

Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III)

par Violaine Philippini



CEA Saclay
Département de Physico – Chimie / Service d'Étude des Radionucléides et des Molécules
Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules

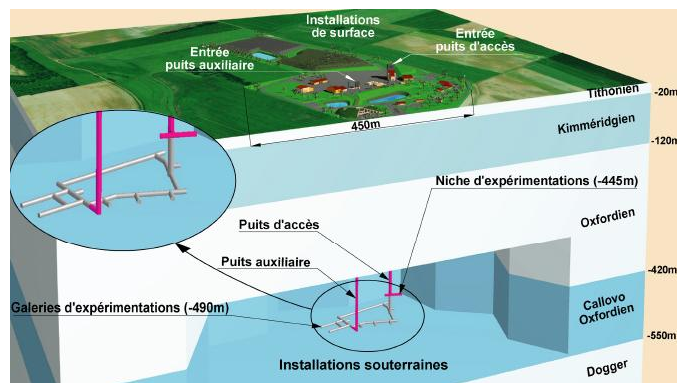


Encadrement

Annie Chaussé
Pierre Vitorge
Thomas Vercouter

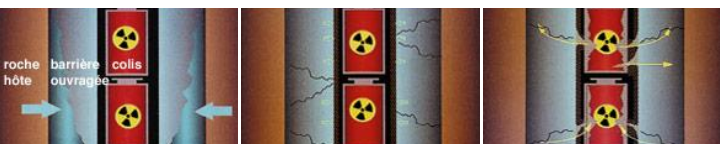
Université d'Évry Val d'Essonne
CEA Saclay
CEA Saclay

UMR 8587



➔ Cadre législatif

- Axe 2 de la loi de 1991 (loi Bataille)
 - « Étude des possibilités de stockage **réversible** ou **irréversible** dans les formations géologiques profondes »
- Loi du 28 juin 2006
 - « Les études et recherches correspondantes sont conduites en vue de **choisir un site et de concevoir un centre de stockage** de sorte que, **au vu des résultats** des études conduites, la demande de son **autorisation** prévue à l'article L. 542-10-1 du code de l'environnement puisse être **instruite en 2015** et, sous réserve de cette autorisation, le centre **mis en exploitation en 2025**. »



➔ Prévision de la migration des RN du site de stockage vers la biosphère

- Toxicité, mobilité
- Eaux souterraines réductrices
 - ⇒ **An(III)** et (IV)
- Présence de complexants organiques et **inorganiques**
 - ⇒ **CO₃²⁻, OH⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻...**

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
		III	III	III	III	III
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	V	V	V	V	V	
		VI	VI	VI	VI	
		(VII)	(VII)	(VII)	(VII)	

→ Nombreuses études de spéciation des RN dans l'eau, mais

- Des manques de données
- Des incohérences

En particulier sur le système $\text{An(III)} / \text{CO}_3^{2-}$

→ Sélection de $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ et $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ par l'AEN (a)

→ **Analogies** couramment utilisées

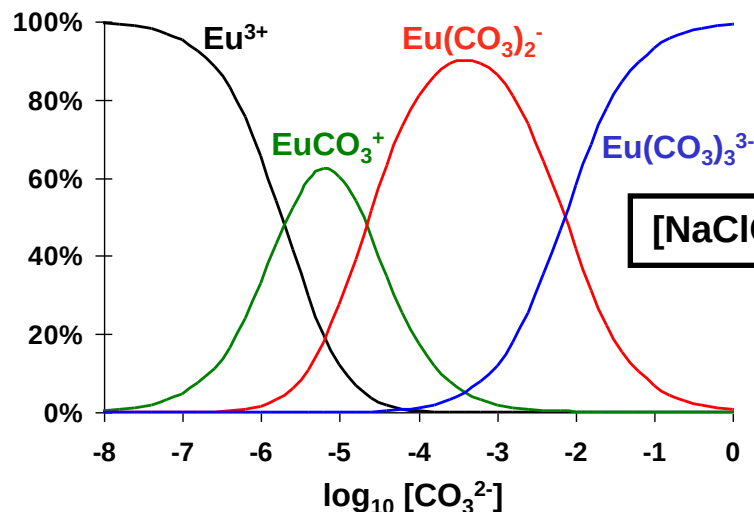
- An(III) et Ln(III) acides durs (b)
- Rayons ioniques voisins

• LANTHANIDES	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ ACTINIDES	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

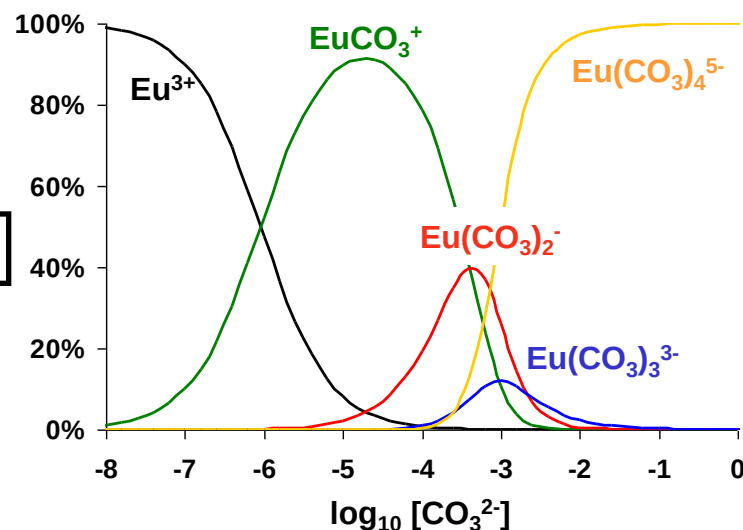
(a) Guillaumont *et al.* (2003), Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc (b) Pearson (1963), *J Am Chem Soc*, 85 : 3533-3539

→ Incertitude sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite

➤ $M(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ou $M(\text{CO}_3)_4^{5-}$ ($M^{3+} = \text{Am}^{3+}, \text{Cm}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$)



D'après Vercouter (a) : $\log_{10}\beta_1^0=7,9$
 $\log_{10}\beta_2^0=12,9$ et $\log_{10}\beta_3^0=13,9$



D'après Rao et al. (b) : $\log_{10}\beta_1^0=8,2$
 $\log_{10}\beta_2^0=12,1$ $\log_{10}\beta_3^0=13,7$ et $\log_{10}\beta_4^0=13,9$

OBJECTIFS :

- ☒ Lever les incertitudes sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite des M(III)
- ☒ Comprendre les différences de comportement chimique des M(III)

(a) Vercouter (2005), thèse (b) Rao et al. (1991), *Radiochim Acta*, 54 : 181-188

→ Erreur d'interprétation (a)?

→ Incertitude liée à la non-idéalité des solutions ?

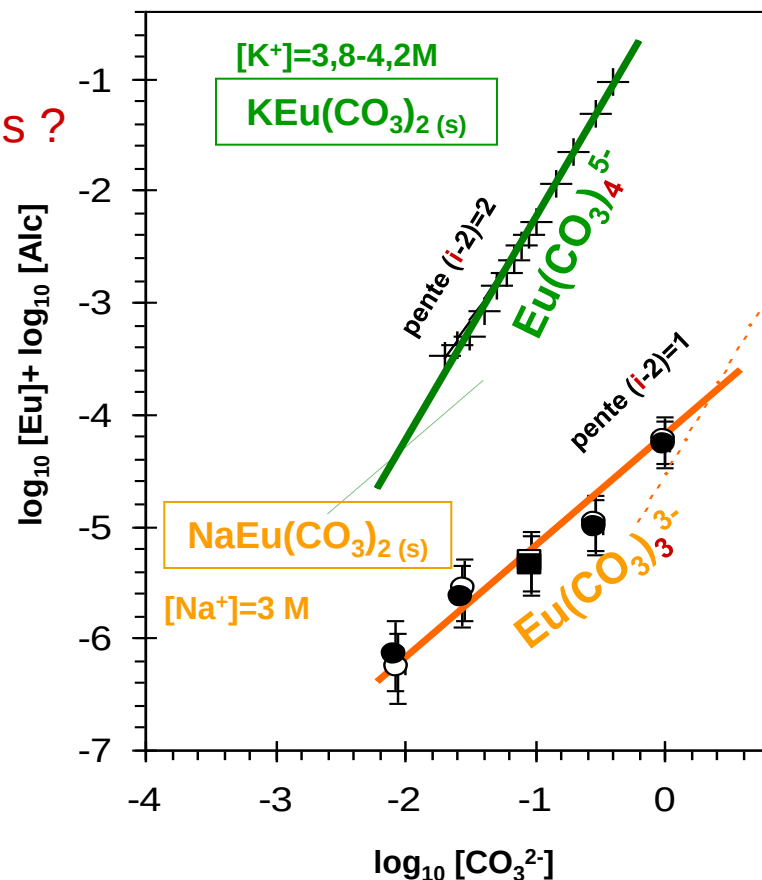
→ Existence des deux stœchiométries ?

➤ Effet du rayon du cation métallique

- La à Gd : $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ (b,c,d,e,f,g)
- Tb à Lu : $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ (c)
- $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ (h,i,j) / $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ (k,l) ?

