de fer, ont mené à de forts enrichissements en U dans les sédiments altérés par des eaux oxydantes riches en P^{54 61}. Les réactions aux interfaces minéral / solution ou colloïde / solution (complexation de surface, précipitation de surface, échange ionique ...) tiennent donc une place majeure dans les phénomènes de migration de l'uranium dans le milieu naturel. Connaître la spéciation de surface de l'ion uranyle, en présence d'anions dissous, est donc d'un intérêt majeur pour comprendre et modéliser le cycle géochimique d'U(VI) dans les milieux naturels.

Problématique en présence de ligand

Les anions peuvent influencer l'adsorption de l'ion uranyle dans un système solution / minéral (ou colloïde) par différents processus.

Les anions dissous entrent en compétition avec les groupes hydroxyles de surface pour la coordination des ions An (actinides). Par exemple, de nombreuses études réalisées en présence de ligands carbonate^{54 171 172 173 174} ont mis en évidence une décroissance de l'adsorption des An lorsque la concentration en ions carbonate aqueux croît. Le comportement d'un An dans un système ligand / minéral (ou colloïde) est donc dépendant de l'ordre d'affinité chimique de l'actinide vis-à-vis des groupements hydroxyle et du ligand dissous.

Certains anions sont adsorbés à la surface des minéraux et colloïdes et modifient la réactivité de surface de ces phases vis-à-vis des An dissous. Par exemple, les ions carbonate ont une forte tendance à s'adsorber sur l'alumine¹⁴¹. Les ions phosphate forment également des complexes de surface et/ou des précipités de surface sur les (hydr)oxydes d'aluminium ou de fer. Cela a été confirmé dans la présente étude par les analyses IRTF-RTA de l'interface corindon / solution, qui ont mis en évidence (i) la formation de complexes de surface de l'ion phosphate par échange de ligand de surface et (ii) la transformation de la surface initiale de l'alumine en phosphate d'aluminium (à forte concentration en phosphate). Il a aussi été montré que ces réactions modifient la charge de surface du corindon. Ainsi, l'adsorption de l'ion uranyle dans le système corindon / phosphate sera dépendante de l'affinité chimique de U(VI) pour la surface modifiée, de la concentration en ligands phosphate à la surface, et de l'attraction électrostatique exercée par la surface modifiée sur les espèces aqueuses de l'ion uranyle.

Les anions peuvent également participer à la formation de complexes surfaciques ternaires avec les An dissous. Dans le cas de ligands carbonate, la formation de tels complexes a été suggérée par des modélisations géochimiques^{54 62 63 171 173}, et a été confirmée par des analyses spectroscopiques par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou IRTF-RTA de U(VI) à la surface d'oxydes de fer et d'aluminium^{17 64 209 223}. Des complexes uranyle-citrate ont également été identifiés à la surface de la goethite²²⁹ et de la gamma-alumine²²⁴. Des expériences d'adsorption de l'ion uranyle ont été réalisées sur la ferrihydrite et ont montré que l'addition d'ions phosphate en solution augmente la rétention de U(VI) à pH faible⁶⁰. Ceci suggère la formation de complexes de surface ternaires et / ou d'un précipité de surface de type phosphate ferrique qui aurait une grande affinité chimique pour U(VI). Néanmoins, aucune étude spectroscopique *in situ* des espèces uranyle qui se forment aux interfaces solution / oxydes de Fe ou Al en présence de ligands phosphate n'a été reportée à ce jour dans la littérature.

Ainsi, des études spectroscopiques sont nécessaires pour caractériser directement la structure d'éventuels complexes/ surface-U(VI)-phosphate (et/ou ou précipités de surface) sur des phases minérales des sols et sédiments. En particulier, acquérir des données sur la formation de telles espèces de surface pour des phases alumineuses est important afin de prévoir la mobilité de l'uranyle dans l'environnement, en raison de l'omniprésence des ions phosphate dans les eaux naturelles (particulièrement des sols) et les fortes propriétés de rétention des (hydr)oxydes d'aluminium vis-à-vis de l'uranyle.

Objectifs et description de l'étude

Le but de l'étude est d'identifier les mécanismes d'adsorption de l'ion uranyle et les espèces uranyle formées à l'interface corindon / solution en présence d'ions phosphate, par des techniques *in situ*. L'adsorption de l'uranyle à l'interface corindon / solution phosphatée a été étudiée à pH acide (3,3), en fonction de paramètres clés susceptibles de modifier les mécanismes de l'adsorption et / ou la spéciation de surface : le temps de réaction et les concentrations en ions phosphate et uranyle.

Lors de processus d'adsorption, les ions carbonate et phosphate peuvent entrer en compétition¹⁷⁵. Ce phénomène est notamment utilisé pour extraire des sols aussi bien les ions phosphate^{176 177} qu'uranyle¹⁷⁸. Ainsi, la présence de carbonates pouvant perturber les expériences d'adsorption, un certain nombre d'études est effectué en minimisant leur présence¹⁷⁹. Ceci peut être obtenu par exemple en travaillant en boîte à gants¹⁶⁸, ou encore en milieu acide (pH < 4,5)¹⁸⁰. Dans le présent travail, les expériences menées sur le système corindon-phosphate-uranyle ont été effectuées à pH 3,3 afin d'exclure la présence HCO_3^- . Réaliser l'étude à pH très acide permet également de s'affranchir de la reprécipitation de phases alumineuses (boehmite et / ou bayerite, et / ou gibbsite). Enfin, cela permet d'étudier le comportement de l'ion uranyle dans des conditions favorisant une grande variété de mécanismes d'adsorption des ions phosphate : adsorption électrostatique, formation de complexes de surface de sphère interne et précipitation de surface de phosphate d'aluminium.

Dans ce travail, des expériences ont été réalisées pour obtenir les isothermes d'adsorption des ions phosphate et uranyle sur le corindon à pH 3,3, à différentes concentrations aqueuses en ions phosphate (10-900 μM), et à des concentrations aqueuses d'uranyle de 10 μM et 1 μM . Les suspensions utilisées dans ces expériences ont été également utilisées pour mesurer la mobilité électrophorétique du corindon, et le potentiel zêta de la surface dans le système ternaire corindon / phosphate / uranyle. L'interface alumine / solution uranyle phosphatée a été analysée *in situ* par spectroscopie IRTF-RTA pour suivre l'évolution au cours du temps des vibrations d'élongation P-O qui donnent des informations sur l'environnement du phosphate adsorbé.

Le présent chapitre est divisé en 4 paragraphes portant sur une revue bibliographique sur la spéciation aqueuse de l'ion uranyle (01) et sa spéciation de surface (2), et sur l'étude du système ternaire corindon / uranyle / phosphate à pH 3,3. Le paragraphe 3 décrit les procédures expérimentales, les données expérimentales sur l'adsorption macroscopique de l'uranyle et son influence sur la charge de surface du corindon, et les données obtenues par spectroscopie *in situ* IRTF-RTA quant à la spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon / solution. Le paragraphe 4 présente une discussion des résultats.

L'étude du système corindon / uranyle / phosphate présentée dans ce chapitre fait l'objet d'un article soumis à Environmental Science and Technology⁷.

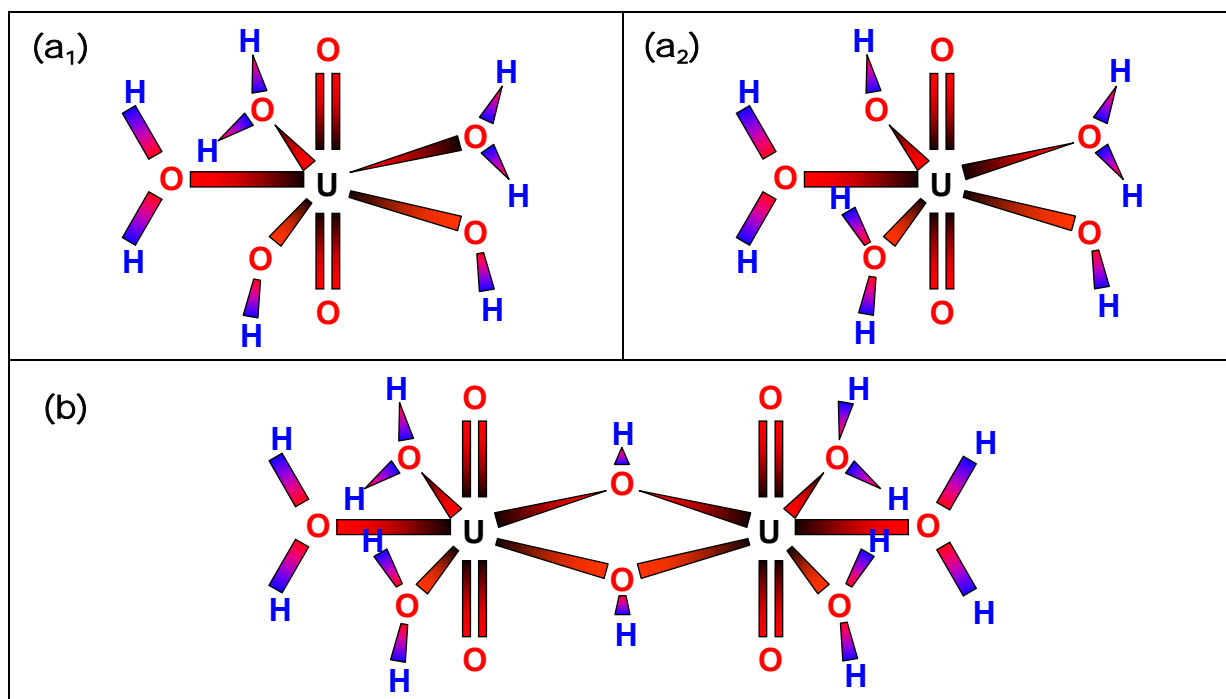
1 Revue bibliographique : Spéciation aqueuse de l'uranium(VI)

1.1 Aspects structuraux

1.1.1 En l'absence de ligand

À pH acide ($0,3 < \text{pH} < 5,6$), les espèces dont la structure en solution a été identifiée sont UO_2^{2+} , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. L'espèce $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}$ est présente à $\text{pH} < 2$, pour des concentrations en uranium supérieures à 1M, i.e. hors des conditions expérimentales utilisées dans la présente étude¹⁸¹.

L'ion uranyle aqueux, ou uranyle pentahydraté $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, possède une structure où les cinq molécules d'eau sont perpendiculaires au plan équatorial du complexe (de symétrie D_{5h})²⁰⁸ (figure 52 (a₁) et (a₂)). Il se comporte comme un acide faible. Ses produits d'hydrolyse, qui apparaissent en déprotonant les molécules d' H_2O , ont été largement étudiées^{170 182 183 184}; en particulier, les complexes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (respectivement figure 52 (b) et (c)), dont les environnements de coordination autour de l'ion uranyle diffèrent. Bien que la coordination des ligands de ces deux espèces soit coplanaire des plans équatoriaux des molécules d' UO_2^{2+} , et que le nombre de coordination de chaque UO_2^{2+} soit de 5, les espèces diffèrent par le nombre d'atomes et par les distances interatomiques. La distance entre les atomes d'uranium est de 3,94 Å dans $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, et de 3,86 Å dans $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Dans cette dernière, les ions UO_2^{2+} , qui forment un triangle équilatéral, sont reliés entre eux par des ponts oxygène, avec une longueur U-O de 2,23 Å, la distance U-O avec les ligands aquo étant située en moyenne à 2,40 Å.



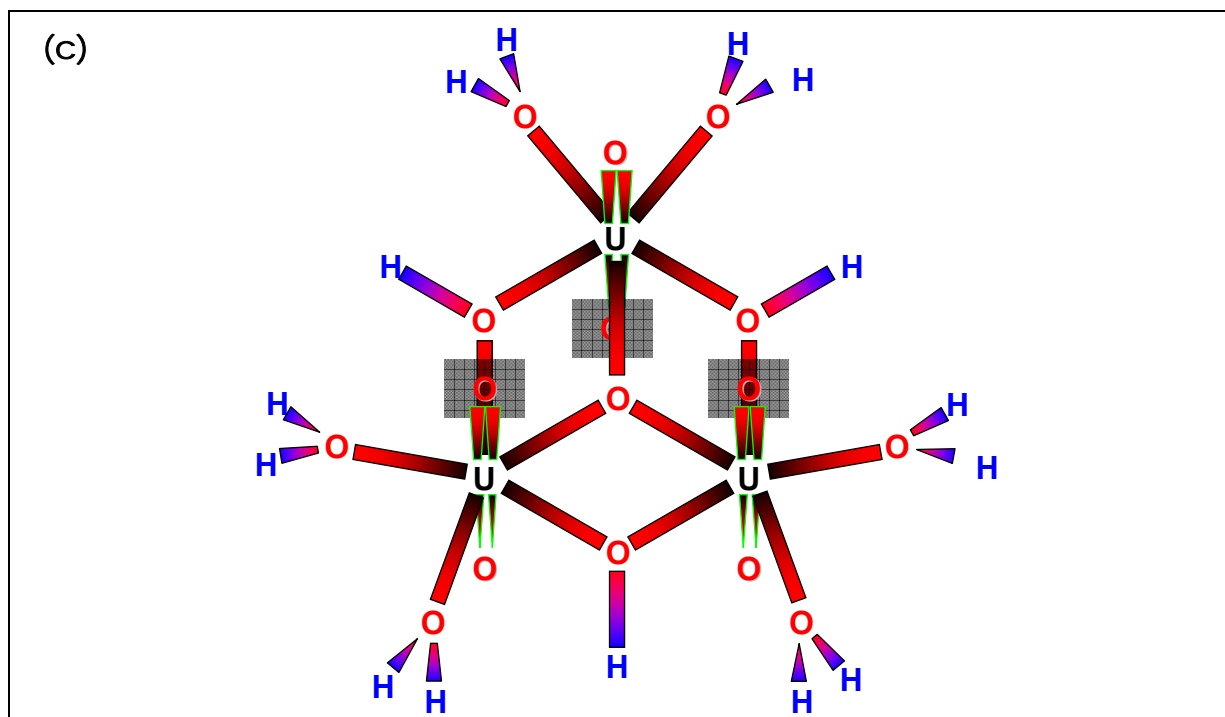


Figure 52: structures de l'ion uranyle hydraté sous forme $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ortho (a_1) et méta (a_2), $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (b) et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (c) (charges non indiquées sur la figure)^{185 186 204}. Pour le complexe $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (c), 3 ligands hydroxo sont coordonnés au cation UO_2^{2+} , l'environnement de coordination de chaque cation étant complété avec des ligands aquo. Ce dernier complexe peut être considéré comme un équivalent stœchiométrique de l'espèce trinucéaire $(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6^+$ ¹⁸¹.

1.1.2 En présence d'ions carbonate

En présence d'ions carbonate, l'ion uranyle forme les complexes suivants : $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$.

Lorsqu'un ion carbonate isolé vient se coordonner avec l'ion uranyle, il apparaît comme un ligand bidenté se fixant à l'atome d'uranium central, formant le complexe UO_2CO_3 . Une étude théorique poussée a été menée sur ce système et a montré que les deux liaisons U-O liant le ligand à l'uranium ont une longueur comprise entre 2,27 Å et 2,33 Å¹⁸⁷.

