



Thèse de Doctorat

Présentée par

Aude Naveau

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en Sciences de L'Université de Reims Champagne Ardenne

Spécialité : Chimie Inorganique

**Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de
sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu
géologique profond**

Soutenue le 21 Juillet 2005 devant la Commission d'Examen :

M. Gérard COTE, Professeur, ENSCP

Président

M. Eric SIMONI, Professeur, Université Paris XI

Rapporteur

M. Jan van der LEE, Maître de Recherche, CIG ENSMP

Rapporteur

M. Jacques DUMONCEAU, Professeur, Université de Reims

Directeur de Thèse

M. Emmanuel GUILLON, Professeur, Université de Reims

Examineur

M. Hubert CATALETTE, Ingénieur EDF

Invité

Avant-Propos

Au terme de ce travail de thèse, je tiens à remercier Monsieur Jacques Dumonceau, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa disponibilité tout au long de ces années.

Ces travaux n'auraient pu être mis en œuvre sans le soutien financier de la Région Champagne-Ardenne et du groupe Electricité de France. Je tiens à ce titre à adresser un remerciement particulier à Monsieur Hubert Catalette qui m'a permis de collaborer aux programmes de recherche d'EDF relatifs au stockage en milieu géologique profond et m'a fourni de nombreux contacts utiles au bon déroulement de mes travaux.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Gérard Cote, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, d'avoir accepté de présider le jury de ma commission d'examen, mais aussi de m'avoir accueillie dans le secteur 'Aval du cycle Electronucléaire'.

Mes remerciements vont en outre à Monsieur Eric Simoni, Professeur à l'Université Paris XI et Directeur du DEA C2R, et à Monsieur Jan van der Lee, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Emmanuel Guillon, Professeur à l'Université de Reims Champagne Ardenne, en tant que membre de mon jury mais également pour son aide précieuse concernant les études spectroscopiques.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Mme Fanny Monteil-Rivera qui, malgré la distance et un emploi du temps très chargé, m'a toujours soutenue, conseillée et aidée. Je la remercie pour son attention constante et son humanité.

Je remercie par ailleurs Monsieur Michel Aplincourt, Directeur du GRECI, de m'avoir accueillie au sein de son unité et j'exprime toute ma sympathie à tous ceux croisés dans les couloirs au fil de ces années, membres du GRECI, permanents ou stagiaires. Un merci particulier à Bernadette pour son soutien logistique et sa réactivité face aux difficultés.

Je remercie également toutes les personnes extérieures au laboratoire qui ont contribué à l'avancement de mes travaux : Béatrice Marin du Laboratoire de Géologie de Reims, qui m'a permis de réaliser le 'bruyant' broyage de mes sulfures dans la bonne humeur, Frédéric Miserque du CEA Saclay, auquel est associée tout naturellement Noëlle, pour les analyses de spectroscopie de photoélectrons X, Violaine et Morgan, pour les analyses par XRD et MEB, et à qui je souhaite une fin de thèse fructueuse.

Finalement, j'exprime toute mon affection à ma famille et à mes amis, qui ont partagé avec moi ce moment de vie en me soutenant sans relâche.

Sommaire

Introduction générale	17
Chapitre I . Techniques et protocoles expérimentaux	
I.1 . Conditions expérimentales	23
I.2 . Etudes des suspensions sulfures métalliques/milieu aqueux	23
I.2.a . Etudes potentiométriques	23
I.2.b . Etudes électrocinétiques	24
<i>I.2.b.1 . Notion de mobilité électrophorétique</i>	<i>24</i>
<i>I.2.b.2 . Notion de potentiel zêta</i>	<i>25</i>
<i>I.2.b.3 . Appareillage</i>	<i>27</i>
<i>I.2.b.4 . Electroosmose</i>	<i>27</i>
I.3 . Protocole général de sorption	28
I.4 . Techniques de dosages en solution	29
I.4.a . ICP-AES	29
I.4.b . Spectroscopie UV-visible	30
I.5 . Incertitudes	31
I.6 . Techniques spectroscopiques	33
I.6.a . Spectroscopie d'absorption X (SAX)	33
<i>I.6.a.1 . Principe</i>	<i>33</i>
<i>I.6.a.2 . Méthode d'analyse</i>	<i>37</i>
<i>I.6.a.3 . Conditions expérimentales</i>	<i>38</i>
I.6.b . Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	41
<i>I.6.b.1 . Principe</i>	<i>41</i>
<i>I.6.b.2 . Effet de charge</i>	<i>43</i>
<i>I.6.b.3 . Analyse Quantitative</i>	<i>43</i>
<i>I.6.b.4 . Déconvolution</i>	<i>44</i>
<i>I.6.b.5 . Appareillage</i>	<i>45</i>