➤ Stabilisation par paires d'ions (a,d)

- Contre-ions : Na^+ / K^+



(a) Vercouter (2005), thèse (b) Poluektov et al. (1961), *Russ J Inorg Chem* 6(8) : 938-941 (c) Fridman et al. (1964), *Russ J Inorg Chem* 9(3) : 345-350 (d) Faucher et al. (1966), *Rev Chim Miner*, 3 : 953-991 (e) Ferri et al. (1983), *Acta Chem Scand*, A37 : 359-365 (f) Chatt et al. (1989), *MRS Proceeding*, 127 : 897-904 (g) Rao et al. (1991), *Radiochim Acta*, 54 : 181-188 (h) Giffaut (1994), thèse (i) Robouch (1989), thèse (j) Siva et al. (1995), *Chemical Thermodynamics of Am* (k) Fanghanel et al. (1998), *Radiochim Acta*, 82 : 47-53 (l) Fanghanel et al. (1999), *J Solution Chem*, 28(4) : 447-462

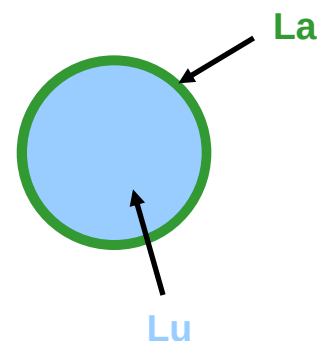
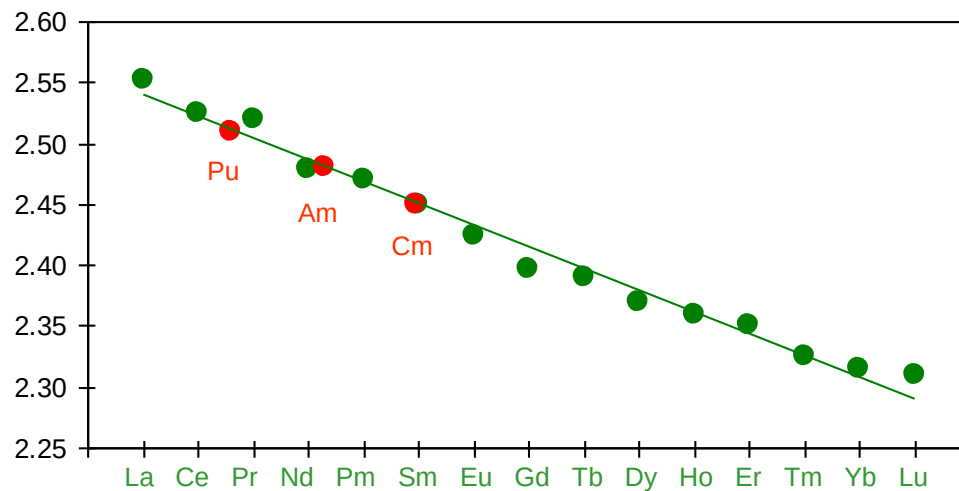


PARTIE I :

Influence du rayon des lanthanides(III) sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite :

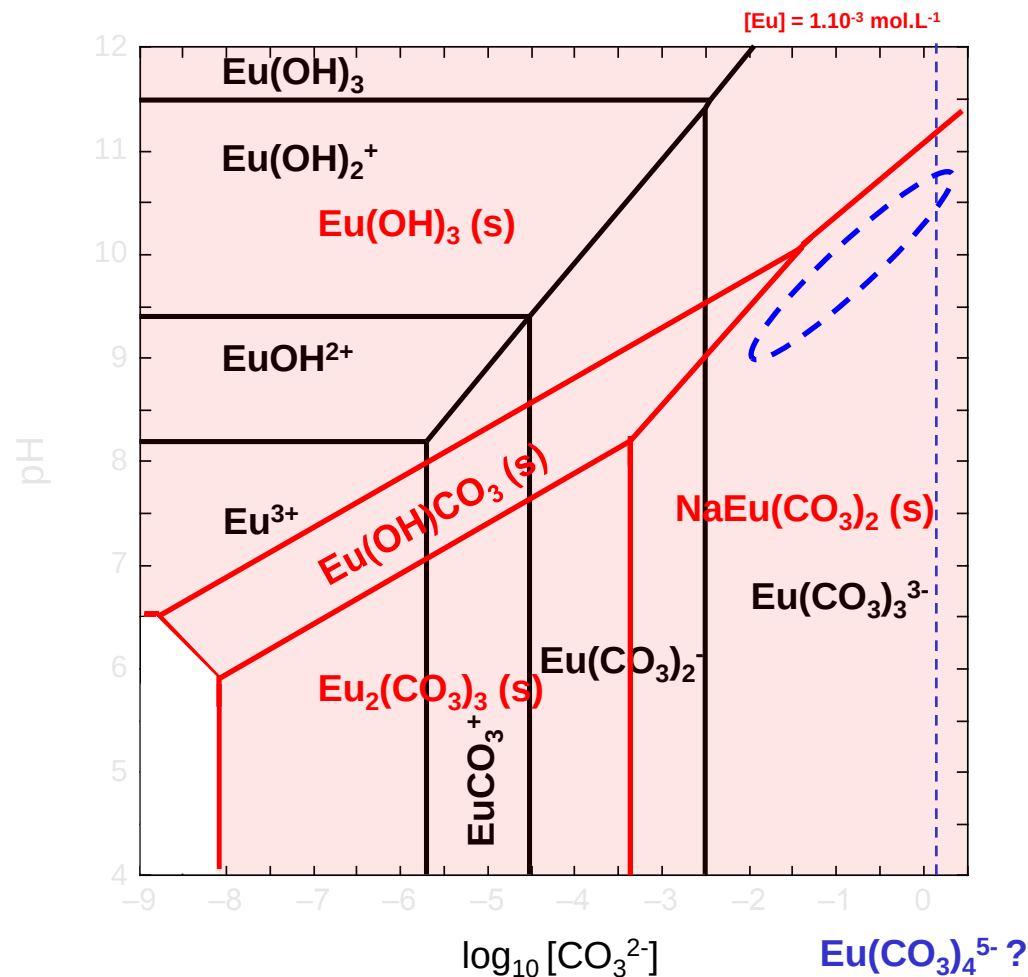
Étude par solubilité, SLRT, électrophorèse capillaire

d_{Ln-OH_2} (Å) (déterminé par EXAFS (a,b,c,d))

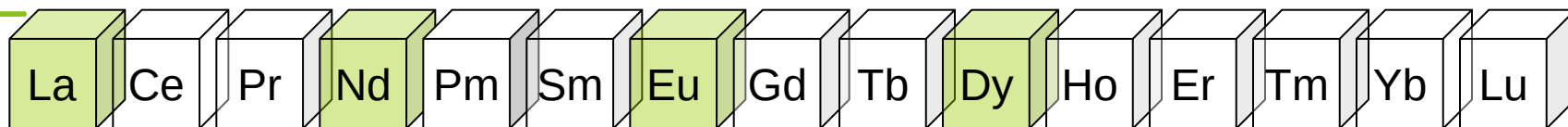


(a) P.G. Allen et al. (2000), *Inorg Chem*, 39(3) : 595–601 (b) S.-I. Ishiguro et al. (1998), *J Chem Soc Faraday Trans*, 94 : 3607–3612 (c) J.A. Solera et al. (1995), *Phys Rev B*, 51(5) : 2678–2686 (d) T. Yamaguchi et al. (1988), *J Chem Phys*, 89(8) : 5153–5159

	I = 0	I = NaClO_4 3 M
$\text{Eu}(\text{OH})_i^{3-i}$		
$\log_{10} \beta_1^0$ (a)	-7,6	-8,8
$\log_{10} \beta_2^0$ (a)	-15,1	-16,6
$\log_{10} \beta_3^0$ (b)	-26,2	-27,6
$\text{Eu}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$		
$\log_{10} \beta_1^0$ (c)	7,9	5,7
$\log_{10} \beta_2^0$ (c)	12,9	10,2
$\log_{10} \beta_3^0$	14,3	12,7
solides		
$\log_{10} K_{s,\text{Eu}(\text{CO}_3)_1,5}$ (c)	-17,5	-15,2
$\log_{10} K_{s,\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2}$ (c)	-20,0	-16,6
$\log_{10} K_{s,\text{EuOHCO}_3}$ (a)	-21,7	-20,0
$\log_{10} K_{s,\text{Eu}(\text{OH})_3}$ (a)	-27,1	-26,5



(a) Hummel et al. (2002), *Radiochim Acta* 90 : 805-813 (b) Guillaumont et al. (2003), Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc (c) Vercouter (2005), thèse



→ Synthèse

- [1]** ➤ Dissolution de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans Alc_2CO_3 ou AlcHCO_3
- **[1]** + bullage de N_2 + conservation en BAG N_2 (milieu K^+)
 - **[1]** + bain de glace (milieu Li^+)