Le complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ est l'une des formes de l'uranium les plus présentes en conditions environnementales¹⁸⁸. Ce complexe tri-carbonato uranyle, comme son nom l'indique, apparaît lorsque trois ions carbonate bidentates interagissent avec l'ion uranyle. La coordination des ligands se fait dans le plan équatorial de la molécule d' UO_2^{2+} ¹⁸⁹. Ainsi, le complexe se présente sous la forme exposée sur la figure 53. La littérature^{208 189 190 191} fait ressortir que les six liaisons équatoriales U-O ont une longueur de 2,43 Å. Les distances interatomiques C-U sont quant à elles de 2,88 Å, et les atomes d'oxygène les plus périphériques sont situés dans le plan équatorial d' UO_2^{2+} à 4,12 Å de U.

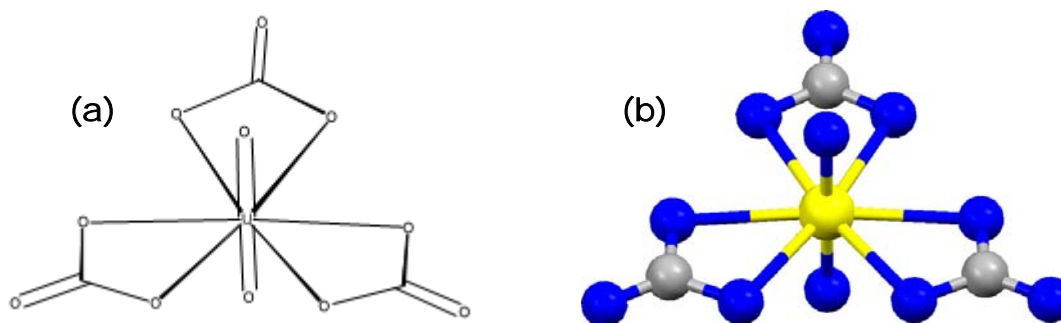
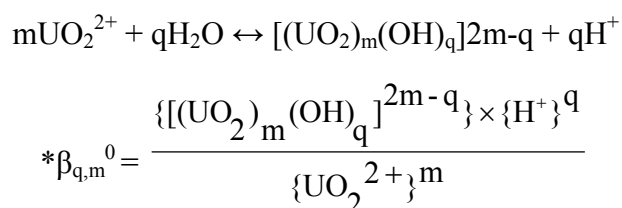


Figure 53 : Représentations tridimensionnelles de Lewis (a) ²⁰⁸ et en boules (b) ^{189 192 204} de la structure de $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})$ (charges non indiquées sur la figure).

1.2 Aspects thermodynamiques

1.2.1 Spéciation en l'absence de ligand

La constante de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle et la réaction de formation associée sont données par l'équation 18 :



Équation 18 : réaction et constante de formation des produits d'hydrolyse de l'ion uranyle. Les coefficients stœchiométriques de la réaction d'hydrolyse sont donnés par m et n. Les crochets (“{espèce}”) correspondent aux activités des espèces.

D'après la base de données de CHESSE, la Schoepite $((\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ est censée être la phase minérale d'U la plus stable thermodynamiquement. Ce minéral est un produit d'altération de l'uraninite dans les dépôts hydrothermaux.

Espèce	Réaction	Log(K) _{CTDP}	Log(K) _{Grenthe et al.}
Schoepite	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Schoepite} + 2\text{H}^+$	-4,8333	-4.83

Figure 54 : réaction et constante de formation de la Schoepite cristalline, les valeurs CTDP ¹⁵² et de Grenthe *et al.* ¹⁸⁰ étant très sensiblement identiques.

La courbe de solubilité de la Schoepite cristalline est présentée dans la figure 55. Les solutions uranyle utilisées dans cette thèse (pH<4 et concentration en uranium $\leq 10\mu\text{M}$) sont sous-saturées vis-à-vis de cette phase minérale.

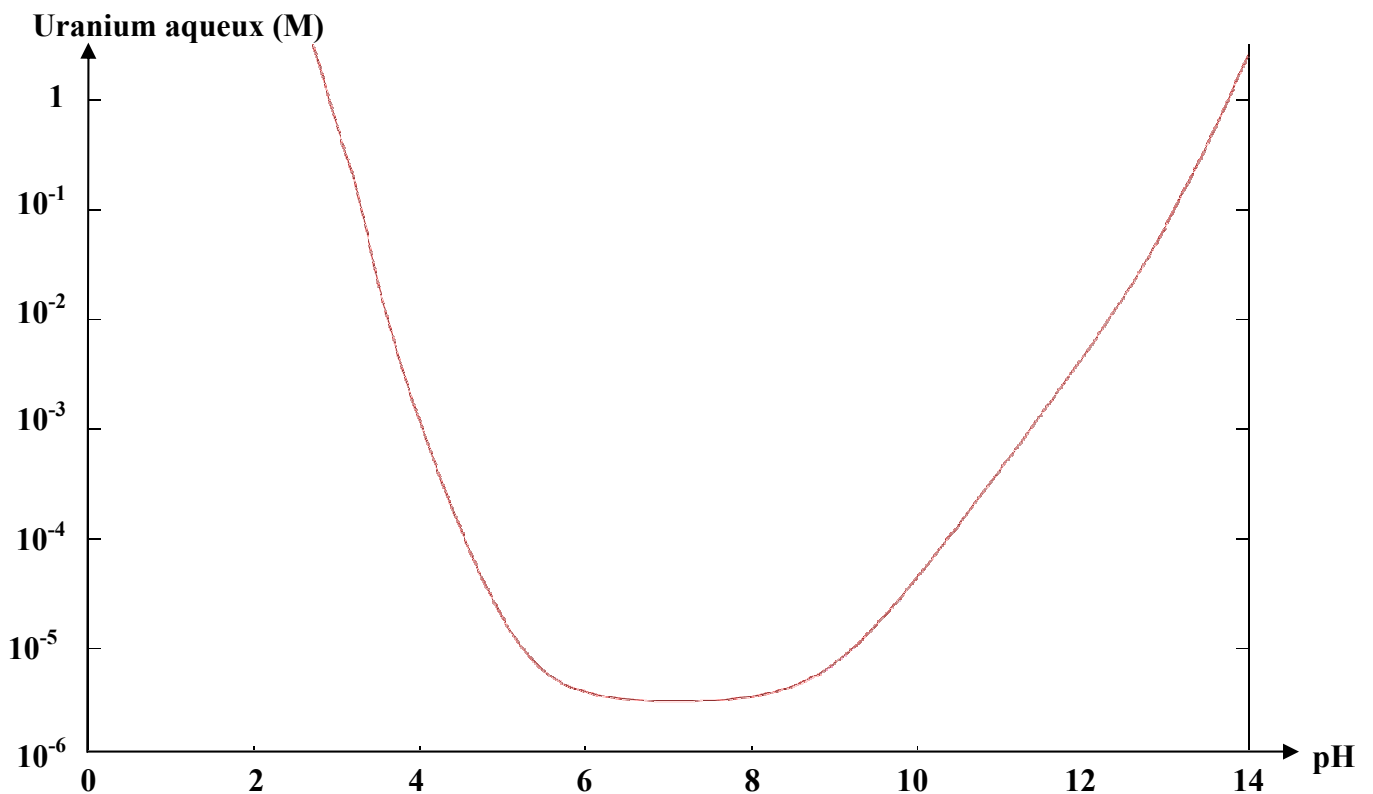


Figure 55 : concentration en l'uranium en fonction du pH à l'équilibre avec la Schoepite ^{152 153}.

Dans la littérature, les domaines d'existence de certains produits d'hydrolyse de l'uranyle ont été sujets à débats. Ainsi, en comparant différents travaux ^{193 194}, il apparaît que ceux-ci ne s'accordaient pas sur toutes les valeurs de constantes de formation d'espèces, notamment $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Le tableau 14 reporte les valeurs sélectionnées par certains auteurs. D'autres études ^{195 196 169 197 198} ont complété le jeu de valeurs obtenues. Il y a à présent un consensus au sujet des données thermodynamiques à utiliser pour U : il s'agit d'une compilation de données établies par Guillaumont *et al.* en 2003 ¹⁹⁹.

<i>Espèce</i>	<i>Réaction</i>	<i>Fuger et al.</i> ¹⁹³	<i>Grenthe et al.</i> ²¹⁸
$UO_2(OH)_2$	$UO_2^{2+}(aq) + 2H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+(aq)$	$-(13,00 \pm 0,25)$	$\leq -10,3^*$
$UO_2(OH)_3^-$	$UO_2^{2+}(aq) + 3H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_3^-(aq) + 3H^+(aq)$	-	$-(19,2 \pm 0,4)^*$
$UO_2(OH)_4^{2-}$	$UO_2^{2+}(aq) + 4H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$	-	$-(33 \pm 2)^*$
$(UO_2)_2(OH)^{3+}$	$2UO_2^{2+}(aq) + H_2O \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)^{3+}(aq) + H^+(aq)$	$-(4,06 \pm 0,15)$	$-(2,7 \pm 1,0)^*$
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$2UO_2^{2+}(aq) + 2H_2O \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+}(aq) + H^+(aq)$	$-(5,54 \pm 0,04)$	$-(5,62 \pm 0,04)$
$(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$	$3UO_2^{2+}(aq) + 4H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_4^{2+}(aq) + 4H^+(aq)$	-	$-(11,9 \pm 0,3)$
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	$3UO_2^{2+}(aq) + 5H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+(aq) + 5H^+(aq)$	$-(15,44 \pm 0,10)$	$-(15,55 \pm 0,12)$
$(UO_2)_3(OH)_7^-$	$3UO_2^{2+}(aq) + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^-(aq) + 7H^+(aq)$	-	$-(31 \pm 2)^*$
$(UO_2)_4(OH)_7^+$	$4UO_2^{2+}(aq) + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^+(aq) + 7H^+(aq)$	-	$-(21,9 \pm 1,0)^*$

Tableau 14 : constantes de formations ($\log^* \beta_{q,m}^0$) de produits d'hydrolyse de l'ion uranyle reportées dans la littérature et réactions associées. Valeurs pour l'état standard, à 298°K et force ionique nulle. * = valeurs estimées. ^{193 196 197 198 204 218}

Les courbes de spéciation présentées ici ont été obtenues en utilisant le logiciel CHESS ¹⁵³, qui est basé sur la « Common Thermodynamic Database Project » ¹⁵², mais en utilisant les données issues de Guillaumont *et al.* ¹⁹⁹. Il a été nécessaire de conformer ces valeurs à la nomenclature de CHESS. Les données thermodynamiques utilisées pour effectuer les calculs thermodynamiques sont groupées sur le tableau 15.

Espèce	Réaction	Log(K)_{Guil.}
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	$2H_2O + 2UO_2^{2+} \leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-5,620
$(UO_2)_4(OH)_7^+$	$4UO_2^{2+} + 7H_2O \leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$	-21,900
$(UO_2)_3(OH)_7^-$	$3 UO_2^{2+} + 7 H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^- + 7H^+$	-32,200
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	$3 UO_2^{2+} + 5H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	-15,550
$UO_2(OH)_2(aq)$	$UO_2^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$	-12,150
$UO_2(OH)_3^-$	$UO_2^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	-20,250
$UO_2(OH)^+$	$UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)^+ + H^+$	-5,250
$UO_2(OH)_4^{2-}$	$UO_2^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-32,400

Tableau 15 : données thermodynamiques (Guillaumont) ¹⁹⁹ utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).

La courbe de spéciation de l'ion uranyle en solution (figure 56) indique que, dans les conditions de travail étudiées dans cette thèse (c'est-à-dire pH 3,3), U se trouve en solution sous la forme d' UO_2^{2+} .

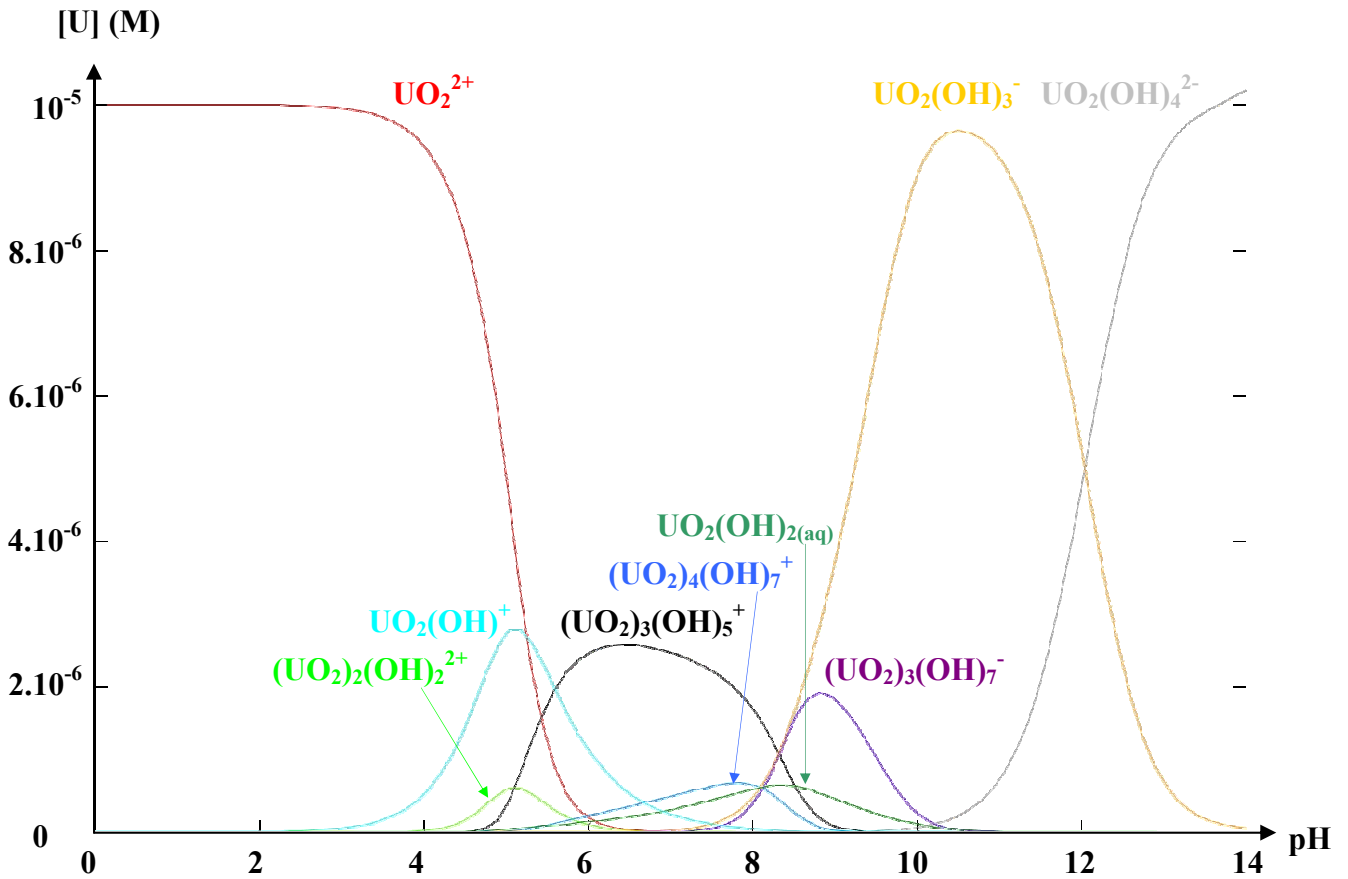
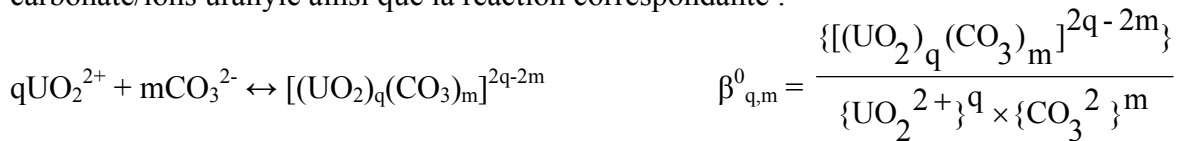


Figure 56: diagramme de spéciation de 10^{-5} M d'uranium en fonction du pH ^{199 152 153}.