Chapitre II . Description des sulfures métalliques

II.1 . Description théorique des sulfures métalliques	49
II.1.a . Surface de la pyrite	49
<i>II.1.a.1 . Cristallographie</i>	<i>49</i>
<i>II.1.a.2 . Représentation de la surface</i>	<i>49</i>
<i>II.1.a.3 . Oxydation de la pyrite à l'air</i>	<i>51</i>
II.1.b . Surface de la chalcopryrite	51
<i>II.1.b.1 . Cristallographie</i>	<i>51</i>
<i>II.1.b.2 . Représentation de la surface</i>	<i>52</i>
<i>II.1.b.3 . Oxydation de la chalcopryrite à l'air</i>	<i>53</i>
II.2 . Caractérisation expérimentale	53
II.2.a . Choix des solides	53
<i>II.2.a.1 . Pyrite</i>	<i>53</i>
<i>II.2.a.2 . Chalcopryrite</i>	<i>55</i>
II.2.b . Prétraitement des solides	55
II.2.c . Diffraction de RX	56
II.2.d . Analyse élémentaire	58
II.2.e . Surface spécifique	59
II.2.f . Analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X	60
II.2.g . Conclusion	65

Chapitre III . Description de l'interface sulfure métallique/solution

III.1 . Description théorique de l'interface solide-solution	69
III.1.a . Notion de sorption	69
III.1.b . Aspect quantitatif de la sorption	70
<i>III.1.b.1 . Isothermes de Langmuir et de Freundlich</i>	<i>70</i>
<i>III.1.b.2 . Coefficient de distribution</i>	<i>71</i>

III.1.c . Modèles décrivant l'interface solide-liquide	72
III.1.d . Concept de complexation de surface	73
III.1.e . Equilibres acido-basiques de surface et notion de charge de surface	74
III.1.f . Définition du point de charge nulle (noté pcn)	75
III.1.g . Modèles de complexation de surface	75
III.1.g.1 . <i>Modèle à capacité constante</i>	75
III.1.g.2 . <i>Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman)</i>	76
III.1.g.3 . <i>Modèle de la double couche (Stern)</i>	76
III.1.g.4 . <i>Modèle de la triple couche (Grahame)</i>	66
III.1.h . Notion de point isoélectrique	77
III.1.i . Notion d'ions, spécifiques ou indifférents, déterminant le potentiel	78
III.2 . Description des sulfures métalliques	79
III.2.a . Cas de la pyrite	79
III.2.b . Cas de la chalcopyrite	81
III.2.c . Oxydation des substrats	81
III.3 . Caractérisation expérimentale des interfaces solide-liquide	82
III.3.a . Conditions expérimentales générales	82
III.3.a.1 . <i>Conditions réductrices</i>	82
III.3.a.2 . <i>Choix du sel de fond</i>	84
III.3.a.3 . <i>Choix de la force ionique</i>	85
III.3.b . Analyses XPS	85
III.3.c . Temps d'hydratation	86
III.3.d . Etudes de dissolution	87
III.3.e . Diagrammes potentiel-pH	90
III.3.f . Titrages potentiométriques	81
III.3.f.1 . <i>Titrage référence du sel de fond</i>	92
III.3.f.2 . <i>Titrages des suspensions</i>	92
III.3.f.3 . <i>Densité de sites de surface</i>	96
III.3.g . Etudes électrocinétiques	97
III.3.g.1 . <i>Intérêt de la technique</i>	97
III.3.g.2 . <i>Conditions expérimentales</i>	97
III.3.g.3 . <i>Résultats expérimentaux</i>	98