→ Caractérisation

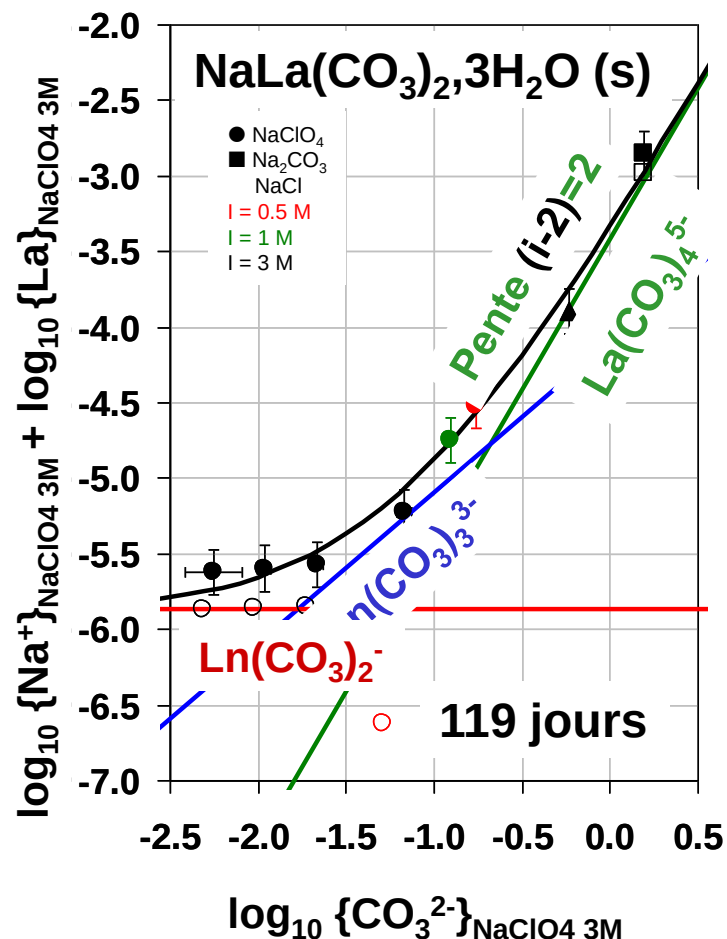
- DRX (solides âgés de 2 à 635 jours)
- MEB - EDS
- Dosages élémentaires $[\text{Ln}]$ et $[\text{Alc}]$ par ICP - AES
- Dosage H_2O et CO_3^{2-} par TG - ATD - SG

	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	NH_4^+
La^{3+}	non	oui	non	oui	non
Nd^{3+}	oui	oui	oui	oui	oui
Eu^{3+}	oui	oui	non	non	oui
Dy^{3+}	non	oui	non	non	oui

□ CO_3^{2-}

△ HCO_3^-

→ Pas de mesures de solubilité sur les solides à base de Nd



➔ Prise en compte des effets de milieu

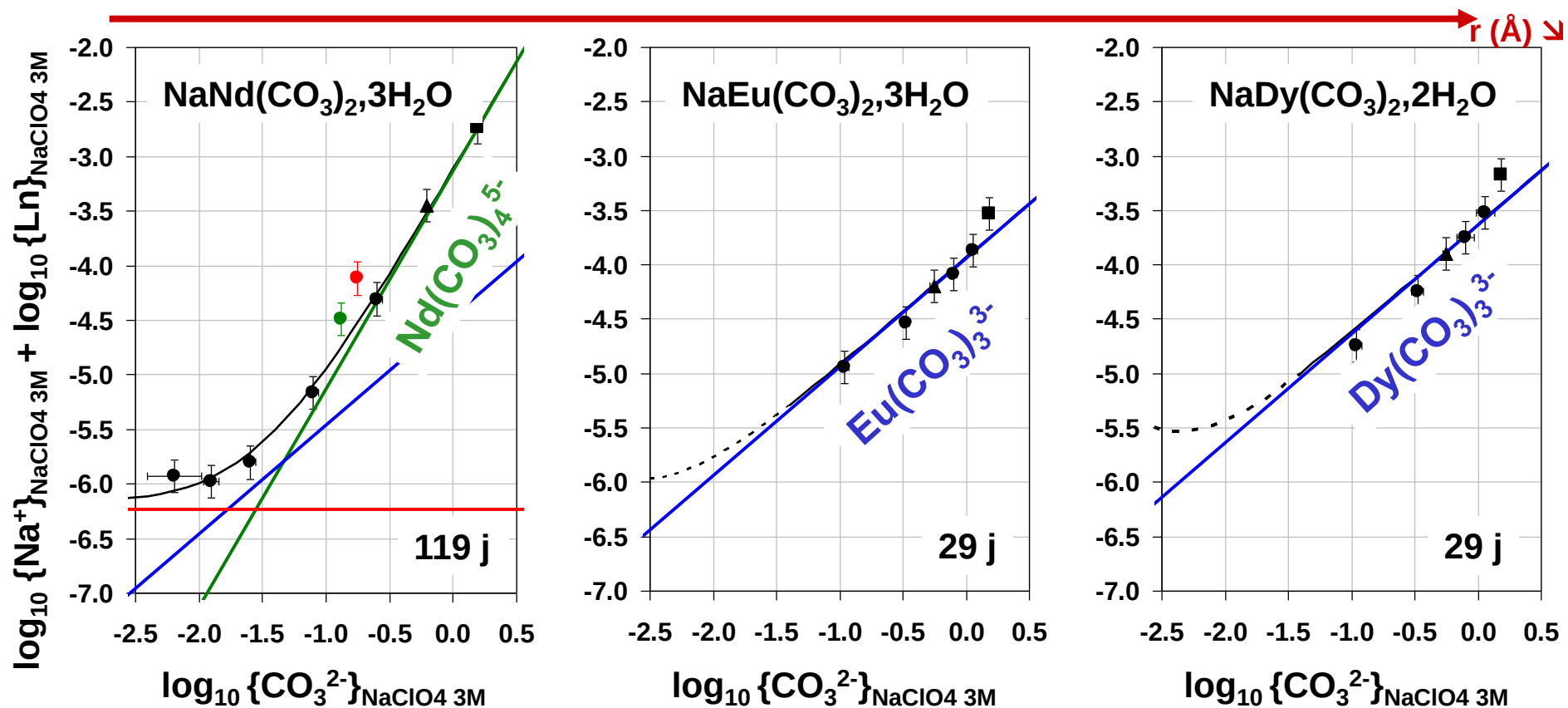
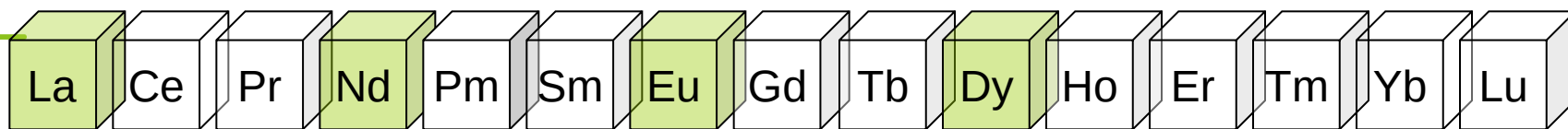
➤ Mélanges Na₂CO₃ - NaHCO₃ - NaCl - NaClO₄

$$\log_{10}\{\text{A}\}_{\text{NaClO}_4 \text{ 3M}} = \log_{10}\{\text{A}\}_{\text{exp}} + \delta$$

$$\delta = \sum \log_{10} \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{NaClO}_4 \text{ 3M}}}$$

$$0 < \delta_x < 0.5$$

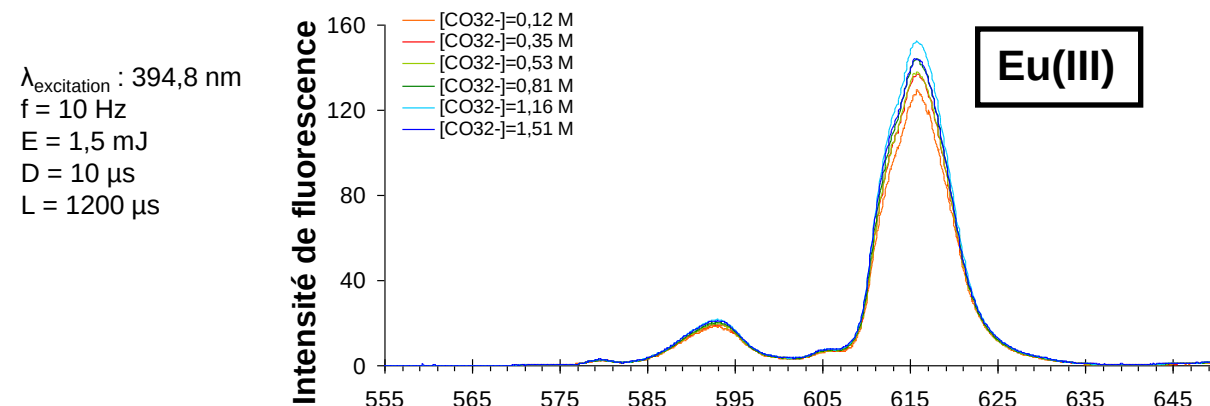
$$0 < \delta_y < 2.5$$



→ 2 stœchiométries

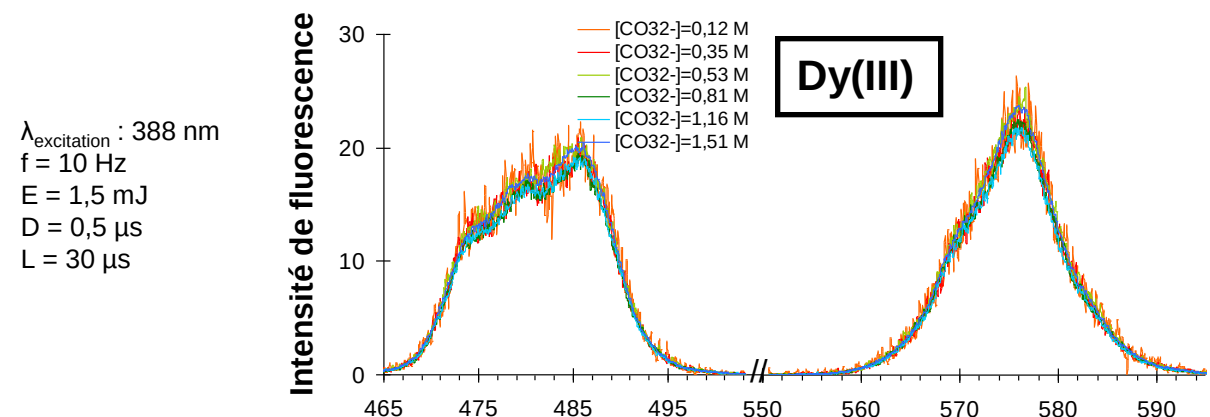
- $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour les Ln légers (gros)
- $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ pour les Ln lourds (petits)