1.2.2 Spéciation en présence d'anions carbonate

Voici l'équation menant à la constante de formation des complexes ions carbonate/ions uranyle ainsi que la réaction correspondante :



avec les crochets (“{espèce}”) correspondant aux activités des espèces.

Les valeurs, normalisées pour être utilisées dans CHESS, sont données dans le tableau 16.

Espèce	Réaction	Log(K) _{Guil.}
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 3\text{H}^+$	-9,1464
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^- + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-0,3888
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$2\text{HCO}_3^- + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	-4,0476
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	$\text{HCO}_3^- + 2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 4\text{H}^+$	-11,1964

Tableau 16 : données thermodynamiques sélectionnées par Guillaumont *et al.* (2003) ¹⁹⁹ et utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C).

En solution aqueuse, en fonction du pH, les anions carbonate prennent la forme d'ions carbonate (CO_3^{2-}), d'ions hydrogencarbonate (HCO_3^-) ou d'ions dihydrogencarbonate (H_2CO_3).

Le diagramme de spéciation de l'uranium(VI) dans une solution (NaCl 0,01M) à l'équilibre vis-à-vis du CO_2 atmosphérique est donné dans la figure 57. À un pH de 3,3, l'uranium(VI) est majoritairement présent sous forme d'ions UO_2^{2+} (non montrés sur la figure). À la concentration en ion uranyle considérée dans les calculs (10^{-5}M), les solutions uranyle sont sursaturées vis-à-vis de la schoepite entre pH 5 et 9.

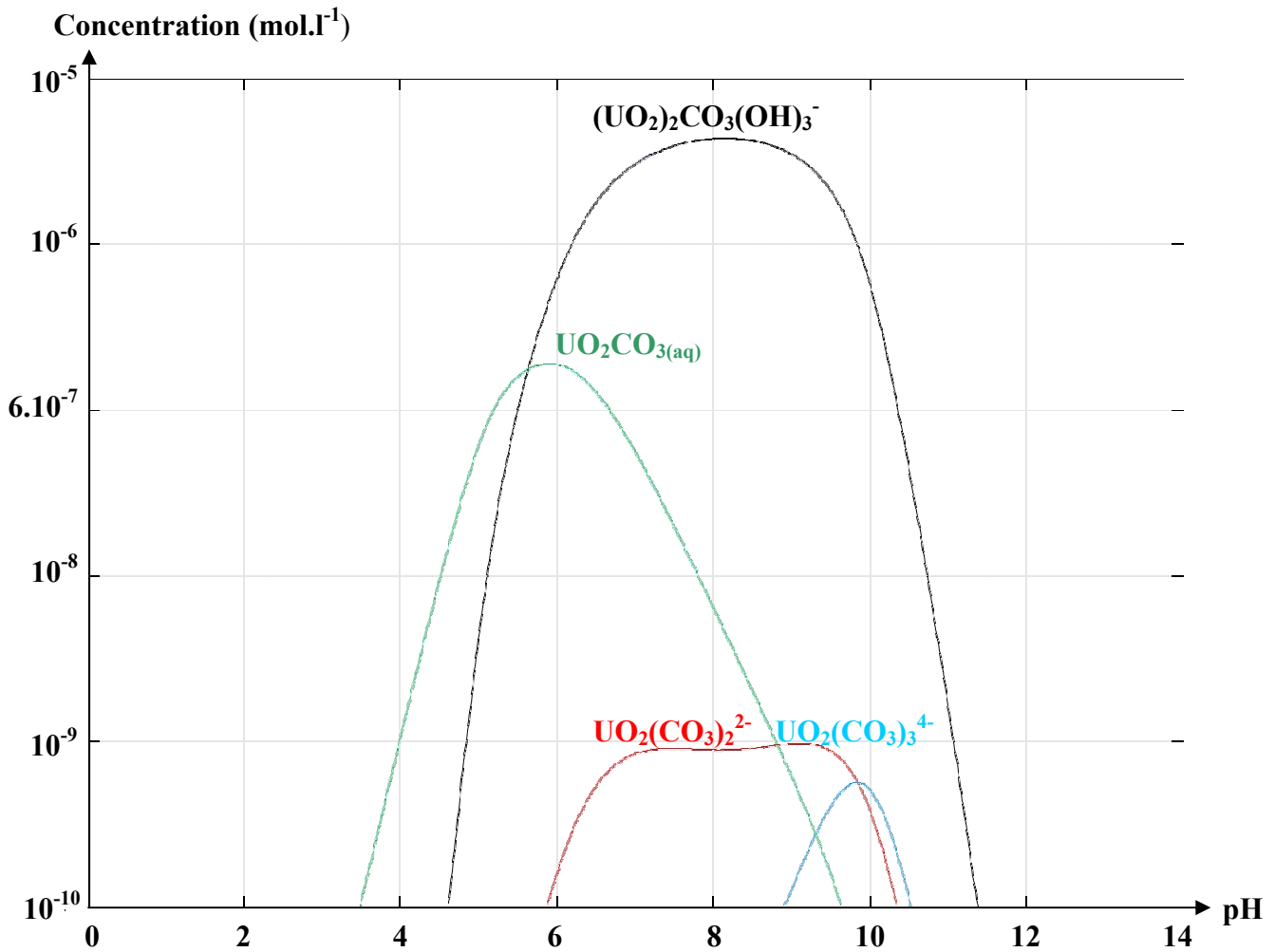


Figure 57: Distribution calculée des complexes carbonate-uranyle apparaissant dans 0,01M NaCl à 298 K, en présence de $10\ \mu\text{M}$ d'ion uranyle et à l'équilibre vis-à-vis du CO_2 atmosphérique (fugacité = $3,14 \cdot 10^{-4}$) en fonction du pH. Les autres espèces ont été volontairement omises. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 16^{153 199}.

1.2.3 Spéciation en présence d'anions phosphate

En solution, les ions uranyle et phosphate présentent une forte affinité assurant une bonne stabilité aux complexes qu'ils forment^{37 222}. Il a été montré que les ions phosphate et polyphosphate forment avec l'ion uranyle des espèces insolubles sur une large gamme de pH²⁰⁰. Ces espèces peuvent donner lieu à des phénomènes de précipitation, y compris aux pH acides. Aux pH inférieurs à 6, i.e. dans les conditions de cette étude, l'espèce prédominante est un complexe phosphate-uranyle bidentate soluble²⁰⁰.

Les figures ci-dessus montrent les distribution calculées des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH (2-4), dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M d'ions uranyle et pour différentes concentrations totales en ion phosphate : 10 μ M (figure 58), 100 μ M (figure 59), 400 μ M (figure 60) et 900 μ M (figure 61). Le tableau 17 présente les données thermodynamiques concernant les complexes formés par les ions uranyle et phosphate.

Espèce	Réaction	Log(K)
UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ \leftrightarrow UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺	10,4951
UO ₂ HPO ₄ (AQ)	HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ \leftrightarrow UO ₂ HPO ₄ (AQ)	7,240
UO ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ \leftrightarrow UO ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺	0,9082

Tableau 17 : données thermodynamiques utilisées lors des calculs thermodynamiques effectués dans cette thèse (25°C) ¹⁹⁹.

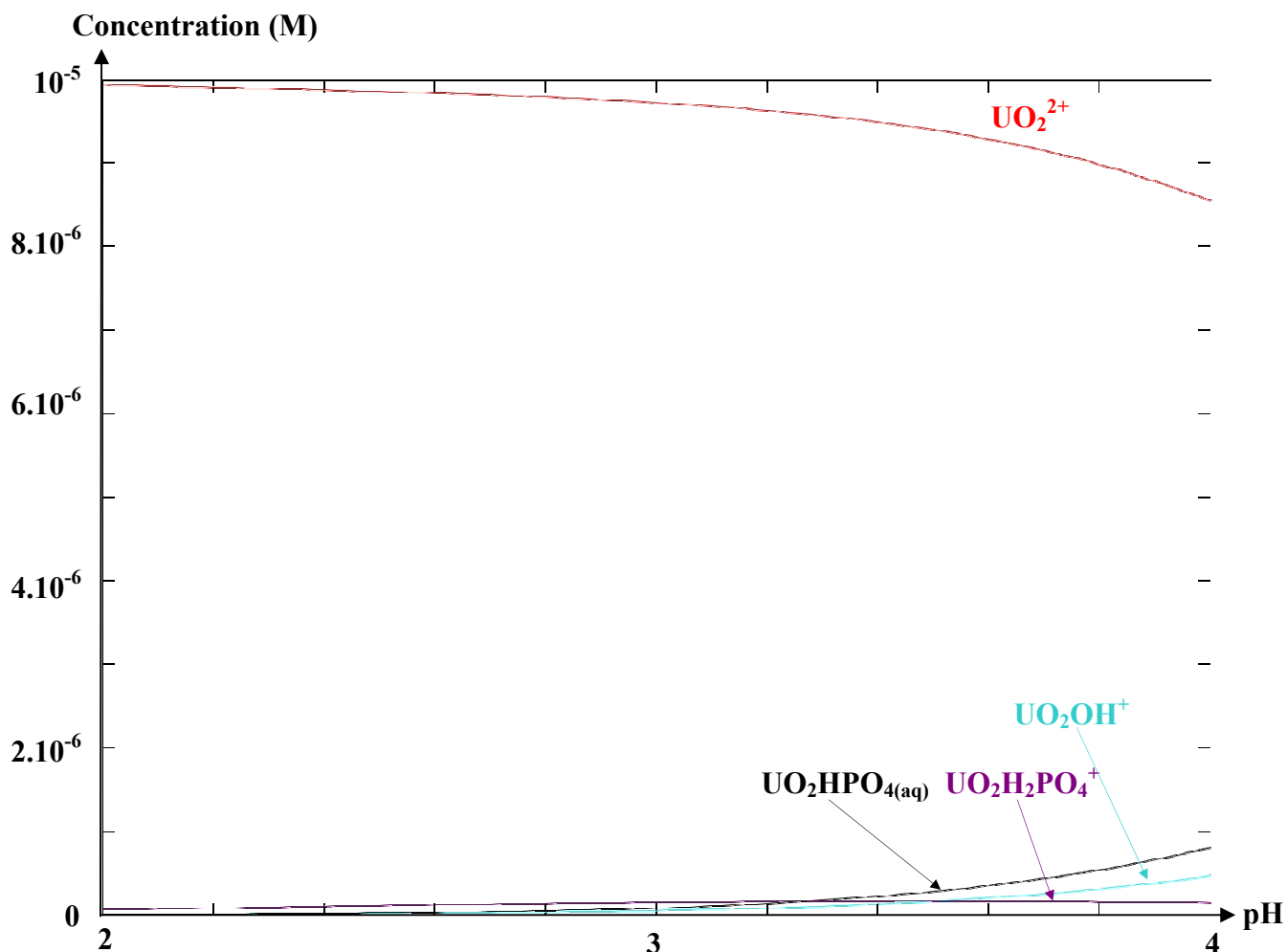


Figure 58 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 10 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

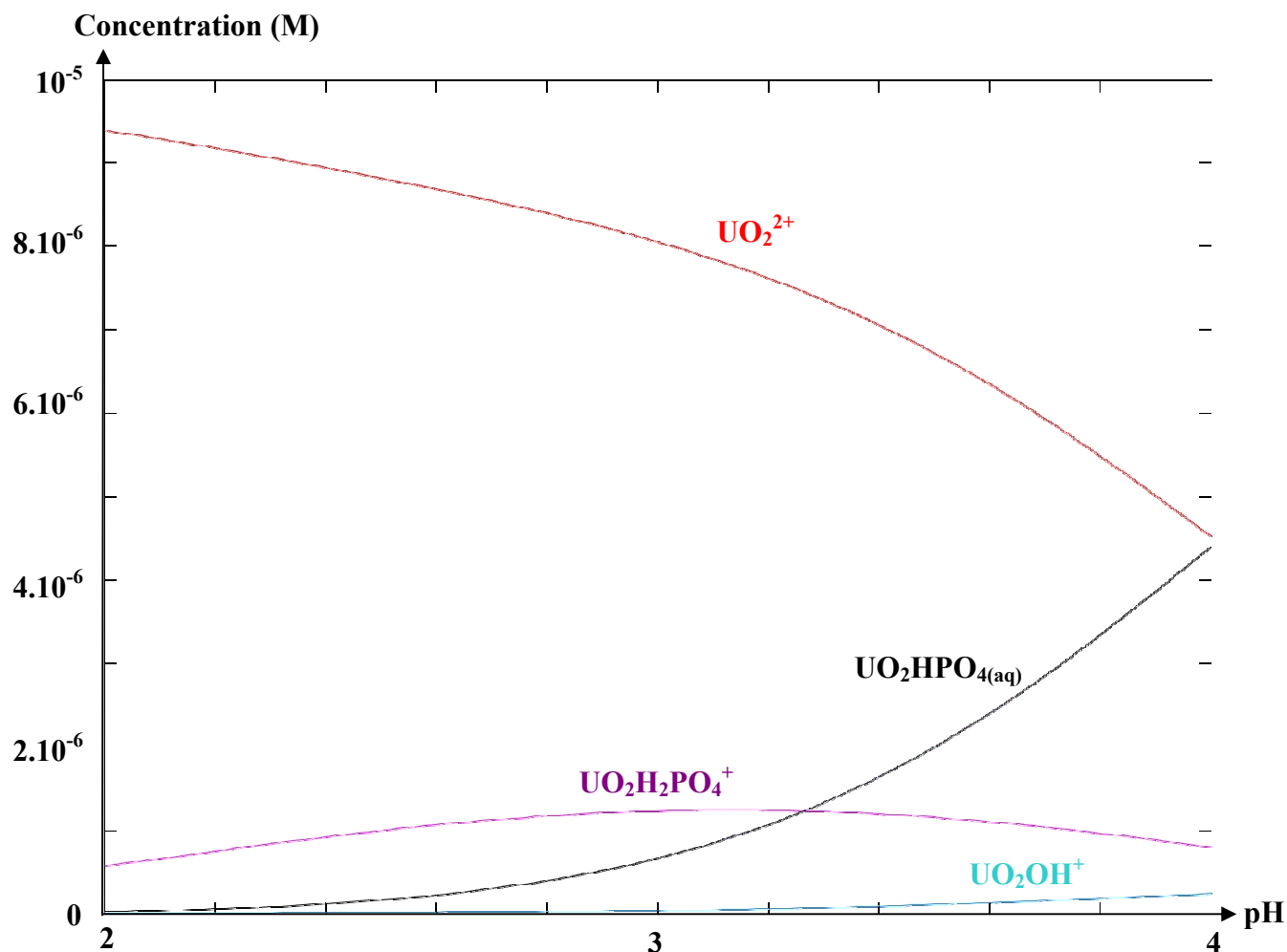


Figure 59 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01 M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de $10\mu\text{M}$ et en ions phosphate de $100\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