Chapitre IV . Etudes expérimentales de sorption

IV.1 . Sorption de l'iode sur la pyrite	105
IV.1.a . Spéciation de l'iode en milieu aqueux	105
IV.1.b . Etude bibliographique	107
IV.1.c . Isothermes de sorption en fonction du pH	109
IV.2 . Sorption du strontium à la surface de la pyrite	113
IV.2.a . Spéciation du strontium en milieu aqueux	113
IV.2.b . Etude bibliographique	113
IV.2.c . Isotherme de sorption en fonction du pH	113
IV.3 . Sorption de l'euporium à la surface de la pyrite	115
IV.3.a . Spéciation de l'euporium en milieu aqueux	115
IV.3.b . Etude bibliographique	115
IV.3.c . Isothermes de sorption en fonction du pH	115
IV.4 . Sorption de l'iode en présence d'euporium	117
IV.5 . Sorption de l'iode à la surface de la chalcopryrite	119
IV.5.a . Etude bibliographique	119
IV.5.b . Isothermes de sorption en fonction du pH	107
IV.6 . Sorption du cuivre à la surface de la pyrite	121
IV.6.a . Spéciation du cuivre en milieu aqueux	121
IV.6.b . Etude bibliographique	122
IV.6.c . Isothermes de sorption en fonction du pH	110
IV.6.d . Isothermes en fonction de la concentration en ions	124

IV.7 . Sorption de l'iode à la surface de la pyrite en présence de cuivre	127
IV.7.a . Spéciation du système d'étude	127
IV.7.b . Isothermes de sorption en fonction du pH	127
IV.8 . Sorption du sélénium à la surface de la pyrite et de la chalcopyrite	128
IV.8.a . Spéciation du sélénium en milieu aqueux	116
IV.8.b . Etude bibliographique	130
IV.8.c . Isothermes de sorption en fonction du pH	131
IV.8.c.1 . <i>Cas des pyrites synthétique et naturelle</i>	131
IV.8.c.2 . <i>Cas de la chalcopyrite</i>	133
IV.8.d . Isothermes en fonction de la concentration en ions	134
IV.8.d.1 . <i>Cas des pyrites synthétique et naturelle</i>	134
IV.8.d.2 . <i>Cas de la chalcopyrite</i>	123
IV.9 . Conclusion	137

Chapitre V . Caractérisation des espèces de surface par spectroscopie de photoélectrons X et spectroscopie d'absorption X

V.1 . Sorption de l'iode	141
V.2 . Sorption de l'euporium	142
V.3 . Sorption du cuivre	145
V.3.a . Spectroscopie de photoélectrons X	145
V.3.b . Spectroscopie d'absorption X	147
V.3.b.1 . <i>XANES au seuil K du cuivre</i>	147
V.3.b.2 . <i>EXAFS au seuil K du cuivre</i>	150
V.4 . Sorption du sélénium	154

V.4.a . Spectroscopie de photoélectrons X	154
V.4.b . Spectroscopie d'absorption X	158

Chapitre VI . Modélisation des résultats expérimentaux

VI.1 . Complexation de surface	165
VI.1.a . Charge de surface et potentiel de surface	165
VI.1.a.1 . <i>Modèle de la couche diffuse ou double couche (DLM)</i>	166
VI.1.a.2 . <i>Modèle à capacité surfacique constante (CCM)</i>	168
VI.1.a.3 . <i>Modèle de la triple couche (TLM)</i>	169
VI.1.b . Constantes intrinsèques	171
VI.1.b.1 . <i>Constantes intrinsèques d'acidité de surface</i>	171
VI.1.b.2 . <i>Constantes intrinsèques de complexation de surface</i>	172
VI.2 . Présentation des codes de calcul	173
VI.2.a . FITEQL3.2	173
VI.2.b . JCHESS2.0	173
VI.3 . Procédures d'ajustement	174
VI.3.a . Propriétés acido-basiques	174
VI.3.a.1 . <i>Dissolution et potentiel rédox en fonction du pH</i>	174
VI.3.a.2 . <i>Constantes d'acidité de surface</i>	178
VI.3.b . Constantes de complexation de surface	163
VI.4 . Résultats expérimentaux	181
VI.4.a . Pyrite synthétique Alfa et pyrite naturelle du Pérou	165
VI.4.a.1 . <i>Acidité de surface</i>	165
VI.4.a.2 . <i>Sorption d'euporium</i>	186
VI.4.a.3 . <i>Sorption de sélénium</i>	189
VI.4.a.3.1 . Pyrite Alfa	189
VI.4.a.3.2 . Pyrite du Pérou	192
VI.4.a.3.3 . Conclusion	194
VI.4.a.4 . <i>Sorption de cuivre</i>	194