- Spectres de fluorescence de **Eu(III)** et **Dy(III)**
- Confirmation de la prédominance d'un unique complexe
- Détermination du nombre de molécules d'eau en 1^{ère} sphère de coordination



$$\tau = 415 \quad 20 \mu\text{s}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Eu(a)}} = \frac{1,05}{\tau} - 0,44 = 2,1 \pm 0,5$$



$$\tau = 8,3 \quad 0,4 \mu\text{s}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Dy(a)}} = \frac{0,0211}{\tau} - 0,60 = 1,9 \pm 0,5$$



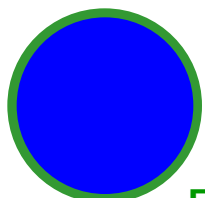
$u_{\text{CO}_3^-}$ issue des mesures de solubilité
 $u_{\text{H}_2\text{O}}$ issue des mesures SLRT

(a) Zhang et al. (2004), *Solvent Extr Ion Exc*, 22(6) : 933-945



$\text{KEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)
 $[\text{K}^+] = 4,2 \text{ M}$
 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$
 $t = 1 \text{ jour}$
 D'après Faucherre *et al.* (a)

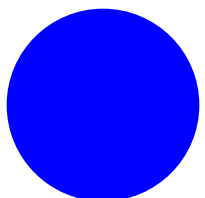
Temps courts



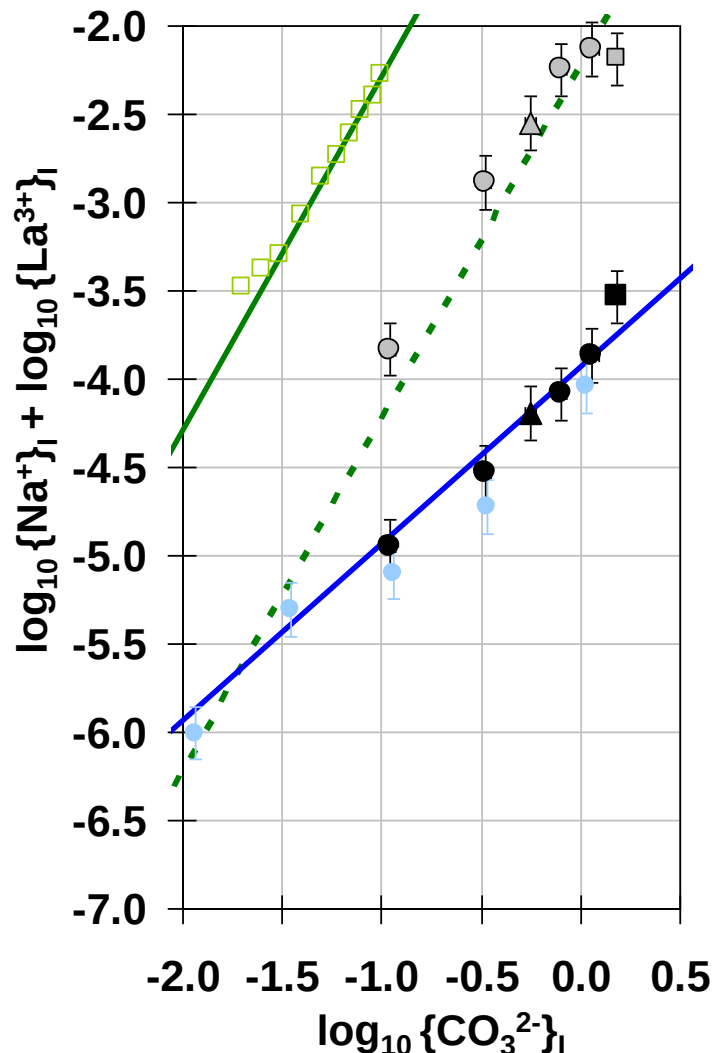
$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)

$\text{Eu}:\text{CO}_3^{2-} \text{ 1:1}$

Temps longs



$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)



$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)
 $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M}$
 $t = 1 \text{ jour}$

$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)
 $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M}$
 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
 $t = 29 \text{ jours}$

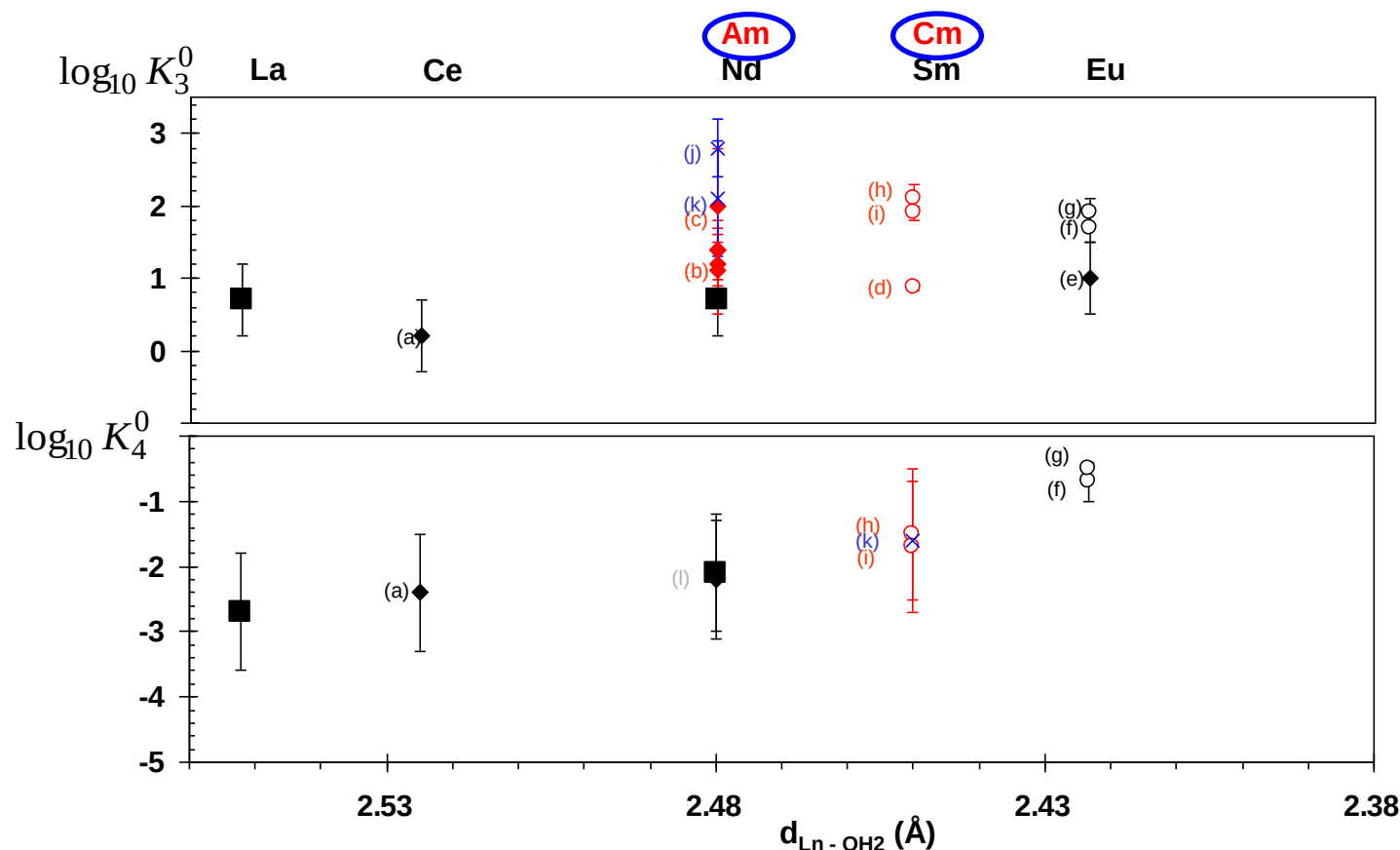
$\text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$ (s)
 $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M}$
 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
 $t = 70 \text{ jours}$
 D'après Vercouter *et al.* (b)

(a) Faucherre *et al.* (1966), *Rev Chim Miner*, 3 : 953-991 (b) Vercouter *et al.* (2005), *New J Chem*, 29 : 544-553

→ Extrapolation à force ionique nulle (TIS)