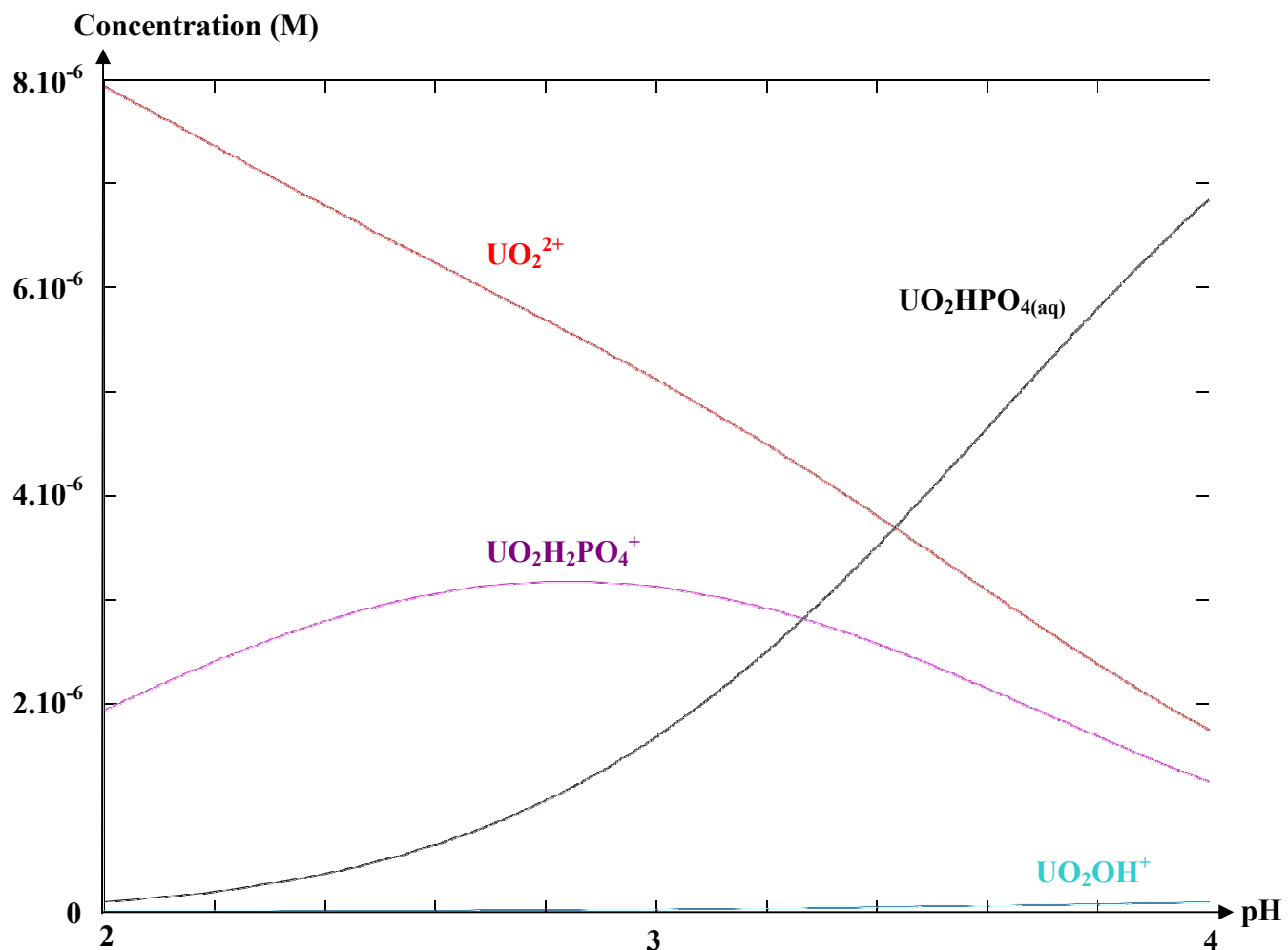


Figure 60 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de $10\mu\text{M}$ et en ions phosphate de $400\mu\text{M}$. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

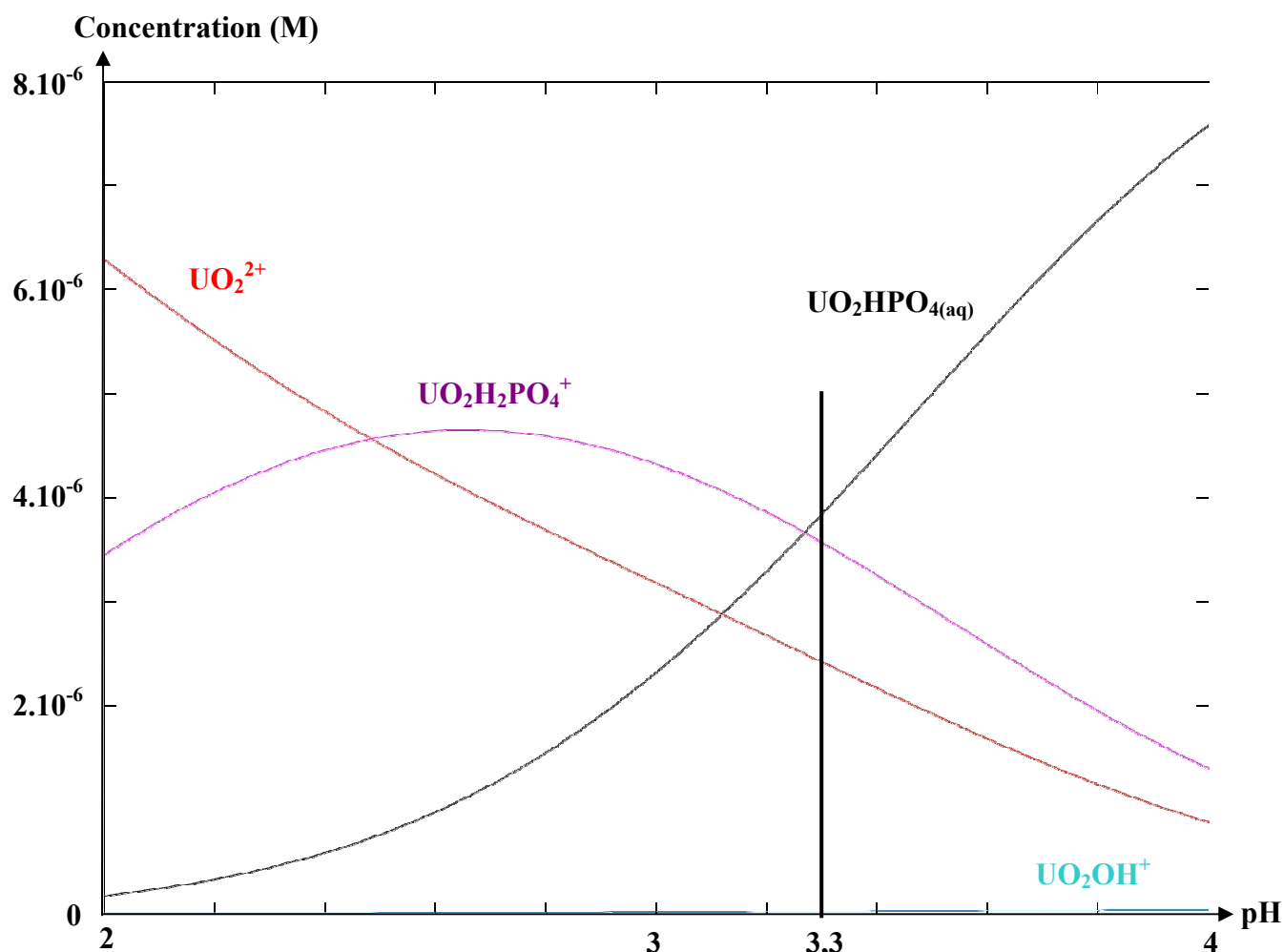


Figure 61 : Distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, dans des solutions électrolytes 0,01M NaCl à 298 K, pour des concentrations totales en U(VI) de 10 μ M et en ions phosphate de 900 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 17.

La spéciation aqueuse de l'ion phosphate en solution est exposée au chapitre 3.1 (figure 33). Les complexes uranyle/phosphate qui se forment à pH croissant sont :

- $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$
- $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$
- UO_2PO_4^-

Les deux premiers complexes sont présents dans les solutions expérimentales à pH 3,3 utilisées dans cette thèse (pH 3,3), et deviennent les espèces majoritaires de l'ion uranyle pour des concentrations aqueuses en phosphate supérieures à 400 μ M.

Dans les conditions de concentration et de pH investiguées, il est également possible de précipiter des phosphate d'uranyle. Les indices de saturation à pH 3,3 (figure 62) montrent que la précipitation est possible pour une concentration en ions phosphate de 900 μ M. Les données thermodynamiques utilisées sont reportées dans le tableau 18.

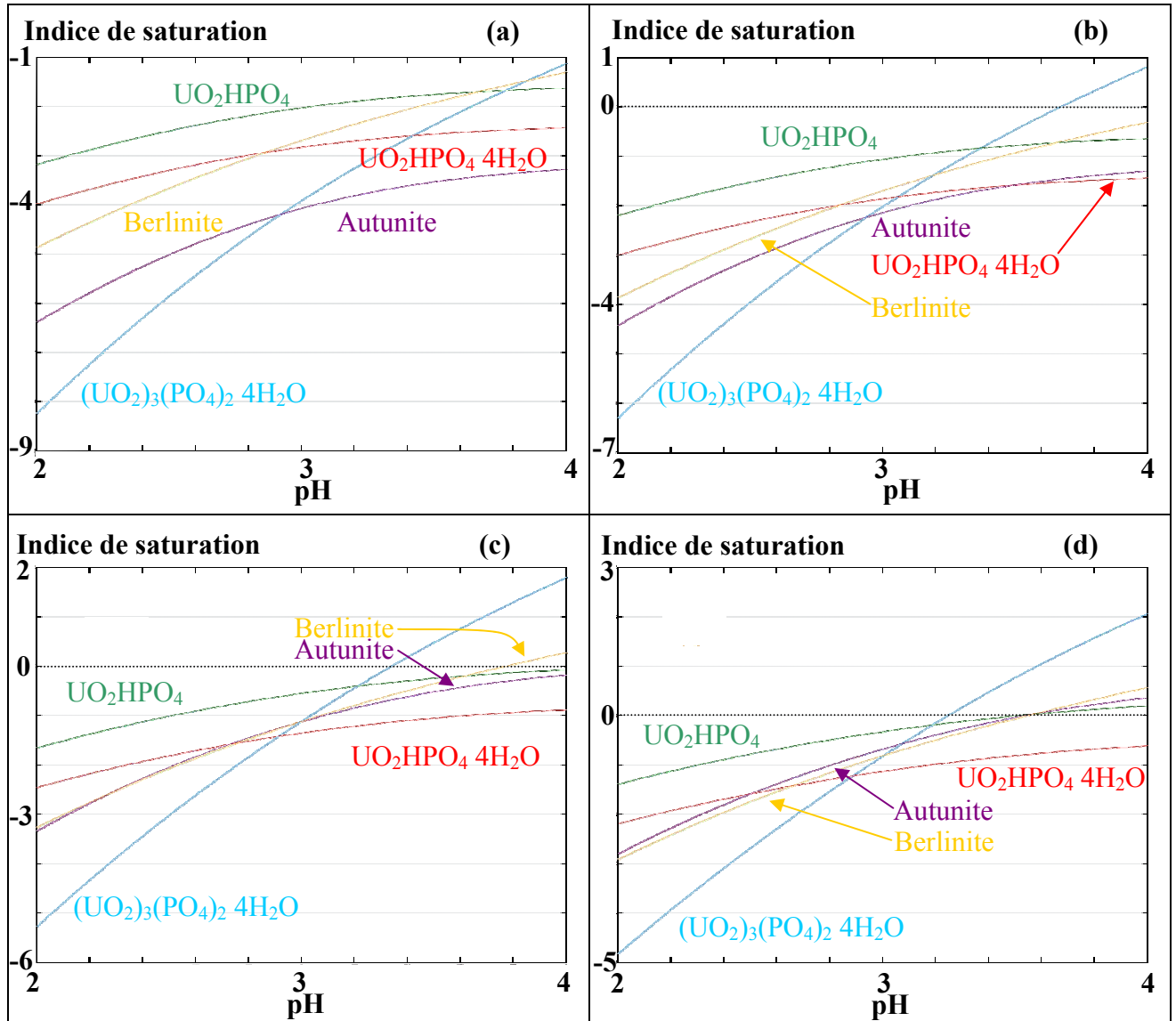


Figure 62 : évolution des indices de saturation, vis-à-vis de phosphate d'uranyle, de solutions électrolytes (0,01M NaCl) à 298K et à pH 2-4, pour des concentrations aqueuses totales en U(VI) de 10 μ M, en Al de 1 mM et en ions phosphate de 10 μ M (a), 100 μ M (b), 400 μ M (c) et 900 μ M (d).

Espèce	Réaction	Log(K)
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ 4H ₂ O	$2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	24,7102
UO ₂ HPO ₄ 4H ₂ O	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,8751
UO ₂ HPO ₄	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HPO}_4$	12,6782
Autunite	$2 \text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Autunite}$	25,3372

Tableau 18 : réaction et constante de formation de phosphate d'uranyle^{152 199}.

2 Revue bibliographique : l'adsorption et la spéciation de U(VI) à l'interface solution / minéral ou colloïde.

En utilisant la spectroscopie EXAFS, certains auteurs ont mis en évidence que, dans des systèmes à pH acide ou basique (pH compris entre 4 et 8) contenant initialement de 10 à 100 μM d'uranyle, U(VI) forme des complexes d'uranyle mononucléaires bidentates en sphère interne sur les surfaces d'oxydes de fer^{64 173 201}. Il a été montré que l'ion UO_2^{2+} adsorbé à un pH 3,5 sur des surfaces d'oxydes d'aluminium/de silice ou de silicates forme de tels complexes^{201 202 203}. La formation additionnelle d'espèces de surface polymériques à pH neutre a été mise en évidence, lorsque le taux de recouvrement surfacique sur l'alumine et la silice par l'uranium atteint respectivement 0,1 $\mu\text{mole d'U/m}^2$ et 0,5 $\mu\text{mole d'U/m}^2$, pour une concentration initiale en U d'environ 40 μM ²⁰². La formation de nombreuses espèces de surface sur l'alumine, la silice et les silicates a été démontrée en utilisant des techniques spectroscopiques capables de détecter des environnements de coordination d'U distincts, *i.e.* la SLRT (ou TRLFS pour « Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy ») et XPS (pour « X-Ray Photoelectron Spectroscopy »). Il a été montré que, pour l'uranyle adsorbé à l'état de traces sur la silice, trois espèces fluorescentes en fonction du pH, supposées être des complexes surfaciques d'uranyle mononucléaires bidentates distincts en sphère interne⁶³. Pour des taux de recouvrement surfaciques en U modérés et élevés (de 1 $\mu\text{mole d'U/m}^2$ à 15 $\mu\text{mole d'U/m}^2$) sur le quartz, deux composants de surface d'uranyle dépendant du pH ont été détectés par XPS^{168 204}. Ces résultats ont été interprétés par la coexistence de complexes de surface mononucléaires en sphère interne et d'espèces polynucléaires de surface de type schoepite, dont la formation est indépendante de la spéciation en solution *i.e.* de la présence d'espèces uranyle mononucléaires, polynucléaire, ou colloïdales en solution ($3 < \text{pH}_{\text{final}} < 8$ et $10 \mu\text{M} < [\text{U}]_{\text{initiale}} < 100 \mu\text{M}$). Des études TRLFS montrent que quatre espèces d'uranyle coexistent sur la montmorillonite²⁰⁵. Pour des taux de recouvrement surfaciques par U faibles, les complexes mononucléaires en sphère interne (moins de 3%) sont prépondérants à la surface de la montmorillonite, bien que des espèces monomériques ou oligomériques de U soient présentes en solution ($3 < \text{pH}_{\text{final}} < 7$ et $40 \mu\text{M} < [\text{U}]_{\text{initiale}} < 200 \mu\text{M}$).