VI.4.a.4.1 . Pyrite Alfa	194
VI.4.a.4.2 . Pyrite du Pérou	197
VI.4.a.4.3 . Conclusion	199
VI.4.b . Chalcopyrite naturelle	199
<i>VI.4.b.1 . Acidité de surface</i>	<i>199</i>
<i>VI.4.b.2 . Sorption de sélénium</i>	<i>201</i>
<i>VI.4.b.3 . Conclusion</i>	<i>203</i>
VI.4.c . Conclusion	203
Conclusion générale	207
Bibliographie	213
Table des illustrations	231

Introduction Générale

Introduction générale

Toute activité humaine est génératrice de déchets et la croissance démographique et industrielle s'accompagne d'un accroissement du volume des déchets à traiter, conditionner, recycler ou stocker. Les déchets issus de l'industrie nucléaire ne constituent qu'une part minime des déchets produits par la société mais leur toxicité est très importante. Ainsi, leur traitement et leur stockage font l'objet de nombreuses études.

Les déchets nucléaires sont produits à toutes les étapes du cycle du combustible nucléaire : extraction minière, enrichissement de l'uranium, fabrication des assemblages, exploitation des réacteurs et retraitement. Ils sont également engendrés lors du démantèlement des installations nucléaires et dans les centres de recherche, les industries et les hôpitaux utilisant des éléments radioactifs.

Les déchets radioactifs sont classés selon leur niveau d'activité et leur période radioactive :

- les déchets à vie courte, de faible et moyenne activité : ils représentent 90% des déchets radioactifs produits en France. Ils sont actuellement entreposés en subsurface dans des centres situés à la Hague dans la Manche et à Soulaines dans l'Aube.
- les déchets à vie longue et/ou de haute activité : ils représentent 10% du volume total des déchets radioactifs. Ils sont actuellement entreposés en surface à La Hague ou à Marcoule dans l'attente d'une décision concernant leur devenir.

La France s'est dotée d'une loi (loi Bataille du 31 décembre 1991) pour organiser la future gestion des déchets les plus radioactifs. Elle prévoit un vaste programme de recherches comportant 3 axes principaux, la séparation et la transmutation qui ont pour objectif de réduire le volume et l'activité des déchets, le stockage en formation géologique profonde et le

conditionnement des radioéléments et leur entreposage de longue durée. Le pilotage des travaux de recherche relatifs au deuxième axe de la loi a été confié à l'ANDRA, en collaboration avec des laboratoires du CNRS, des Universités et les industriels producteurs et gestionnaires des déchets (EDF, Framatome, Cogema).

La loi prévoit d'établir un bilan de recherches en 2006. Elle offre ainsi un délai utile pour acquérir des données, développer des technologies et peser des choix qui engagent les générations futures tels que la création d'un stockage en milieu géologique profond.

Le principe du stockage en milieu géologique profond est de concentrer les déchets dans une zone stable, de limiter les aléas risquant d'entraîner une dispersion (intrusions, altérations, érosion, corrosion) et de disposer d'un ensemble de barrières, technologiques et géologique.

Les eaux souterraines constituent l'un des principaux points faibles de la sûreté d'un stockage en formation géologique profonde. Elles contribuent à l'altération des différentes barrières et à la lixiviation des colis de déchets et représentent le principal vecteur des radioéléments de la géosphère vers la biosphère. L'étude des processus susceptibles de limiter l'altération des barrières et/ou de retarder la migration d'espèces radioactives à travers la barrière géologique tels que la sorption ou la précipitation est donc fondamentale pour évaluer et accroître la sûreté d'un stockage.