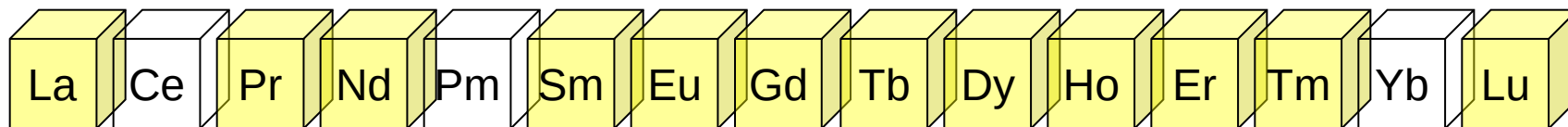


→ Comparaison aux données de la littérature



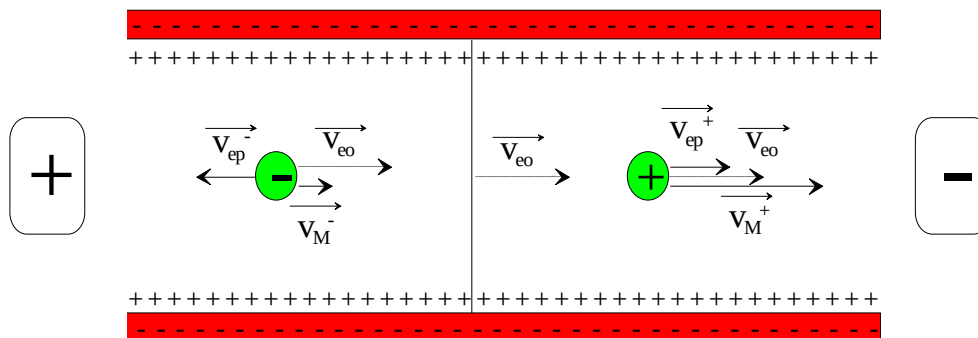
■ Cette étude ◆ Solubilité (a,b,c,d,e,i) ○ Autres méthodologies (f,g,h,i) * Revues sur les An(III) (j,k)

(a) Ferri *et al.* (1983), *Acta Chem Scand*, A37 : 359-365 (b) Giffaut (1994), thèse (c) Robouch (1989), thèse (d) Vercouter *et al.* (2005), *Inorg Chem*, 44(16) : 5833-5843 (e) Vercouter *et al.* (2005), *New J Chem*, 29 : 544-553 (f) Rao *et al.* (1991), *Radiochim Acta*, 54 : 181-188 (g) Chatt *et al.* (1989), *MRS Proceeding*, 127 : 897-904 (h) Fanghanel *et al.* (1998), *Radiochim Acta*, 82 : 47-53 (i) Fanghanel *et al.* (1999), *J Solution Chem*, 28(4) : 447-462 (j) Siva *et al.* (1995), *Chemical Thermodynamics of Am* (k) Guillaumont *et al.* (2003), *Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc* (l) Rao *et al.* (1996), *Radiochim Acta*, 75 : 141-147 (Réinterprété)



➔ Couplage * électrophorèse capillaire - spectrométrie de masse

- Déplacement d'ions sous l'effet d'un champ électrique
- Séparation en fonction de la **taille** et la **charge** des espèces



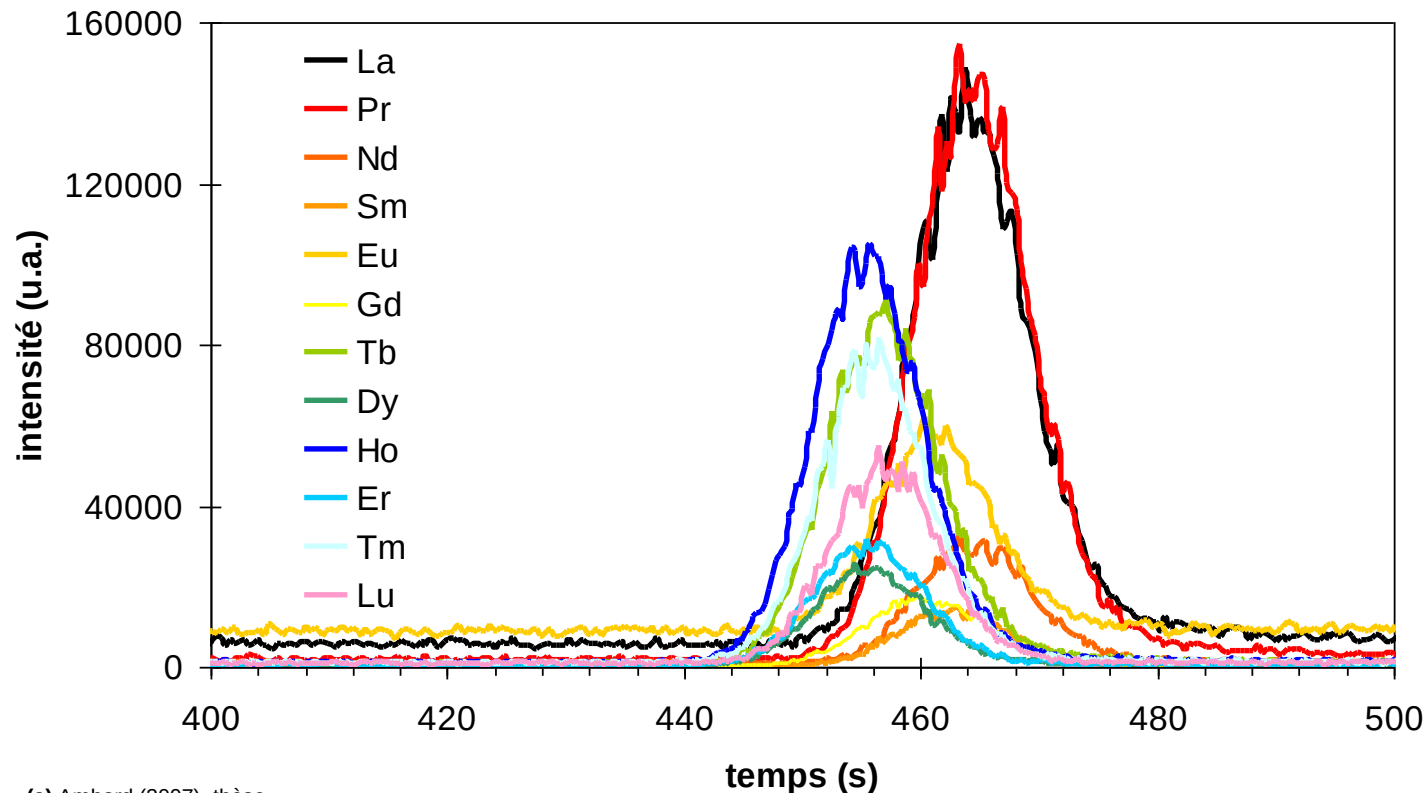
➤ Détecteur **ICP – MS**

- Ln(III) peu chromophores et peu solubles
 - M(III) à l'échelle des traces
- Pas d'information directe (stœchiométrie, charge, denticité)

→ Méthode de la **double détection** (a)

- Détermination μ_{eo}
- Espèces anioniques (470 s > t > 450 s / DMF t = 560 s)

→ **1 seul pic** par Ln(III)

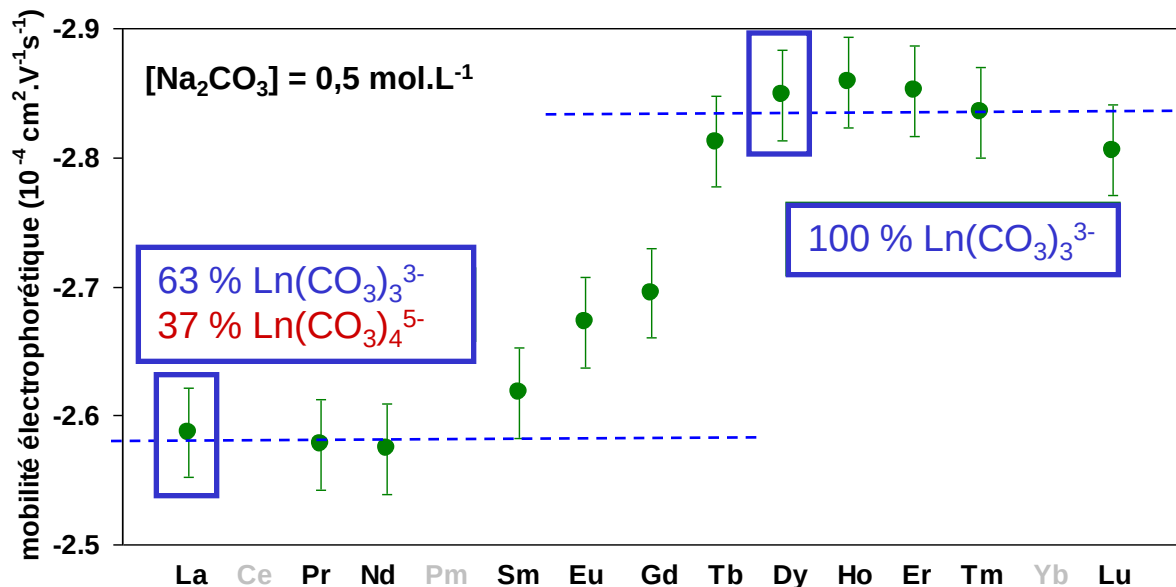


(a) Ambard (2007), thèse

Mise en évidence de 2 comportements distincts

V = 6kV P=1,5 psi BGE : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{T TAB}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Échantillon : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{Ln}^{3+}] = 60 \text{ ppb}$ / $[\text{DMF}] = 1,29.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\mu_{\text{ep,Ln}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 0,5M}} = \frac{Ll}{V} \left[\frac{1}{t_{\text{Ln}}^{\text{ICP-MS}}} - \frac{1}{t_{\text{eo}}^{\text{UV}}} \right]$$