Concernant les (hydr)oxydes d'aluminium, deux espèces de surface dépendantes du pH ont été observées par XPS et/ou TRLFS pour les faibles taux de recouvrement (moins de 0,07 $\mu\text{mole d'U/m}^2$) sur la γ -alumine²⁰⁶ ainsi qu'aux moyens et forts taux de recouvrement (entre 0,05 $\mu\text{M d'U/m}^2$ et 0,5 $\mu\text{M d'U/m}^2$) pour la gibbsite²⁰⁷, pour des solides équilibrés avec respectivement 100 μM et 10 $\mu\text{M d'U}$ initial en solution. Certains résultats²⁰² ont été interprétés comme étant dû à la formation de complexes d'uranyle polynucléaires aux pH proches de la neutralité, et ceci en plus de la complexation mononucléaire en sphère interne se produisant aux pH acides²⁰⁷. Il a également été suggéré que les espèces de surface de U sont liées à la spéciation aqueuse de U²⁰⁶. L'adsorption d'ions UO_2^{2+} libres est observée à faible pH, tandis que l'adsorption d'espèces polynucléaires est observée aux pH supérieurs à 5.

Ainsi, les études spectroscopiques ont montré que l'ion uranyle peut former de multiples espèces à l'interface minéral / solution, et que la spéciation est dépendante de paramètres tels que le pH et le taux de recouvrement en uranium du solide. La nature des espèces de U adsorbées est donc fonction aussi bien de la chimie de la solution que des caractéristiques de la surface minérale.

L'effet de ligands dissous sur la spéciation de U(VI) a été particulièrement étudié dans le cas des ions carbonate, très abondants dans la géosphère²⁰⁸. L'influence des ions carbonate

sur la spéciation aqueuse des ions uranyle et sur leur adsorption est à présent bien connue^{1 64 209}. Ces deux espèces forment des complexes extrêmement stables²¹⁰, et l'ion uranyle a une forte tendance à former des complexes de carbonates dissous^{171 211 212 213 214}, les carbonates d'uranyle étant parmi les composés de l'uranium les plus solubles²¹⁵. L'uranium est présent dans certaines eaux souterraines sous forme de complexes carbonatés²¹⁶; la stabilité de ces structures a pour conséquence le fait que la quantité d'uranium en solution peut être supérieure à celle estimée par les modèles. Ainsi, la formation de complexes avec les ions carbonate augmente la solubilité de minéraux contenant de l'uranium et défavorise l'adsorption de l'U, augmentant sa mobilité dans l'environnement²¹¹. Dans l'eau de mer, l'uranium dissout est présent presque exclusivement sous forme de complexes carbonatés²¹⁷. L'ion uranyle est alors entouré de groupes carbonate¹, dont le nombre varie de un à trois en fonction de la concentration en ions carbonate²¹⁸. Il a été montré que les ions carbonate peuvent influencer l'incorporation de l'uranium dans la calcite produite par des foraminifères planctoniques²¹⁰. D'autres phénomènes biologiques peuvent également impliquer les ions carbonate et l'uranium. Par exemple, la réduction microbienne des sulfates peut permettre de concentrer U¹⁸. Mais il a également été observé que la concentration en ions carbonate pouvait affecter l'adsorption de l'uranium sur la calcite²¹⁰. De plus, une augmentation de la concentration en ions carbonate ou du pH diminue l'adsorption de l'uranium sur différentes surfaces solides, dont l'oxyde de titane, les oxy-hydroxydes ferriques, les argiles et les acides humiques. À l'inverse, l'uranium peut précipiter en présence d'ions carbonate et de certains éléments alcalins²¹⁹ les ions carbonate influençant la formation de structures uranyle-éléments alcalins^{220 221}.

Les ions phosphate et uranyle forment également des complexes stables^{37 222}. Il a été montré que l'addition d'ions phosphate en solution augmente la rétention de l'uranyle sur la ferrihydrite, à pH faible⁶⁰. Il a été suggéré que des complexes de surface ternaires se forment à la surface de la ferrihydrite. La possibilité de la formation d'un précipité de surface de type phosphate ferrique qui aurait une grande affinité chimique pour U(VI) a également été évoquée. La formation de précipités de surface a été mise en évidence dans le cas d'un oxyanion autre que le phosphate, l'arsenate. Il a été reporté des données EXAFS montrant la présence de précipités d'arsenate d'uranyle (ayant une structure proche de celle de $UO_2 \cdot HAsO_4 \cdot 4H_2O$) sur la γ -alumine, pour des concentrations aqueuses élevées en U(VI) et arsenate³⁷. Ainsi, il est primordial de réaliser une étude de l'influence de paramètres clés, tels que la concentration de surface en ions phosphate et le temps de réaction, pour confirmer ou infirmer l'intervention de mécanismes multiples (complexation et précipitation de surface) lors de l'adsorption de l'ion uranyle sur le corindon.

3 Étude de l'adsorption de U(VI) sur le corindon en présence d'ions phosphate, à pH 3,3.

3.1 Procédures expérimentales

Les expériences ont été réalisées avec de l'eau ultrapure, des réactifs de pureté analytique (HCl, NaCl, NaHPO₄, NaOH), et les colloïdes d' α -alumine (taille ~400 nm) décrits précédemment (chapitre 1.1). Une solution mère d'uranyle a été préparée en dissolvant du nitrate d'uranyle hexahydraté (Fluka) dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 0,1 molaire. Sur les courbes d'adsorption présentées dans cette thèse, chaque point est issu d'une expérience en réacteur fermé effectuée à t_R , $[PO_4]_{I, AQ}$ et $[U]_{I, AQ}$ donnés, avec un pré-équilibre corindon/solution phosphatée de 3 heures qui précède l'ajout d'uranyle dans la suspension.

3.1.1 Expériences en réacteur fermé

Voici la procédure suivie lors des expériences en réacteurs fermés :

- Une suspension colloïdale de corindon, avec un rapport solide / solution (r) de 2,5 g/L, est préparée dans un tube en polyéthylène haute densité (PEHD) comme décrit précédemment (chapitre 3, paragraphe 2.1).
- Le tube fermé est placé sur un agitateur et modérément agité à 298°K pendant trois heures.
- Passé ce délai, les ions uranyle sont ajoutés à la suspension. La concentration initiale en ions uranyle désirée ($[U]_{I, AQ}$, exprimée en mol/L) est ajustée à l'aide de l'ajout d'une aliquote de la solution mère uranyle. Le tube PEHD est replacé à l'agitation pour une période variable (T_R).
- À la fin de l'agitation, le pH final de l'expérience est mesuré et le tube est centrifugé à 8000 tours/minute durant 2,5 heures (ce qui correspond à un seuil de coupure de 15 nm pour le corindon colloïdal).
- Une aliquote du surnageant est prélevée pour déterminer la concentration finale de phosphate en solution, $[PO_4]_{F, AQ}$ (exprimée en mol/L), par spectrophotométrie visible (mesure de l'absorbance à 700 nm du complexe vanadomolybdique de l'ion phosphate), et les concentrations finales de l'uranium et de l'aluminium en solution (analyse ICP-MS, limite de détection 5 μ g/l, incertitude 2%).

3.1.2 Mesures de mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes de corindon phosphatés en suspension a été mesurée avec un zétamètre Malvern NanoZS. Ces suspensions ont été obtenues en suivant la même procédure que celle décrite précédemment (chapitre 3.1.1). La ME a été convertie en potentiel ζ en utilisant l'équation de Smoluchowski décrite aux chapitres 2 (section 3) et 3 (section 2.2).

3.1.3 Expériences IRTF RTA

La structure des espèces adsorbées a été étudiée à l'aide d'un spectroscope Bruker Equinox IFS 55, équipé d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) horizontal en Germanium et d'un détecteur en Mercure Cadmium Tellure (MCT).

Avant les expériences, la surface du cristal a été recouverte d'une couche de colloïdes de corindon selon la procédure décrite dans le chapitre 3 (3.2.3) (voir aussi annexe II), en utilisant une suspension colloïdale de corindon (à 25 g/l) préparée à partir d'une solution 0,01 M NaCl à pH 3,3. Le cristal recouvert de colloïdes de corindon est alors mis en contact avec un électrolyte 0,01M NaCl à pH 3,3 et un spectre de référence est enregistré de suite. Puis des spectres IRTF sont acquis toutes les 20 minutes (en moyennant 2000 scans ayant une résolution de 4 cm^{-1}). Après acquisition du premier spectre IRTF, le système électrolyte/corindon est pré-équilibré pendant 3 heures. Le système électrolyte/corindon est ajusté à une concentration en ions phosphate désirée (17 ou $200\mu\text{M}$) passé ce délai. Enfin, le système corindon/solution phosphatée est ajusté à la concentration en ion uranyle désirée (3 ou $7\mu\text{M}$) 6 heures après le début de l'expérience.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Adsorption de l'ion uranyle dans des suspensions d'alumine phosphatées

La figure 63 montre la quantité d'U(VI) adsorbée ($[U]_s$) à pH 3,3 en fonction de la quantité de PO_4 adsorbée ($[PO_4]_s$) sur des colloïdes de corindon en suspension dans 0,01M NaCl. Les points obtenus pour l'adsorption de U sont issus d'expériences individuelles menées à des valeurs de $[U]_{I,AQ}$ de $\sim 1\mu M$ ou $\sim 10\mu M$, pour différentes concentrations initiales en ions phosphate ($0 \leq [PO_4]_{I,AQ} \leq 900\mu M$) et différents temps d'équilibrage des suspensions après l'ajout d'uranyle ($19 \text{ heures} \leq t_R \leq 14 \text{ jours}$).

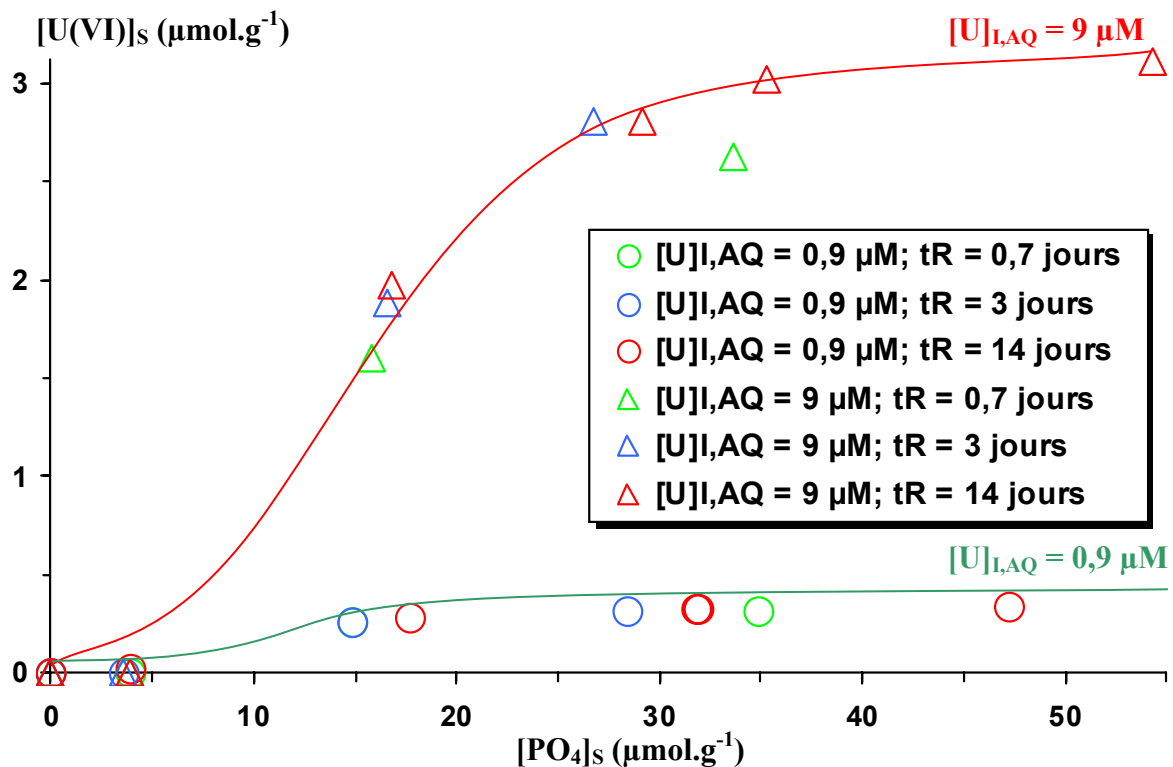


Figure 63: quantité d'uranyle adsorbée ($[U(VI)]_s$) sur le corindon à pH 3,3 en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbée ($[PO_4]_s$), pour différentes concentrations aqueuses initiales des ions uranyle ($[U]_{I,AQ}$) et phosphate des suspensions, et différents temps d'équilibrage du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t_R).

Les précédentes études cinétiques ont montré qu'en l'absence d'ion uranyle, l'adsorption des ions phosphate sur le corindon est rapide au cours de la première heure de contact corindon / solution phosphatée. La quantité d'ions phosphate adsorbée la première heure atteint en effet 90% de celle adsorbée au bout de 14 jours⁴⁰. La figure 64 et la figure 65 montrent les isothermes d'adsorption des ions phosphate (se conformant à l'isotherme de Freundlich) obtenues sur l'adsorption des ions phosphate, pour différentes valeurs de t_R et $[U]_{I,AQ}$ ⁴⁰ sur la cinétique d'adsorption dans des suspensions sans ions uranyle.