De nombreuses études ont ainsi été menées sur les processus de sorption impliquant différents radioéléments et les phases minérales présentes dans les différentes barrières géologique et ouvragée susceptibles d'accueillir un stockage de déchets radioactifs. Dans le cadre des recherches menées en France sur la sûreté d'un stockage en formation géologique profonde, un laboratoire souterrain en milieu argileux est en phase de réalisation sur le site de Bure (Haute-Marne, Meuse).

L'iode ^{129}I et le sélénium ^{79}Se sont des produits de fission de période radioactive très longue (respectivement $1,6 \cdot 10^7$ et $6,5 \cdot 10^4$ ans). De nombreuses études ont montré que l'iode avait très

peu d'affinité pour la plupart des phases minérales des sols (Kaplan, 2000 ; Rançon, 1988 ; Strickert, 1980) et en particulier pour les milieux argileux proches de ceux envisagés pour accueillir les déchets français (Devivier, 2004).

Le devenir du sélénium est quant à lui mal élucidé dans ce contexte en raison d'une spéciation très complexe (plusieurs degrés d'oxydation stables, formation de composés organiques, ...) et d'un comportement fortement dépendant de sa spéciation. La labilité du sélénium sous forme réduite est notamment fortement limitée par analogie avec la chimie du soufre (Séby, 1998).

L'objet de nos travaux consiste ainsi à étudier les processus de sorption de l'iode et du sélénium par des phases de sulfures métalliques, phases minoritaires présentes sous forme d'inclusions dans la barrière géologique du site de Bure.

De nombreuses études ont été menées sur le comportement des sulfures métalliques et ont mis en évidence des mécanismes d'oxydo-réduction couplés aux réactions de sorption (Wersin, 1994, Farquhar, 2002 ; Bostick, 2000). D'autres études ont également montré que certains sulfures métalliques avaient des affinités pour l'iode sans élucider le mécanisme se produisant à l'interface (Rançon, 1988 ; Strickert, 1980).

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour objectif de décrire la nature des interactions entre deux éléments, le sélénium et l'iode, et deux sulfures métalliques, la pyrite FeS_2 et la chalcopirite CuFeS_2 , et notamment de montrer la présence ou l'absence de processus d'oxydo-réduction.

Pour cela, nous avons choisi de présenter cette étude en six chapitres distincts. Le premier chapitre sera consacré à la description des protocoles et des différentes techniques utilisés pour acquérir les données expérimentales. Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la description théorique de la surface des sulfures métalliques puis nous présenterons les caractéristiques structurale et élémentaire des solides choisis pour réaliser cette étude. La

description théorique de l'interface sulfure métallique-solution et la détermination expérimentale des propriétés de surface en milieu aqueux des solides propres à cette étude feront l'objet du troisième chapitre. Le quatrième chapitre présentera les résultats des études expérimentales de sorption de l'iode et du sélénium à la surface des sulfures métalliques. Les études relatives à l'iode seront complétées par des études de systèmes ternaires type sulfure métallique/ion intermédiaire/iode, les espèces intermédiaires choisies étant à base de strontium, d'euporium et de cuivre.

Le cinquième chapitre portera sur la caractérisation spectroscopique des surfaces de sulfures métalliques sur lesquelles sont sorbés les éléments étudiés. Enfin, en se fondant sur les résultats expérimentaux de caractérisation des propriétés de surface en milieu aqueux, sur les résultats expérimentaux de sorption et sur les études spectroscopiques, nous présenterons dans le dernier chapitre une modélisation du comportement des différentes espèces étudiées sur les sulfures métalliques.

Chapitre I

Techniques et Protocoles Expérimentaux

I. Techniques et protocoles expérimentaux

I.1. Conditions expérimentales

Nous avons choisi de travailler en conditions anoxiques strictes. L'ensemble des manipulations décrites dans cette étude a donc été effectué dans une boîte à gants Jacomex BS531cng sous atmosphère inerte. L'atmosphère inerte est une atmosphère d'azote purifiée en continu par réduction du dioxygène sur un lit de cuivre métallique. La teneur en oxygène est ainsi maintenue inférieure à 1 vpm (volume par million).