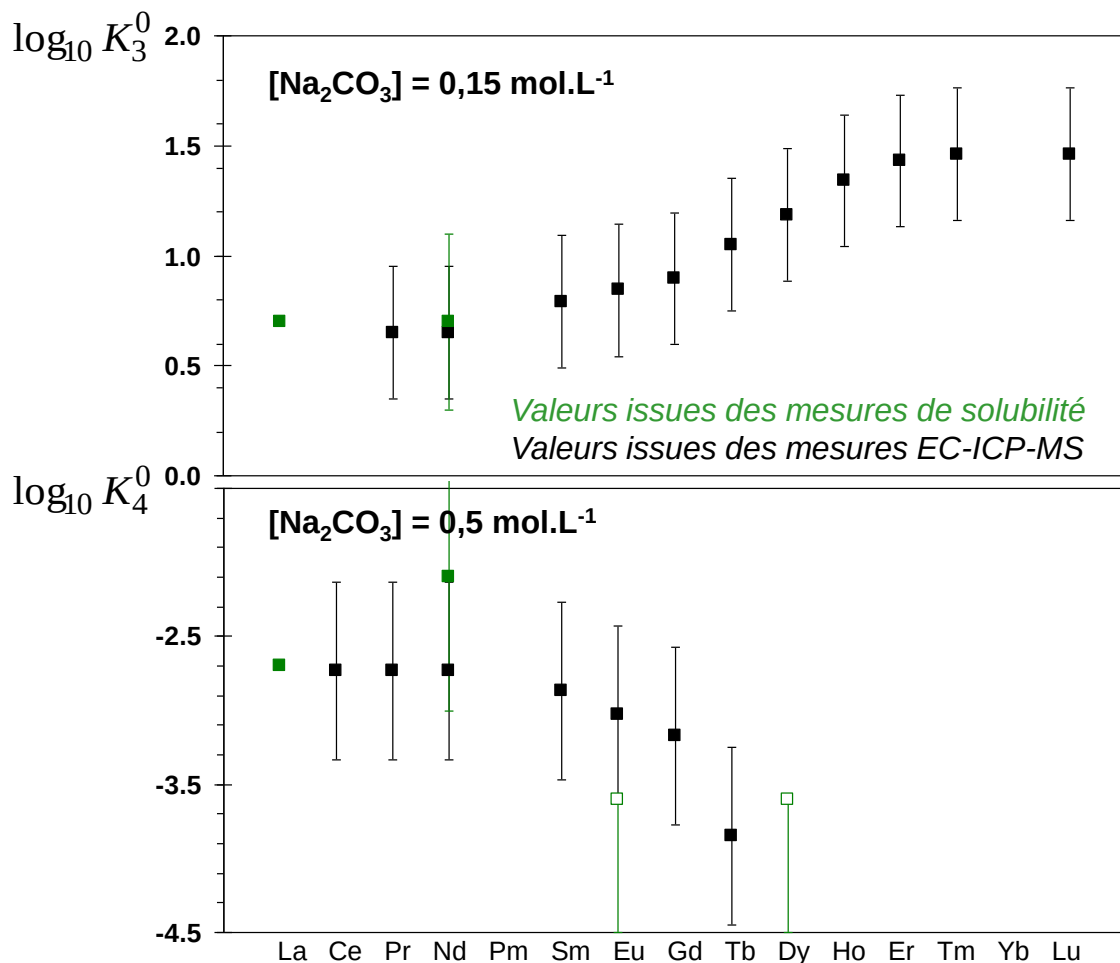


$$\mu_{\text{ep,Ln}} = f(\mathbf{z_i/r_i}, \epsilon, \eta, l, T, \text{pH})$$

- 1 seul pic : équilibre rapide entre $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$
- Charge effective différente de celle du complexe de sphère interne

$$\mu_{\text{ep,Ln}}^{\text{Alc}_2\text{CO}_3} = \sum_i \Phi_{i,\text{Ln}} \times \mu_{i,\text{ep,Ln}}^{\text{Alc}_2\text{CO}_3}$$

$$\mu_{\text{ep,Ln}^{3+}}^{\text{Alc}_2\text{CO}_3} = \frac{\mu_{\text{ep,Dy}}^{\text{Alc}_2\text{CO}_3} + \mu_{\text{ep,La}}^{\text{Alc}_2\text{CO}_3} \times K_{i,\text{Ln}}[\text{CO}_3^{2-}]}{1 + K_{i,\text{Ln}}[\text{CO}_3^{2-}]}$$



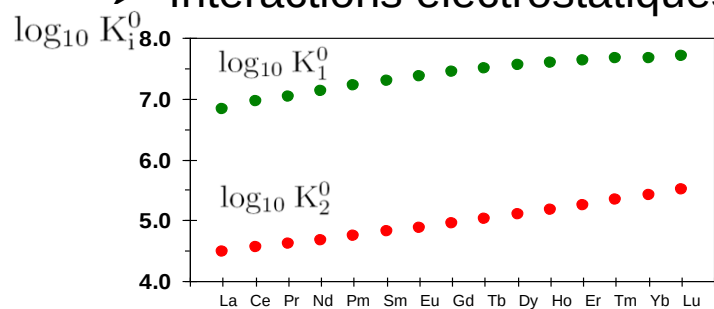
(a) Millero et al. (1992), *Geochim Cosmochim Acta*, 56 : 3123-3132

→ Hypothèses Ln(III):

- $\mu_{\text{ep,Ln}(\text{CO}_3)_{i3-2i}}$ identiques
- $r_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_{i3-2i}}$ identiques

→ $\log_{10} K_3^0$ augmente avec Z_{Ln}

➤ Interactions électrostatiques



D'après Millero et al. (a)

→ $\log_{10} K_4^0$ semble diminuer avec Z_{Ln}

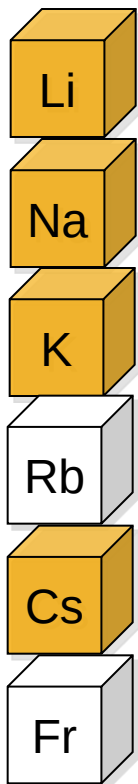
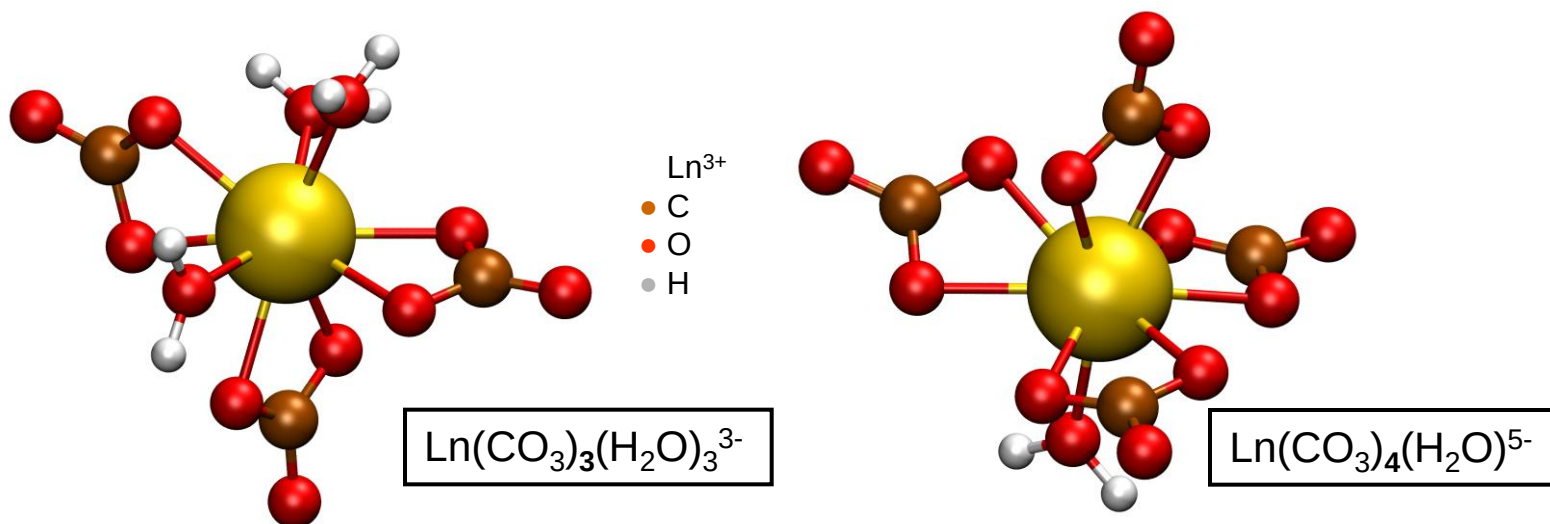
- Répulsion, encombrement stérique