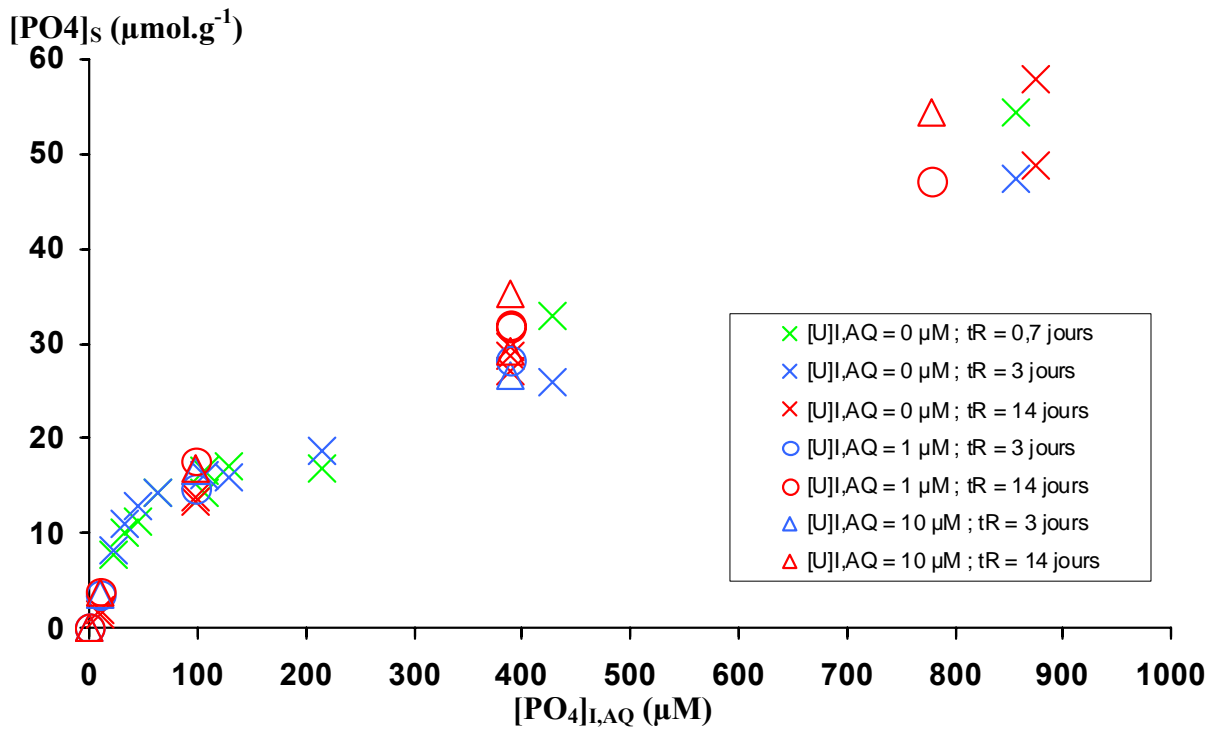


Figure 64 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de la quantité d'ions phosphate adsorbée sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 . Séries réalisées à différentes concentrations initiales en uranyle ($[U]_{I,AQ}$) et à différents temps d'équilibre du système corindon / ion phosphate / ion uranyle (t_R).

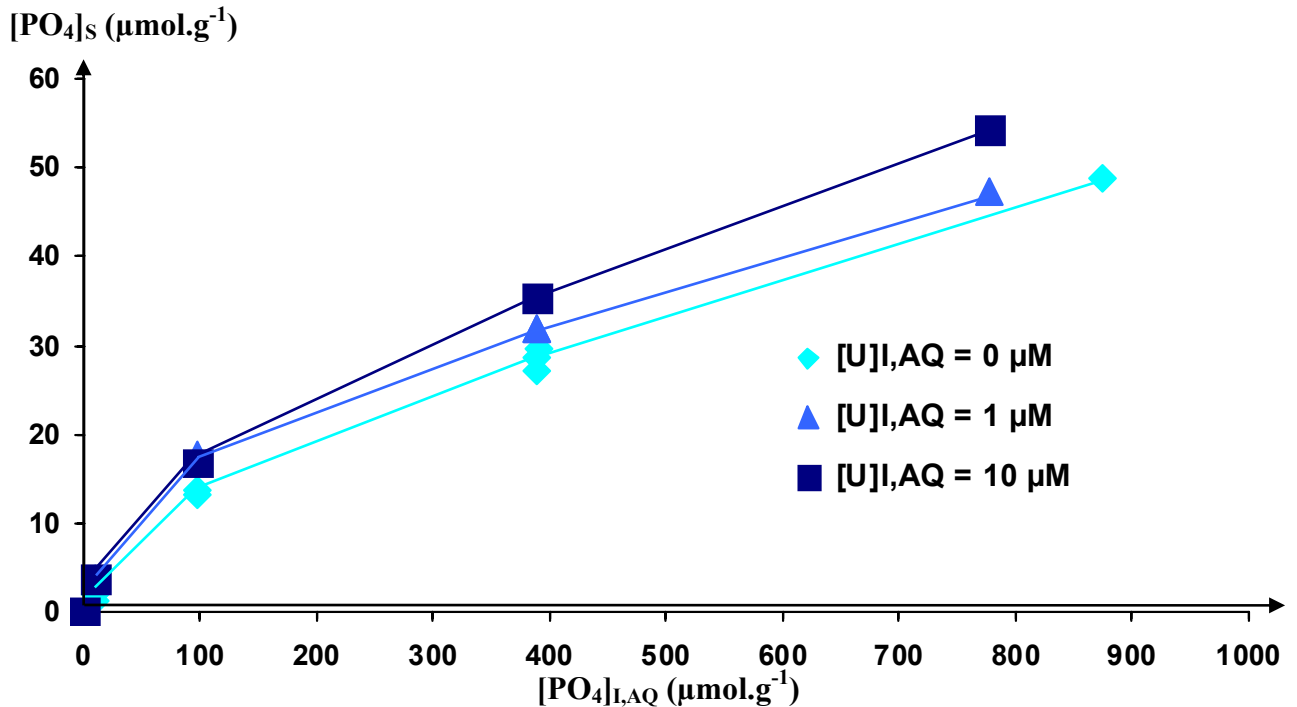


Figure 65 : tracé en fonction de la concentration aqueuse initiale en ions phosphate ($[PO_4]_{I,AQ}$) de la quantité d'ions phosphate adsorbés sur le corindon (2,5 g/L, 0,01 M NaCl) à pH 3,3 après 14 jours, pour des séries réalisées avec différentes concentrations initiales en uranyle ($[U]_{I,AQ}$).

Aucune adsorption d'ions uranyle n'a été observée dans les suspensions ayant les concentrations initiales en ions phosphate les plus faibles ($< 11\mu\text{M}$). Dans ces suspensions, les ions phosphate sont adsorbés quantitativement, i.e. ces derniers apparaissent principalement en tant qu'espèces adsorbées. Dans les suspensions à $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$ élevée, où les ions phosphate sont répartis entre la solution et la surface du corindon, $[\text{U}]_{\text{S}}$ augmente rapidement avec $[\text{PO}_4]_{\text{S}}$ jusqu'à atteindre une valeur constante du rapport $[\text{U}]_{\text{S}}/[\text{PO}_4]_{\text{S}}$ (e.g. 1/12 pour $[\text{U}]_{\text{I, AQ}} = 9\mu\text{M}$). Ainsi, l'adsorption de U sur le corindon requière la présence d'ions phosphate et est liée non linéairement à la couverture surfacique en phosphate. La quantité d'uranyle adsorbée augmente également de façon non linéaire avec une augmentation de la valeur de $[\text{U}]_{\text{I, AQ}}$. En appliquant les équations de Freundlich et de Langmuir près de l'équilibre ($t_{\text{R}} = 3$ jours) pour une valeur de $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$ donnée, il apparaît que l'adsorption des ions uranyle sur le corindon est décrite au mieux ($R^2 > 0,99$) par l'isotherme de Langmuir. La valeur de la constante d'équilibre de Langmuir diminue lorsque $[\text{PO}_4]_{\text{I, AQ}}$ augmente. Ceci suggère que l'adsorption des ions uranyle sur le corindon a lieu sur de multiples sites de surfaces modifié par les ions phosphate et/ou au travers de multiples mécanismes d'adsorption. Aux incertitudes expérimentales près, l'ajout d'ion uranyle augmente légèrement la quantité d'ions phosphate adsorbée (figure 65), ce qui suggère que les ions phosphate et uranyle peuvent être co-adsorbés sur le corindon.

3.2.2 Variations du potentiel ζ du corindon avec l'adsorption d'uranyle

L'effet de la concentration initiale en uranyle ($[\text{U}]_{\text{I, AQ}}$) des suspensions colloïdales sur la variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés à pH 3,3 est reporté dans la figure 66.

La figure reporte également la courbe de variation du potentiel ζ du corindon en fonction de la quantité de phosphate adsorbée en l'absence d'uranyle, qui montre qu'une augmentation de l'adsorption d'ions phosphate entraîne une diminution du potentiel ζ . (figure 45, discutée au chapitre 4.3). À des taux de recouvrement surfaciques faibles ($\leq 20\mu\text{mol/g}$) où le mécanisme d'adsorption est principalement la complexation de surface, la décroissance du potentiel est linéaire et la droite de corrélation présente une forte pente⁴⁰. À des taux de recouvrement surfaciques élevés ($> 20\mu\text{mol/g}$) où le mécanisme de sorption correspond principalement à une précipitation de surface, la décroissance est linéaire et présente une pente plus faible⁴⁰.

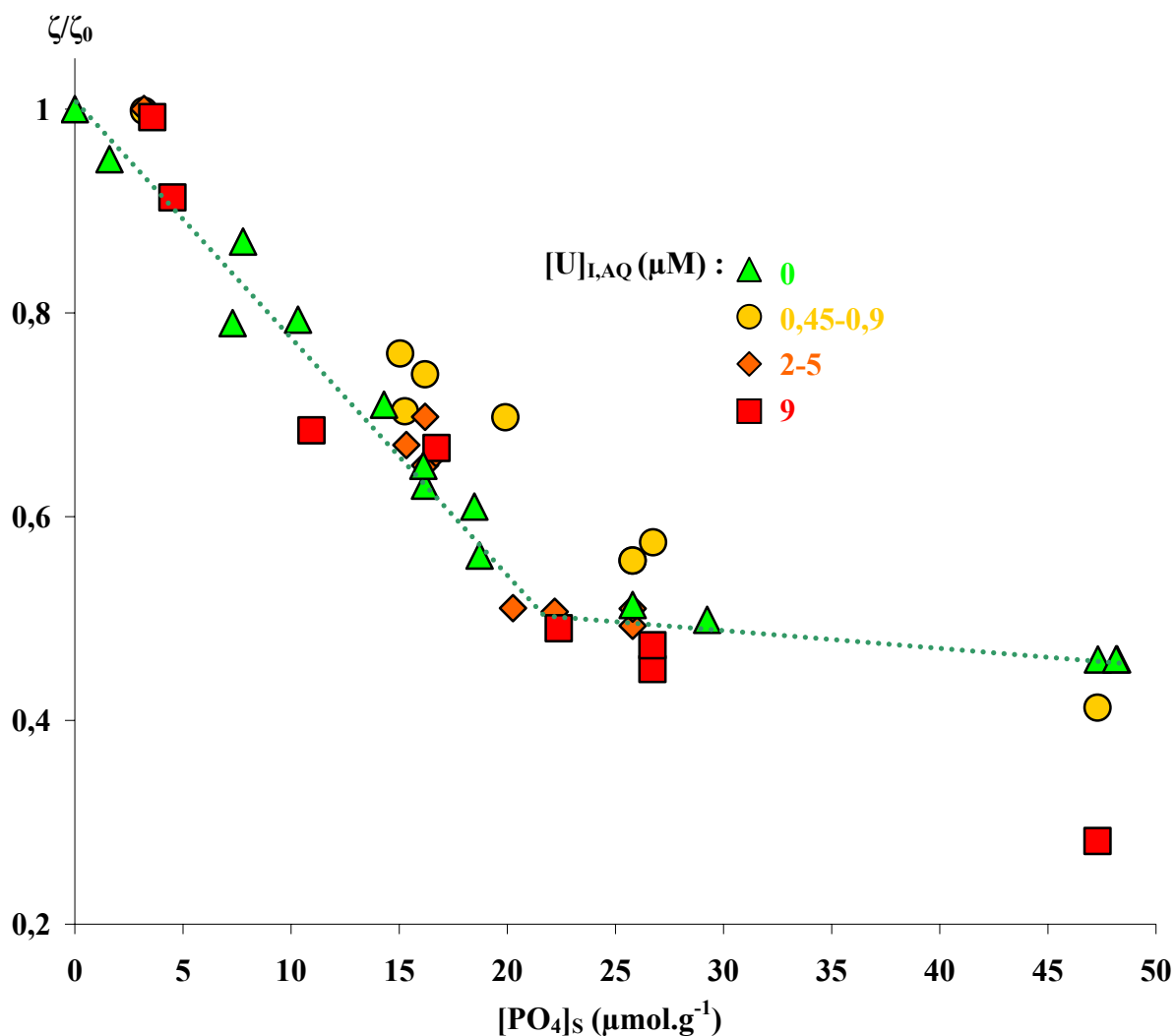


Figure 66 : variation relative du potentiel ζ des colloïdes de corindon en fonction de la quantité d'ions phosphate adsorbés ($[\text{PO}_4]_s$) à pH 3,3 après un temps de réaction de 3 jours : effet de la concentration initiale en uranyle ($[\text{U}]_{l,AQ}$).

La figure 66 montre que l'addition et la (co)adsorption de faibles concentrations d'ions uranyle (0,45-0,9 μM), dans des conditions conduisant à de faibles taux de couverture en ions phosphate ($15 \mu\text{mol/g} < [\text{PO}_4]_s < 25 \mu\text{mol/g}$) et où ces derniers sont principalement présents sous forme de complexes de surface, déplace le potentiel ζ vers des valeurs plus élevées que celles observées en l'absence d'ions uranyle. Ceci suggère la formation de complexes surfaciques ternaires qui impartissent à la surface des charges négatives moins importantes que celles imparties par les complexes formés en l'absence de U. Pour les concentrations élevées en U, les valeurs de potentiel ζ observées sont similaires ou inférieures à celles obtenues dans les suspensions ne contenant pas de U. Un accroissement de la concentration en U ($0,9 \mu\text{M} \leq [\text{U}]_{l,AQ} \leq 9 \mu\text{M}$) augmente les charges surfaciques négatives. Ces résultats suggèrent la formation de complexes surfaciques ternaires additionnels, qui impartissent à la surface des charges surfaciques plus négatives que celles observées pour les complexes surfaciques formés en absence de U. Ainsi, l'ensemble de ces résultats suggèrent, qu'à faible concentration de la surface en phosphate, il se forme différents types de complexes de surface ternaires dont la proportion dépend de la concentration en U.

L'addition d'uranium(VI) à des suspensions riches en ions phosphate (possédant des valeurs de potentiel ζ basses à cause de la précipitation de surface de phosphate d'aluminium sur le corindon) entraîne une décroissance du potentiel ζ et suggèrent la prédominance d'un unique processus d'adsorption/espèce de U, à des taux de recouvrement élevés de la surface en ions phosphate.

Notons que pour des concentrations en ions phosphate adsorbés inférieures à $4 \mu\text{mol/g}$ (c'est-à-dire $[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} \leq 10 \mu\text{M}$), l'uranyle ne s'adsorbe pas (figure 63) et il n'y a pas de changement significatif du caractère de la surface (chapitre 3.2.1). Le manque d'affinité entre le corindon et le cation uranyle aqueux libre (qui est l'espèce uranyle aqueuse prédominante à pH 3,3) peut donc, au moins en partie, être expliqué par la répulsion électrostatique entre la surface fortement chargée positivement des colloïdes de corindon et l'espèce UO_2^{2+} .

3.2.3 Expériences IRTF RTA *in situ*

Classiquement, l'uranyle adsorbé devrait donner une réponse dans la zone des $890\text{-}930 \text{ cm}^{-1}$ (vibrations d'élongations antisymétriques) ^{223 224 225}. Cependant, à cause du seuil de transmission du cristal RTA et de la fenêtre de travail du détecteur MCT (limite inférieure aux alentours de 900 cm^{-1}) et de la forte absorbance du corindon dans cette zone, les bandes d'absorption caractéristiques de l'ion uranyle sont difficilement observables. En revanche, des informations sur les complexes formés dans le système ternaire corindon / phosphate / uranyle peuvent être obtenues à partir de l'étude des vibrations d'élongation P-O. L'interface alumine / solution uranyle phosphatée a donc été analysée *in situ* par spectroscopie IRTF-RTA pour suivre l'évolution au cours du temps des vibrations d'élongation P-O qui donnent des informations sur l'environnement de coordination du phosphate adsorbé.