L'eau utilisée pour les différentes études est distillée dans un récipient préalablement rempli d'argon, puis dégazée par bullage d'argon pendant 5 heures avant d'être introduite dans la boîte à gants où le dégazage est poursuivi pendant 1 heure par bullage d'azote 'pur'.

I.2. Etudes des suspensions sulfures métalliques/milieu aqueux

I.2.a. Etudes potentiométriques

Les études potentiométriques ont été réalisées sous atmosphère inerte dans des pots individuels en polystyrène HD de 200 mL sur des suspensions de 600 mg de solide dans 75 mL d'une solution de sel de fond. La concentration en solide est ainsi de 8 g.L⁻¹.

Deux électrodes combinées ont été introduites dans la suspension : une électrode en verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L⁻¹ pour les mesures de pH et une électrode de platine combinée à la même électrode de référence Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L⁻¹ pour les mesures de potentiel rédox. L'électrode de verre a été étalonnée avec 3 tampons commerciaux (4,01 ; 7,01 et 10,01) et le potentiel rédox a été contrôlé avec un tampon rédox de 180 mV.

Les ajouts de solution titrante ont été effectués au moyen d'une burette automatique pilotée depuis l'extérieur de la boîte à gants. Les grandeurs (pH et Eh) sont enregistrées au moyen d'un multimètre Consort C381. Toutes les mesures ont été effectuées à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nous avons choisi d'effectuer les titrages potentiométriques avec deux suspensions, l'une titrée avec une solution acide, la seconde avec une solution basique. Certains auteurs choisissent d'acidifier au préalable une suspension puis d'effectuer un titrage basique. Cette méthodologie, bien que pratique, peut entraîner des modifications de surface irréversibles et n'a de ce fait pas été choisie.

Remarque

Lors d'un titrage potentiométrique, deux phénomènes peuvent se produire : une sorption rapide et complète en quelques minutes correspondant à l'ionisation des groupements de surface et une sorption plus lente correspondant à la diffusion des ions H^+ et OH^- dans le solide (Dzomback, 1990). Un intervalle de 3 minutes entre deux incréments a été choisi afin de n'observer que l'effet de l'ionisation des groupements de surface (Catalette, 1998).

I.2.b. Etudes électrocinétiques

I.2.b.1. Notion de mobilité électrophorétique

Le phénomène d'électrophorèse correspond à la mise en mouvement de particules chargées colloïdales lorsque celles-ci sont soumises à un champ électrique. Ce phénomène présente des analogies avec la migration des ions et avec l'électroosmose qui correspond au mouvement de particules chargées dans une phase liquide immobile.

Lorsqu'une particule en suspension dans une solution est soumise à un champ électrique, elle accélère jusqu'à une vitesse terminale (atteinte en qq μs). La mobilité électrophorétique μ_e est alors définie comme :

$$\mu_e = v/E$$

Eq. I.1

avec - v la vitesse terminale ($\mu\text{m.s}^{-1}$)

- E le champ électrique appliqué (V.cm^{-1})

La mobilité électrophorétique est généralement exprimée en $\mu\text{m.cm.V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et, dans le cas de suspensions aqueuses à 25°C, varie entre -10 et +10 $\mu\text{m.cm.V}^{-1}\text{s}^{-1}$. La mobilité électrophorétique est par ailleurs une propriété caractéristique de l'espèce migrant en solution mais elle dépend également du pH, de la force ionique, de la viscosité, de la température et de la constante diélectrique du milieu liquide. Elle est donc spécifique aux conditions expérimentales.

1.2.b.2. Notion de potentiel zêta

Le plan de cisaillement (ou rayon hydrodynamique) correspond à une sphère imaginaire autour de la particule dans laquelle le solvant bouge avec la particule lorsque les particules se déplacent dans la solution. Le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel existant entre le sein de la solution et ce plan de cisaillement. Il est représentatif de la stabilité d'une suspension et peut être calculé à partir de la mobilité électrophorétique μ_e , qui est une grandeur mesurable, moyennant les approximations suivantes :

- la particule est assimilée à une sphère non conductrice de charge q.e,
- la couche de solvant en mouvement avec la particule est assimilée à une charge uniforme,
- le solvant n'intervient que par sa constante diélectrique,
- L'électrolyte est z-valent symétrique.