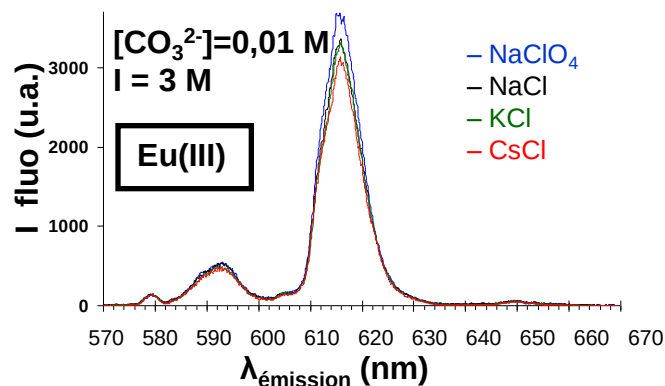
→ Confirmation du changement de stœchiométrie

PARTIE II :

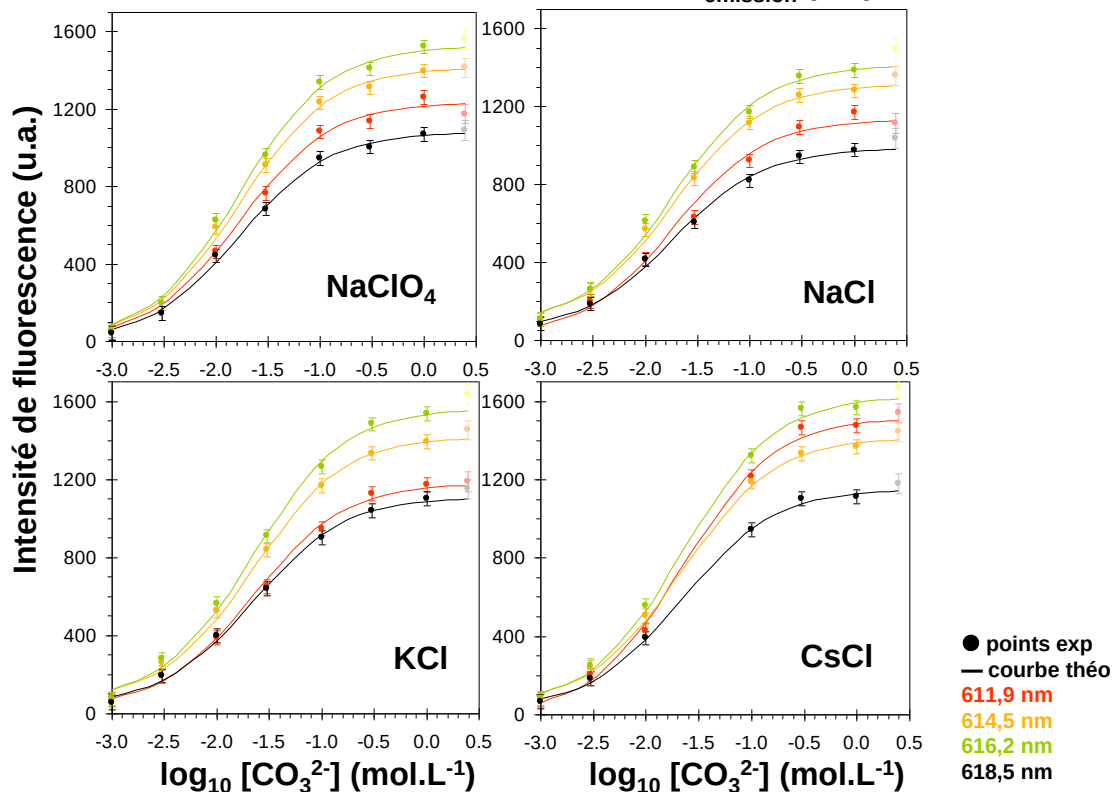
Influence du contre-ion en solution sur la stœchiométrie des complexes carbonate limite :

Étude par SLRT et électrophorèse capillaire





$\lambda_{\text{excitation}} : 394,8 \text{ nm}$
 $f = 10 \text{ Hz}$
 $E = 1,5 \text{ mJ}$
 $D = 10 \mu\text{s}$
 $L = 1200 \mu\text{s}$



$$\rightarrow \frac{F_{\lambda}}{[\text{Eu}]_{\text{T}}} = \frac{F_{\lambda,2} + K_3[\text{CO}_3^{2-}]F_{\lambda,3}}{1 + K_3[\text{CO}_3^{2-}]}$$

→ Quel que soit l'alcalin

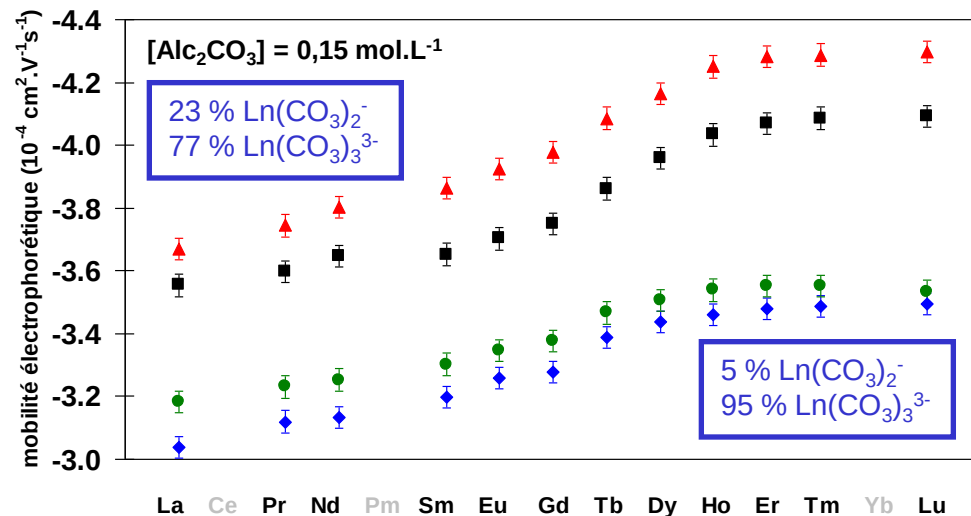
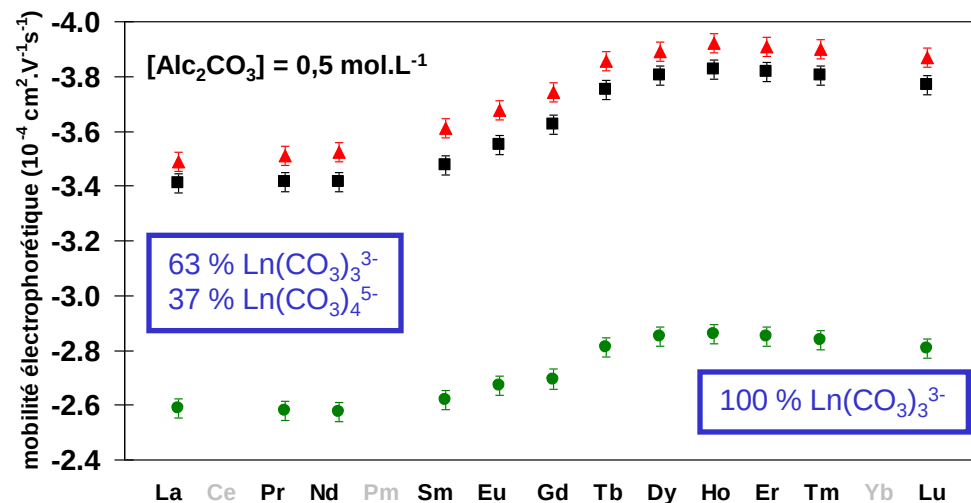
$$\rightarrow \log_{10} K_3^{3\text{M}} \approx 1,7 \quad 0,1$$

$$\rightarrow \log_{10} K_3^0 = 0,6 \quad 0,4$$

→ Pas de stabilisation de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$

V = 6kV P=1,5 psi BGE : $[\text{Alc}_2\text{CO}_3] = 0,5 \text{ ou } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{T TAB}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Échantillon : $[\text{Alc}_2\text{CO}_3] = 0,5 \text{ ou } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{Ln}^{3+}] = 60 \text{ ppb}$ / $[\text{DMF}] = 1,29.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

◆ Li_2CO_3 ◆ Na_2CO_3 ■ K_2CO_3 ▲ Cs_2CO_3



$$\mu_{\text{ep,Ln}} = f(\text{zi/ri}, \epsilon, \eta, l, T, \text{pH})$$

- ➔ Influence du contre-ion :
 $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{Li}^+$
- ➔ Possible formation de paires d'ions pour les complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$
- ➔ Pas de stabilisation de complexes plus chargés

➔ Preuves convergentes mettant en évidence **deux stœchiométries** pour les complexes carbonate limite de Ln(III)