Faibles concentrations en ions phosphate ($< 50 \mu\text{M}$)

Dans cette expérience à pH 3,3, une couche de colloïdes a été mise en contact avec un électrolyte à $0,01\text{M NaCl}$. Le spectre de référence a été pris quelques minutes après la mise en contact. Au bout de trois heures, des ions phosphate ont été introduits dans le système ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} = 17 \mu\text{M}$). Après un temps de contact colloïdes/solution phosphatée de 3 heures, la solution est ajustée à une concentration initiale en U(VI) de $3,3 \mu\text{M}$, par ajout d'une solution mère uranyle au système. Un second ajout (de $3,3 \mu\text{M}$) a été effectué 3 heures après le premier. Les spectres IR obtenus au cours du temps sont reportés sur la figure 67.

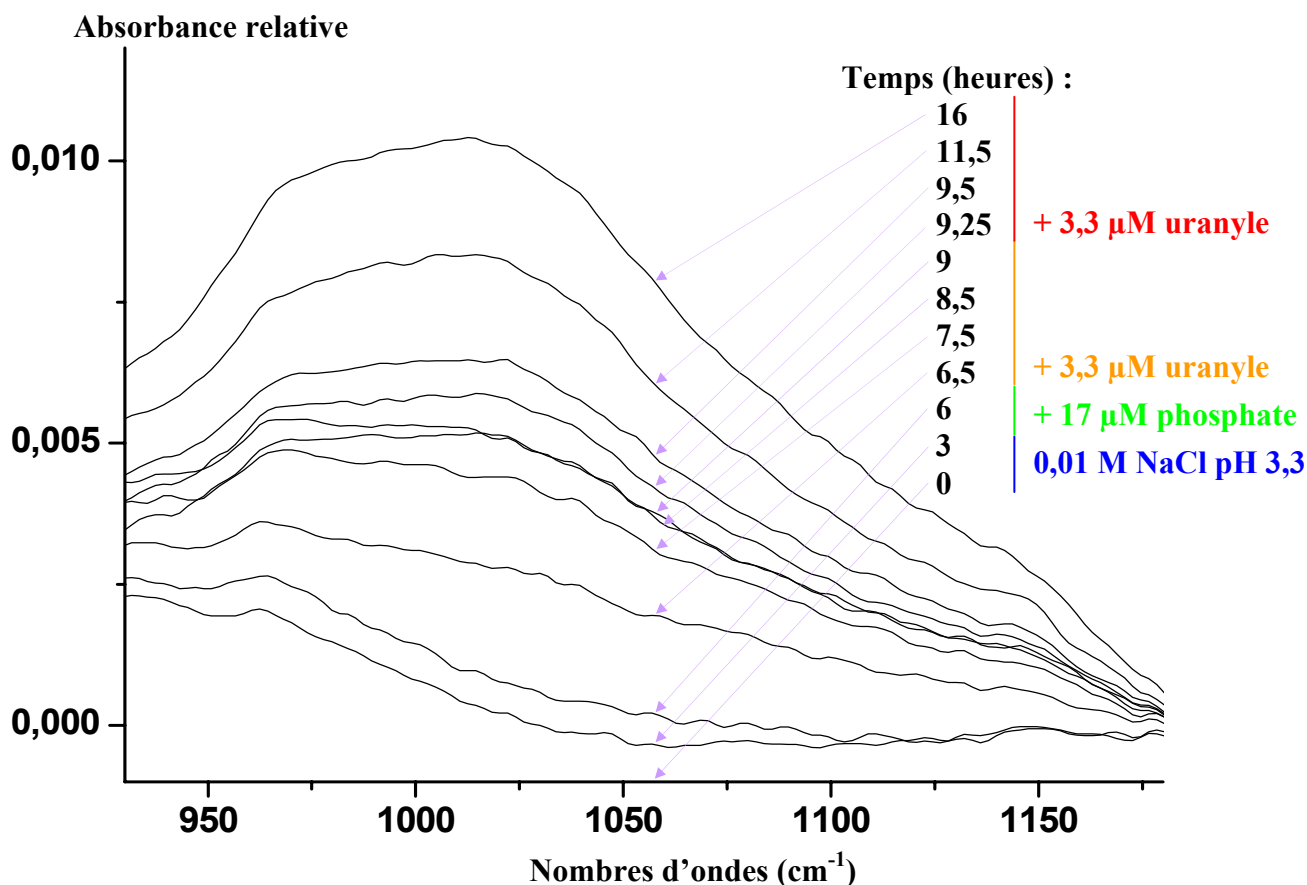


Figure 67: spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0.01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à faible concentration aqueuse initiale en phosphate (17 μ M) : effet de la concentration aqueuse en U(VI) (0 μ M, 3,3 μ M et 6,6 μ M) de la solution phosphatée. Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).

Lors du pré-équilibrage entre les colloïdes et la solution électrolyte (0,01M NaCl) à pH 3,3), il apparaît un faible signal qui n'évolue plus après 3 heures (figure 67 ; t=3 h). Ce signal est attribué aux réorganisations structurales des groupes hydroxyles de surface dues à l'hydratation de la surface (chapitre 2). Les spectres obtenus après l'ajout d'ions phosphate (17 μ M) à la solution, et un temps de contact corindon / solution phosphatée de 3 heures (figure 67 ; t=6 h.), ne diffèrent guère de ceux enregistrés en l'absence de phosphate, i.e. à la fin de la phase de pré-équilibrage corindon/solution, Cette expérience est faite dans des conditions où la surface du corindon est majoritairement peuplée de complexes de l'ion phosphate ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} < 50 \mu\text{m}$). Dans ce cas, l'absorbance varie très peu au cours de l'adsorption des ions phosphate sur le corindon (chapitre 3).

En revanche, après l'ajout d'ion uranyle (3,3 μ M) à la solution, le spectre évolue rapidement dans la zone caractéristique des vibrations d'élongation P-O (850 à 1250 cm^{-1} ⁶⁶). Le spectre devient mieux défini et présente un déplacement hypsochromique (figure 67, 6,5 h. $t \leq 9$ h.). Après deux heures de contact entre le corindon et la solution uranyle (figure 67 ; t=8,5 h. et 9 h.), les spectres obtenus n'évoluent quasiment plus. Après le second ajout d'ion uranyle à la solution, l'absorbance augmente à nouveau (figure 67 ; 9,25 h. $\leq t \leq 16$ h.). Les concentrations en ions phosphate et uranyle en solution sont inférieures à la limite de détection par le spectroscope. Or une augmentation de la concentration en ions uranyle en

solution entraîne une augmentation de l'absorbance sur les spectres. Ceci prouve qu'il se forme des complexes phosphate-uranyle à la surface du corindon.

La décomposition du spectre de l'interface alumine / solution obtenu pour des concentrations aqueuses initiales en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $3,3\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$ (figure 67, $t=7,5$ h.) fait ressortir des bandes à ~ 1107 , 1024 et 971 cm^{-1} (figure 68).

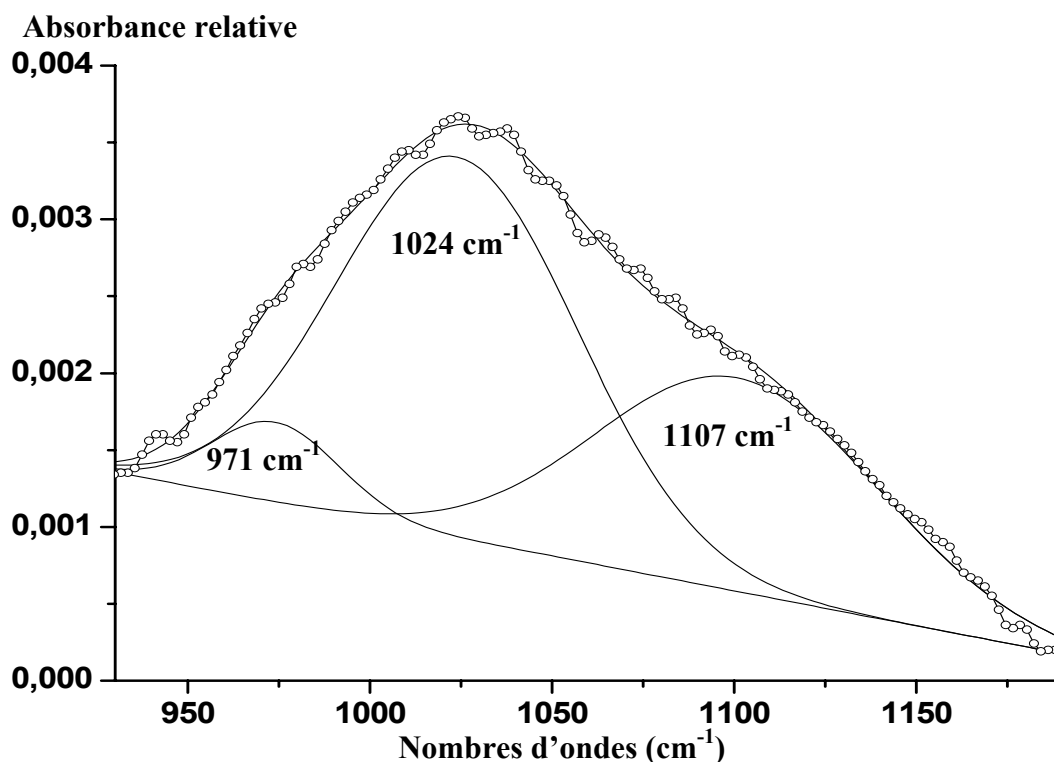


Figure 68 : décomposition du spectre de l'interface alumine / solution (figure 67, $t=7,5$ h.) obtenu pour des concentrations aqueuses initiales en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $3,3\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$.

Les bandes apparaissant à 1024 et 971 cm^{-1} pourraient être attribuées à la formation de Gibbsite. Ceci est sans doute partiellement vrai, mais l'augmentation d'intensité observée en absence d'ions uranyle (les six premières heures) est nettement moindre que celle mesurée dans les heures suivantes. De plus, la bande à 1107 cm^{-1} ne correspond pas à la formation de Gibbsite, ou à l'une des phases formées observées dans le chapitre 2 (tableau 6). Enfin, ces fortes bandes ne peuvent pas non plus être attribuées à la formation de complexes d'ions phosphate à la surface du corindon (chapitre 3, tableau 12). La décomposition d'un spectre obtenu à un temps plus long ($t=16$ h.), pour une concentration en ions uranyle ajoutée au système de $6,6\mu\text{M}$, comporte également des pics à 1107 , 1024 et 971 cm^{-1} (figure 69).

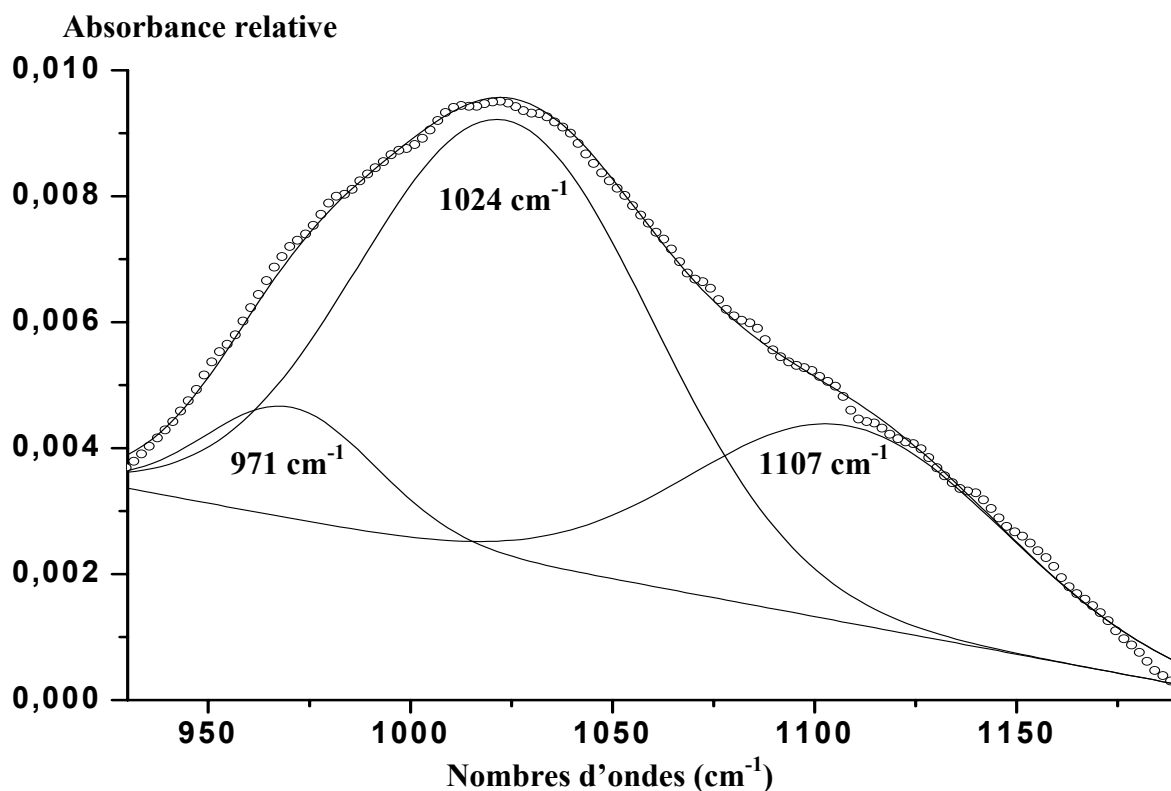


Figure 69 : décomposition du spectre de l'interface obtenu après un temps de contact long alumine / solution (figure 67, $t=16$ h.), pour des concentrations en ions uranyle et phosphate respectivement égales à $6,6\mu\text{M}$ et $17\mu\text{M}$.

Ainsi, il existe une forte corrélation entre l'intensité de ces trois bandes, quel que soit le temps et la concentration en ion uranyle. Ceci montre que le spectre est majoritairement composé de pics résultants de bandes de vibration d'une espèce surfacique unique, comme un complexe surfacique de type phosphate d'uranyle.

Dans la littérature, il existe peu de données concernant l'effet de la coordination des ions uranyle et phosphate sur la vibration d'élongation P-O. Des micas d'uranyle ont été étudiés²²⁶. Le spectre de la H-autunite a été enregistré dans le cadre de la présente étude (annexe I). Des bandes de vibrations d'élongations de P-O dans des complexes d'U(VI)-phenylphosphate ont également été reportées²²⁷. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 19.

Les valeurs mesurées dans cette étude ($971, 1024, 1107\text{ cm}^{-1}$) sont proches de celles reportées pour certains micas (métatorbernite), mais pas de celles mesurées pour la H-autunite. Elles sont par contre très proches (pour les vibrations à 971 et 1107 cm^{-1}) de celles reportées pour les vibrations P-O dans des complexes d'U(VI)-phenylphosphate.

Ainsi, notre étude IRTF-RTA montre que l'ion uranyle s'adsorbe rapidement à la surface du corindon, pour de faibles concentrations en ions phosphate de la solution. Elle suggère que, à faible concentration en ions phosphate, des complexes de surface de phosphate d'uranyle sont formés à la surface du corindon et sont caractérisées par des bandes à $1107, 1024$ et 971 cm^{-1} .