Le calcul du potentiel zêta dépend du produit $\kappa.r$ où $1/\kappa$ est l'épaisseur de la couche de solvant mobile et r le rayon de la particule. La distance de Debye-Hückel ($1/\kappa$) est une distance exponentielle décroissante de la distribution de la contre-charge autour de la particule. Pour une particule grande par rapport à la distance de Debye-Hückel ($\kappa.r \gg 1$), le potentiel zêta est donné par l'équation de Smoluchowski :

$$\zeta = (4\pi\eta/\epsilon).\mu_e \quad \text{Eq. I.2}$$

avec - η la viscosité de la solution (Pa.s)

- ϵ la constante diélectrique du milieu ($\epsilon = 78,5$ pour l'eau)

Pour des particules de petite taille ($\kappa.r \ll 1$), le potentiel zêta est calculé au moyen de l'équation de Hückel :

$$\zeta = (3\eta/2\epsilon).\mu_e \quad \text{Eq. I.3}$$

Ces deux équations correspondent à des formes limites de l'équation générale de Henry :

$$\zeta = - (6\pi\eta/(\epsilon.(1 + P.f))).\mu_e \quad \text{Eq. I.4}$$

avec - P un facteur fonction de la conductivité

- f un facteur fonction du produit $\kappa.r$

Dans tous ces cas, la mobilité électrophorétique μ_e est proportionnelle à la densité de charge de surface. Il est important de noter que ces formules reliant le potentiel zêta à la mobilité électrophorétique ne sont valables que pour des particules à géométrie simple.

1.2.b.3. Appareillage

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées avec un appareil Coulter Delsa 440X (DELSA : Doppler Electrophoretic Light Scattering Analyser), combinant deux technologies :

- l'électrophorèse permettant la caractérisation des particules par leur mouvement dans un champ électrique,
- la vélocimétrie laser Doppler permettant de mesurer la vitesse des particules par analyse des décalages Doppler de la lumière diffusée.

L'appareil est doté d'une cellule de mesure comprenant deux électrodes hémisphériques en argent massif. La lumière diffuse à travers un capillaire en quartz de section rectangulaire. Un bloc d'oxyde de béryllium permet de maintenir la cellule à 25 °C par effet Peltier. Il est également équipé d'un laser hélium/néon (longueur d'onde = 632,8 nm), d'un réseau de diffraction 5 faisceaux (un faisceau principal, 4 faisceaux de référence) et de 4 détecteurs positionnés sous 4 angles fixes de diffusion.

1.2.b.4. Electroosmose

L'électroosmose se produit au niveau des parois du capillaire qui sont en général à un potentiel électrique différent de celui de la solution au cœur du capillaire (dans le cas d'un capillaire en silice, un grand nombre de charges négatives est présent en surface). Cette différence provoque une non-uniformisation des ions de la solution. Les particules chargées positivement sont attirées par les parois chargées négativement, laissant le cœur du capillaire occupé par des particules chargées négativement.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué parallèlement au capillaire, la phase liquide se déplace dans une direction et à une vitesse proportionnelles à son potentiel. Ainsi, les ions positifs se déplacent uniformément en direction de la cathode et inversement, la veine liquide centrale se déplace vers l'anode.

Dans les conditions du Coulter Delsa 440X, le profil des vitesses de déplacement est parabolique. La vitesse de chaque particule est la somme de sa mobilité électrophorétique et de la vitesse du liquide à la position de la particule. Il existe cependant une position dans le capillaire où la vitesse du liquide est nulle soit deux niveaux (situés à 16% et 84% de la hauteur du capillaire). Ils correspondent aux deux plans stationnaires au niveau desquels les mesures sont effectuées.

I.3. Protocole général de sorption

Les études expérimentales de sorption ont été effectuées selon la méthode des 'batchs' ou méthode statique de simple équilibre qui consiste à mettre en contact l'ion étudié avec le solide en suspension dans des pots individuels et de faire varier un seul paramètre par pot.