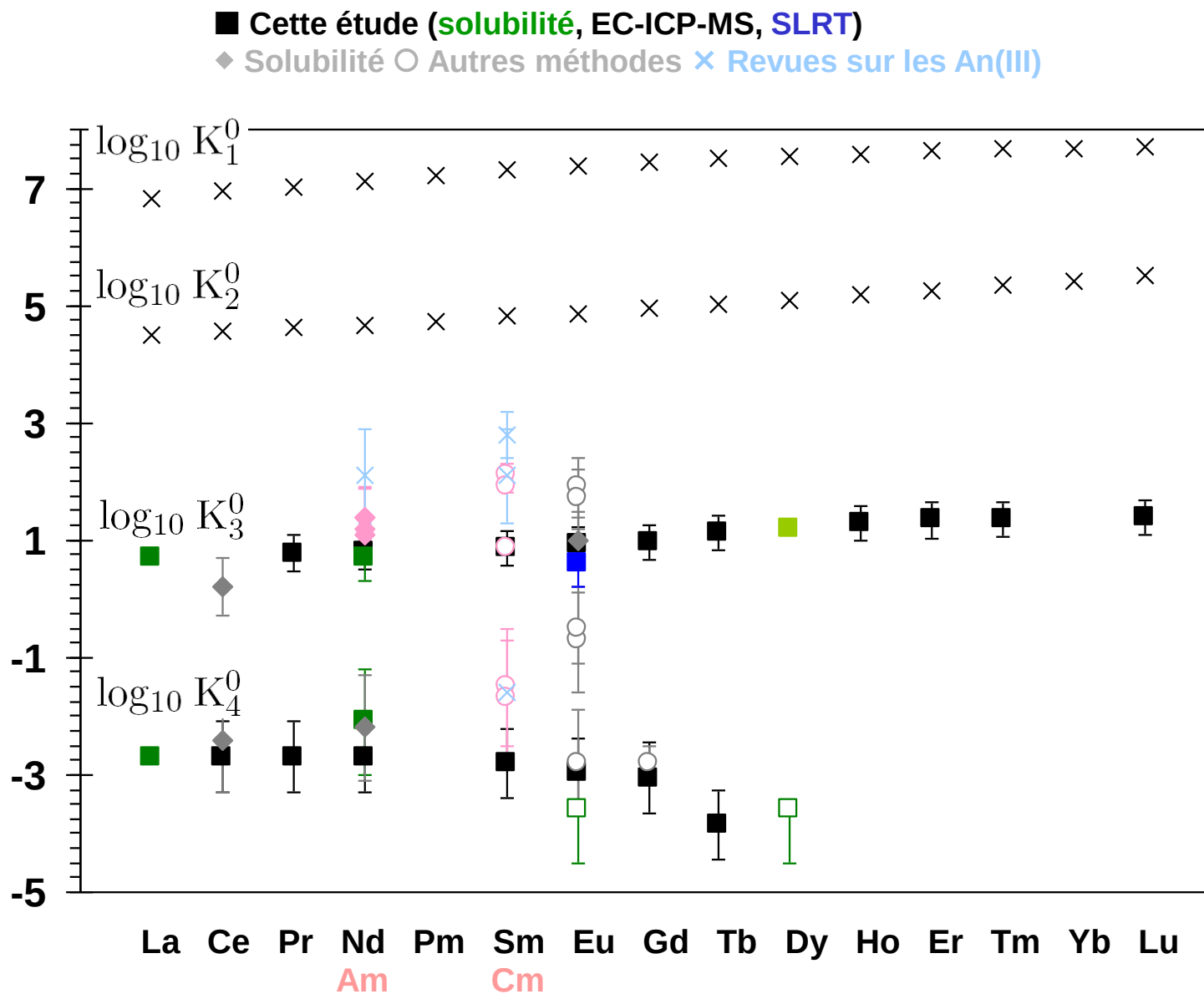
➤ $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ pour les Ln(III) légers

➤ $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ pour les Ln(III) lourds

▪ Dues à de **petites variations de rayon ionique** au sein de la série

➔ Utilisation de **l'EC - ICP - MS** comme outil de spéciation

➤ Études en solution concentrée



→ Étude par solubilité :

- Étude de Am(III) déjà réalisée au laboratoire (a,b)
- Activité du Cm(III)

→ Étude par SLRT :

- Am(III) : $\tau \approx 20$ ns
- Cm(III) difficulté d'interprétation (c,d,e)

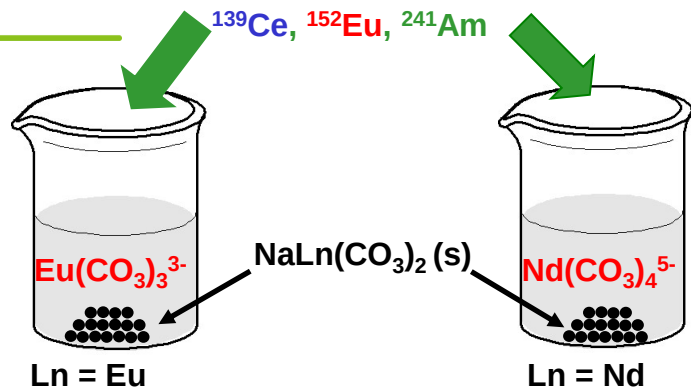
→ Étude par EC-ICP-MS :

- En perspective

→ Étude par coprécipitation :

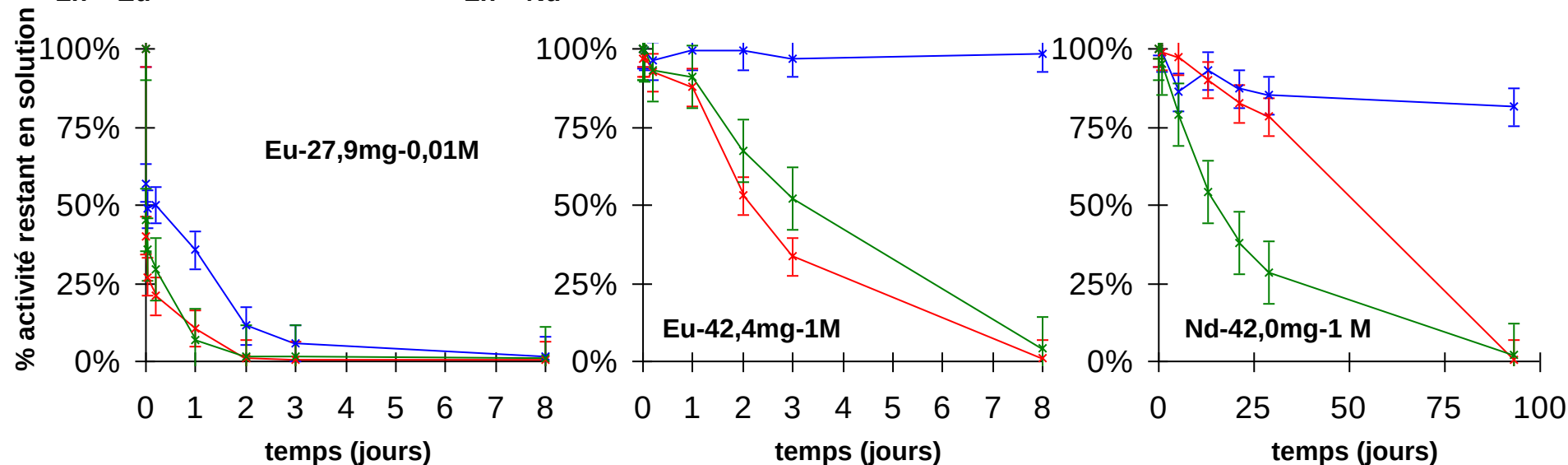
- Mesure des produits de solubilité avec des solides dopés (f,g)

(a) Giffaut (1994), thèse (b) Robouch (1989), thèse (c) Vercouter *et al.* (2005), *Inorg Chem*, 44(16) : 5833-5843 (d) Fanghanel *et al.* (1998), *Radiochim Acta*, 82 : 47-53 (e) Fanghanel *et al.* (1999), *J Solution Chem*, 28(4) : 447-462 (f) Curti *et al.* (2005), *Geochim Cosmochim Acta*, 69(7) : 1721-1737 (g) Rai *et al.* (2004), *Radiochim Acta*, 92 : 527-535

^{139}Ce , ^{152}Eu , ^{241}Am 

→ Comparaison du comportement des trois traceurs **hors équilibre**

→ Mesure de la **disparition** des traceurs



→ Disparition rapide

→ Vitesse de disparition dépend de $m_{\text{AlcLn}(\text{CO}_3)_2(\text{s})}$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $r_{\text{Ln}^{3+}}$

→ Disparition lente dans les conditions limites

→ Difficulté de proposer un mécanisme précis

➔ Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces (*DEN/DPC*)

- Alex Chénrière (DRX, MEB-EDS)
- Michel Tabarant (ICP-AES)
- Denis Menut (Montage SLRT)

➔ Laboratoire d'Analyses Nucléaires, Isotopiques et Élémentaires (*DEN/DPC*)

- René Brennetot, Pascal Fichet, Laurence Pierry, Georges Favre (ICP)
- Thomas Grangeon (Spectrométrie γ)
- Michel Aubert (Radiochimie)

➔ Laboratoire d'Étude de la Corrosion Non Aqueuse (*DEN/DPC*)

- Sophie Bosonnet, Clara Desgranges (Thermogravimétrie)

➔ Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (*DEN/DMN*)

- Fabien Onimus (modélisation DRX)

➔ Service Radioanalyses, Chimie et Environnement (*DAM/DASE*)

- Jean Aupiais, Sylvain Topin, Chrystel Ambard, Philippe Hemet (EC-ICP-MS)