	<i>Espèce</i>	<i>Bandes d'absorption (cm⁻¹)</i>
<i>Micas d'uranyle</i>	<i>Méta-torbenite (Cu(UO₂)₂(PO₄)₂ 8(H₂O))</i>	1104 ; 1022 ; 978 ²²⁶
	<i>Autunite (Ca(UO₂)₂(PO₄)₂ 10-12(H₂O))</i>	1118 ; 1074-1048 ; 985-983 ²²⁶
	<i>Méta-autunite (Ca(UO₂)₂(PO₄)₂ 2-6(H₂O))</i>	1118 ; 1074-1048 ; 985-983 ²²⁶ 1118, 1050, 1026, 912 ²²⁸
	<i>Saléeite (Mg(UO₂)₂(PO₄)₂ 10H₂O)</i>	1117 ; 1054 ; 985 ²²⁶
	<i>UO₂PhP (PhP = acide phénylphosphonique)</i>	1110 ; 968 ²²⁷
<i>v P-O-U</i>	<i>UO₂(DPhP)₂ (DPhP = acide diphenylphosphonique)</i>	1109 ; 997 ²²⁷
	<i>UO₂(DPhPO)₂ (DPhPO = diphenylphosphate)</i>	1096 ; 940 ²²⁷

Tableau 19 : bandes d'absorption reportées pour des micas d'uranyle ^{226 228} et pour des vibrations P-O-U ²²⁷.

Fortes concentrations en ions phosphate

Une expérience a été réalisée selon la même procédure qu'au paragraphe précédent, à la différence près que l'expérience a été conduite en utilisant une concentration aqueuse initiale en ions phosphate de 200 µM (au lieu de 17 µM dans l'expérience précédente). Les spectres obtenus au long des processus d'adsorption sont exposés sur la figure 70.

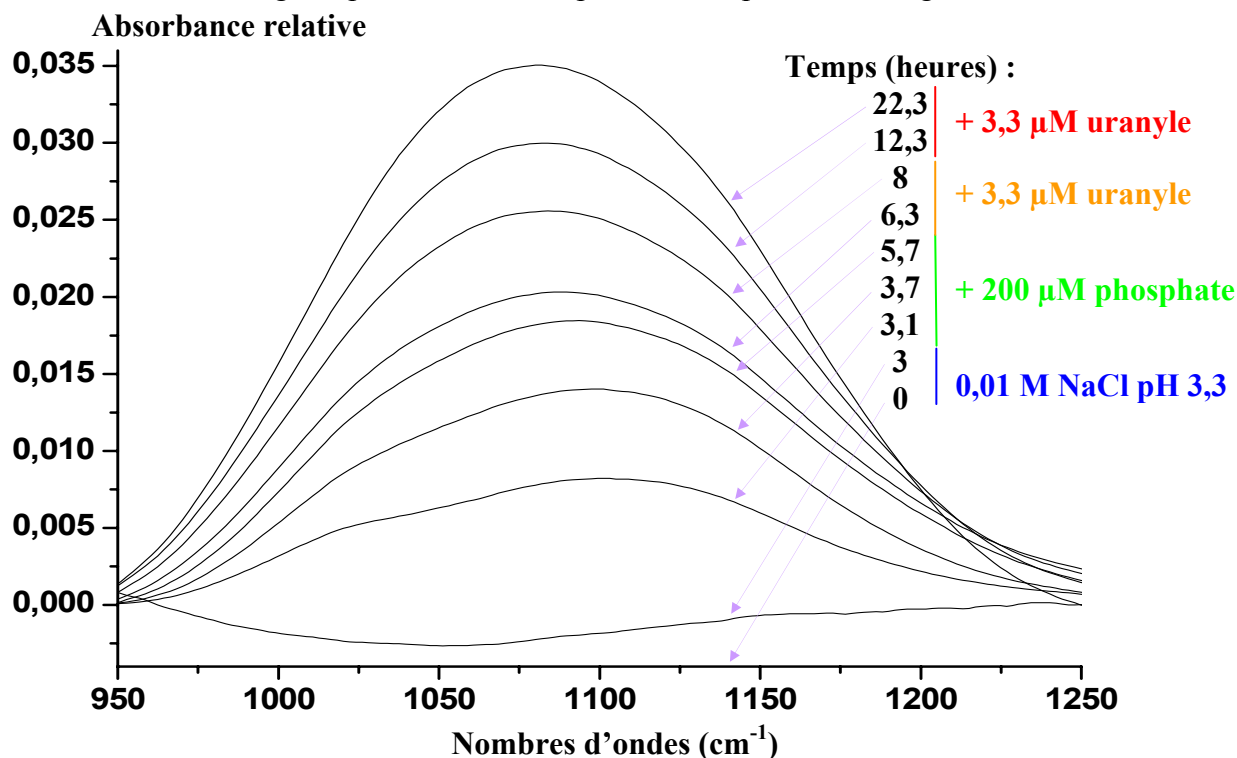


Figure 70 : spectres IRTF-RTA de l'interface corindon / solution (0.01M NaCl) obtenus en fonction du temps, au cours de l'expérience de sorption de l'ion uranyle réalisée à forte concentration aqueuse initiale en phosphate (200µM). Concentrations aqueuses en U(VI) de 0µM, 3,3µM puis 6,6µM. Les colloïdes de corindon sont pré-équilibrés avec la solution 0,01M NaCl à pH 3,3 pendant 3 heures avant l'ajout au système des ions phosphate (à t=3h) et uranyle (à t=6h. et à t=9h.).

Contrairement à l'expérience effectuée à faible concentration en ions phosphate, l'absorbance augmente de façon importante après l'ajout d'ions phosphate (200 μM). Elle continue de croître pendant les 3 heures de contact phosphate/corindon précédant l'introduction des ions uranyle (figure 70, de 3 heures à 5 heures 40 minutes).

La décomposition des spectres fait ressortir des bandes aux environs de 1036, 1077 et 1129 cm^{-1} . La proportion relative de la bande à 1129 cm^{-1} varie avec le temps de contact phosphate/corindon. La bande à 1129 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés. Sa position est en accord avec celle reportée dans la littérature (tableau 12, page 80).

L'addition d'ions uranyle (3,3 μM) au système corindon / solution phosphatée n'induit pas de changement significatif dans la forme et l'évolution des spectres (figure 70, $t > 6$ h.). La décomposition des spectres fait à nouveau ressortir des bandes aux environs de 1036, 1077 et 1129 cm^{-1} (alors que des bandes à 971, 1024, 1107 cm^{-1} étaient observées à faible concentration en ions phosphate). Ceci est sans doute dû à la forte absorbance du précipité de phosphate d'aluminium. L'absorbance continue d'augmenter, traduisant le fait que la précipitation de surface continue (bande à 1129 cm^{-1}), de même que la réorganisation structurale des groupements aluminols de surface..

Ainsi, à des taux de recouvrements élevés de la surface en ions phosphate, l'adsorption de l'ion uranyle sur le corindon se produit lors de la transformation du corindon en un précipité de surface de phosphate d'aluminium. Il est très peu probable que l'uranyle s'adsorbe en formant des complexes de surface phosphate-uranyle, tout au long de la formation d'un précipité de phosphate d'aluminium. Ceci est appuyé par le fait que les spectres ne montrent pas les bandes IR caractéristiques des complexes phosphate d'uranyle observés à faible concentration en ions phosphate. Les espèces de surface phosphate - uranyle formées, à forte concentration de surface des ions phosphate, présentent probablement des bandes d'absorption qui chevauchent les bandes dues aux groupements hydroxyle de surface et/ou au précipité de phosphate d'aluminium. Cela pourrait être le cas pour la formation d'un précipité de surface de type phosphate d'uranyle, ou pour l'incorporation de U(VI) dans un précipité de surface de phosphate d'aluminium.

4 Discussion et conclusion

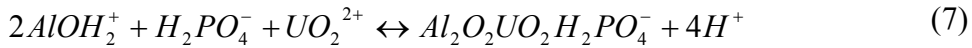
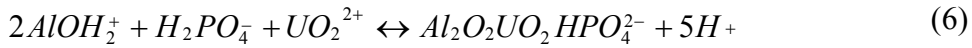
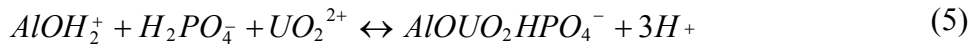
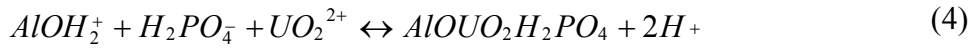
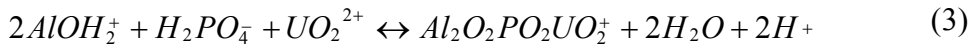
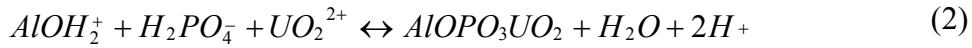
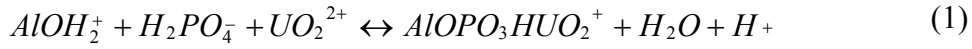
L'adsorption d'ions uranyle sur le corindon en présence d'ions phosphate, de même que la nature des espèces adsorbées, est fonction de la spéciation aqueuse et surfacique des ions phosphate, de l'affinité chimique de l'U(VI) pour les ligands dissouts et adsorbés, et des charges de surface du corindon. Aux faibles concentrations ($\leq 10\mu\text{M}$) dans les suspensions de corindon à pH 3,3, les ions phosphate sont adsorbés quantitativement ($[\text{PO}_4]_s \leq 4 \mu\text{mol/g}$ sur du corindon à 2,5 g/l) par une réaction rapide d'échange de ligands avec les hydroxyles (comme le site mono coordonné AlOH). Ceci est favorisé par l'attraction électrostatique des ions H_2PO_4^- sur la surface alors chargés positivement⁴⁰. Le fait que l'ion uranyle ne s'adsorbe pas aux taux de couverture surfaciques en ions phosphate le plus bas pourrait être dû à :

- la répulsion électrostatique entre la surface du corindon chargée positivement et UO_2^{2+} (majoritaire en solution),
- un affinité relativement faible de UO_2^{2+} pour les ligands phosphate de surface.

L'adsorption de l'ion uranyle (figure 63) a été observée dans des conditions ($[\text{PO}_4]_{\text{I,AQ}} \approx 100 \mu\text{M}$) où les complexes de phosphate d'uranyle représentent un fort pourcentage des espèces aqueuses uranyle (environ 60% de U(VI) en solution), où la concentration surfacique en ligands phosphate augmente ($[\text{PO}_4]_s = 15\text{-}20\mu\text{mol.g}^{-1}$ sur du corindon à 2,5 g.l⁻¹), et où la charge de surface du corindon est réduite. Ainsi, les caractéristiques de la solution et de la surface jouent un rôle dans l'adsorption de l'ion uranyle. Les expériences IRTF-RTA *in situ* menées sur le corindon à pH 3,3 avec des taux de recouvrement de la surface en ions phosphate allant de faibles à modérés montrent que U(VI) est adsorbé au travers d'une coordination avec les groupes phosphate. L'addition d'ions uranyle aqueux (3-7 μM) au système corindon/ solution phosphatée fait apparaître des bandes à 1107, 1024 et 971 cm^{-1} , dont l'intensité croît de façon rapide et simultanée. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation P-O des ions phosphate adsorbés en tant que complexes de surface ternaires U-PO₄. Les formes possibles des ions uranyle et phosphate à la surface du corindon sont regroupées dans le tableau 20, ainsi que des réactions d'échange de ligand surfaciques se produisant en l'absence d'ions uranyle⁴⁰.

Les réactions d'échange de ligands en absence d'ions uranyle incluent la formation de complexes surfaciques d'ions phosphate en sphère interne, déprotonés (9-10) et protonés (11-12), en tant qu'espèces monodentates ou bidentates binucléaires. Les informations spectroscopiques présentées ici ont été complétées par des mesures de potentiel ζ montrant des changements de la charge de surface dues aux processus d'adsorption. Les données concernant le potentiel ζ suggèrent la formation d'espèces de surface ternaires dépendantes de la concentration aqueuse initiale en U(VI). L'adsorption de U aux concentrations très faibles ($\leq 1\mu\text{M}$) induit des charges de surfaces moins négatives qu'en présence de complexes de surfaces d'ions phosphate seuls, et peut se produire par des réactions de formation de complexes dans lesquelles un groupement phosphate est directement coordonné à la surface (tableau 20, réactions 1, 2 et 3). La formation de complexes de sphère interne, dans lesquels U joue le rôle de pont entre les groupes de surface aluminols et les ions phosphate (tableau 20, réactions 4 à 7), peut se produire à des concentrations aqueuses en ions uranyle plus élevées (de 2 à 10 μM) pour lesquelles on observe une diminution du potentiel ζ avec la concentration aqueuse initiale en U(VI). Les complexes dans lesquels les ions uranyle sont liés à la surface avec un ligand pontant et sont intercalés entre deux molécules de ligand sont aussi possibles. La formation d'espèces de surface similaires a été observée dans les systèmes ternaires uranyle/citrate/alumine²²⁴ et uranyle/citrate/goethite²²⁹.

Réactions de complexation possibles des ions uranyle et phosphate à la surface du corindon



Réactions de complexation des ions phosphate à la surface du corindon

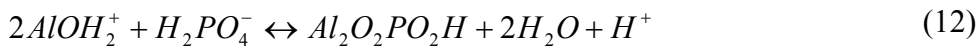
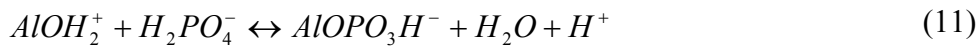
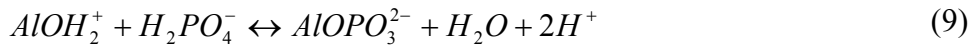
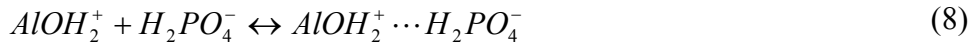


Tableau 20 : réactions possibles de complexation de surface entre les ions uranyle et phosphate et la surface du corindon.

Aux taux de recouvrement élevés de la surface en ions phosphate, les expériences IRTF-RTA *in situ* montrent que l'adsorption des ions uranyle se produit au cours de la transformation de la surface du corindon en un précipité de surface secondaire de phosphate d'aluminium. Les ions uranyle sont adsorbés quantitativement sur la surface phosphatée du corindon, probablement en tant que complexes de surface de phosphate d'uranyle. L'introduction d'ions uranyle au cours de la formation de précipité de surface de phosphate d'aluminium diminue les valeurs du potentiel ζ , indépendamment de la concentration aqueuse initiale aqueuse en ions uranyle. Ce phénomène apparaît également en augmentant le temps de réaction et la quantité de précipité de phosphate d'aluminium se formant dans les systèmes dépourvus d'ions uranyle. Ceci laisse supposer la formation d'un précipité de surface de phosphate d'uranyle ou, plus probablement, l'incorporation des ions uranyle dans le réseau du précipité de surface de phosphate d'aluminium. En résumé, cette étude présente de nouvelles données IRTF-RTA obtenues *in situ* qui mettent en évidence la formation de complexes

surfaciques de phosphate d'uranyle sur les oxydes d'aluminium. Il apparait donc que les complexes de surface ternaires et les précipités de phosphate d'aluminium peuvent jouer un rôle primordial dans la rétention des ions uranyles dans les systèmes naturels de subsurface riches en phosphate. Ceci doit être pris en compte dans les codes géochimiques afin de raffiner les modèles prédictifs concernant le cycle de migration des ions uranyle dans les sols, ou autour des sites de stockage de radioéléments.