

**Estimating the Stabilities of Actinide Aqueous Species.
Influence of Sulfoxy-Anions on Uranium(IV) Geochemistry and Discussion of
Pa(V) First Hydrolysis.[§]**

Pierre Vitorge,^{a1,2,*} Vannapha Phrommavanh,^{a3} Bertrand Siboulet,^b Dominique You,^{a1}
Thomas Vercouter,^{a1} Michael Descostes,^{a2,3} Colin J. Marsden,^c Catherine
Beaucaire,^{a3} and Jean-Paul Gaudet.^d

^a CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SECR (¹LSRM, ²UMR 8587 or ³L3MR) F-91191 Gif-sur-Yvette cedex, France. - ¹Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules - ³Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides.

^b CEA Marcoule DEN/DRCP/SCPS, 30207, Bagnols-sur-Cèze cedex, France

^c CNRS-UMR 5626, Université P. Sabatier, Laboratoire de Physique Quantique, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 4, France.

^d CNRS/INPG/IRD/UJF Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) - UMR 5564, BP 53, F-38041 Grenoble cedex 9, France.

Abstract

Qualitative chemical information is used as a guide line for correlations between equilibrium constants or between equilibrium constants and atomic charges (deduced from quantum mechanic calculations). Pa(V) and Nb(V) hydrolysis constants are also recalculated from experimental data. $\lg K_1^0(\text{An}^{\text{IV}}/\text{RO}_2^{2-}) = 6.5_9 \pm 0.5_5$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), $10.0_6 \pm 0.8_8$ (SO_3^{2-}), $11.9_7 \pm 1.0_7$ (CO_3^{2-}) and $10.0_5 \pm 0.8_8$ (HPO_4^{2-}) are estimated based on the trend of affinity for An cations in the series $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. These ideas and values are used to discuss U(IV) chemistry in S-containing groundwaters.

Résumé

Prédiction de la stabilité d'espèces chimiques aqueuses d'actinides. Conséquences sur la géochimie de U(IV) en présence d'anions inorganiques du soufre et discussion des premières hydrolyses de Pa(V). Des connaissances qualitatives ont été concrétisées sous la forme de corrélations empiriques entre constantes d'équilibres, voire avec les charges atomiques (issue de calculs quantiques) dans la série $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, pour, par exemple, estimer $\lg K_1^0(\text{An}^{\text{IV}}/\text{RO}_2^{2-}) = 6.5_9 \pm 0.5_5$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), $10.0_6 \pm 0.8_8$ (SO_3^{2-}), $11.9_7 \pm 1.0_7$ (CO_3^{2-}) et $10.0_5 \pm 0.8_8$ (HPO_4^{2-}). Ces valeurs sont utilisées pour prévoir l'influence éventuelle d'anions soufrés, sur la chimie de U(IV) dans des eaux souterraines.

[§] Part of the Ph.D. thesis of V. Phrommavanh, and partially presented at the Migration 05 conference V. Phrommavanh, M. Descostes, P. Vitorge, C. Beaucaire, J.P. Gaudet. *Estimating the stabilities of aqueous actinide complexes with sulfoxyanions*. Poster PA3-9 at the 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, MIGRATION'05. September 18-23, 2005. Avignon, France.

* To whom correspondence should be addressed. e-mail: pierre.vitorge(AT)cea.fr