Une masse définie de solide est pesée dans un pot avant l'introduction d'un volume de solution de sel de fond. La suspension est alors agitée sur plateau oscillant pendant 24 heures (temps d'hydratation). Un volume connu d'acide ou de base est ensuite ajouté au milieu d'étude suivi, après une courte agitation, de l'introduction d'un volume défini de solution mère de l'ion étudié. Le mélange est de nouveau agité sur plateau oscillant (temps de contact) avant d'être filtré sur une membrane en acétate de cellulose de porosité 0,2 μm . Nous avons choisi de travailler avec un temps de contact unique pour tous les ions étudiés (24 heures) entre le solide hydraté et le milieu aqueux contenant l'ion étudié. De nombreuses données de la littérature indiquent en effet des cinétiques de complexation de surface

rapides (inférieures à 24 heures) pour de nombreux ions. Des cinétiques plus longues indiquent en général des processus plus complexes tels que de la diffusion, des phénomènes d'oxydo-réduction en surface, ... Certaines études ont été menées avec des temps de contact plus longs afin de vérifier l'absence ou la présence de phénomènes plus complexes.

Le pH est mesuré immédiatement après la filtration puis la teneur en ion étudié restant dans le filtrat est déterminée avec la technique appropriée, tel qu'indiqué ci-après. La quantité d'ions sorbés à la surface du solide est calculée comme la différence entre la concentration en ions introduits et la concentration en ions présents dans le filtrat.

Remarque

Toutes les mesures de pH ont été effectuées à 25°C avec une électrode en verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L⁻¹ et étalonnée avec 3 tampons commerciaux (4,01 ; 7,01 et 10,01).

I.4. Techniques de dosages en solution

I.4.a. ICP-AES

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par couplage en plasma induit (ICP) est un outil performant pour le dosage de nombreux éléments en solution. Cette technique a été utilisée pour quantifier les teneurs en strontium, europium, cuivre et sélénium présentes dans les filtrats issus des différentes études de sorption et les teneurs en fer, en soufre et en cuivre issues de la dissolution des solides étudiés.

Nous avons utilisé un appareil Varian Liberty Série II. L'étalonnage en longueur d'onde est effectué au moyen d'une lampe Hg. L'étalonnage en concentration est effectué avec des solutions références préparées avec un sel de fond à la même force ionique que les échantillons.

Les longueurs d'onde utilisées pour le dosage des éléments cités ci-dessus et les limites de détection de l'appareil correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. Il est à noter qu'une mesure est considérée significative pour une teneur supérieure ou égale à 10 fois la limite de détection.

Tableau n°1. Longueurs d'onde et limites de détection des éléments dosés en ICP-AES

Élément	Longueur d'onde	Limite de détection en mol.L⁻¹
Sr	407,77 nm	2,3.10 ⁻¹⁰
Eu	390,71 nm	2,0.10 ⁻⁹
Cu	324,75 nm	3,1.10 ⁻⁸
Fe	259,94 nm	2,7.10 ⁻⁸
S	180,73 nm	6,2.10 ⁻⁷
Se	196,02 nm	4,7.10 ⁻⁷

Remarque relative au dosage du sélénium

Plusieurs techniques de dosage ont été envisagées dans le cas du sélénium. Un procédé par génération d'hydruure de sélénium H₂Se gazeux permet de baisser considérablement la limite de détection du sélénium par absorption atomique mais cette technique est assez délicate à mettre en oeuvre. Bien que la limite de détection de l'ICP-AES soit assez élevée, nous avons choisi ce mode de dosage et avons travaillé en conséquence avec des concentrations initiales en sélénium relativement élevées (> 10⁻⁴ mol.L⁻¹).

I.4.b. Spectroscopie UV-visible

Les iodures présentant un maximum d'absorption dans l'UV à 227 nm (Lefevre, 2000), les dosages d'iodures restants dans les filtrats issus des études de sorption ont été effectués avec

un spectromètre Shimadzu UV-2401 PC à double faisceau, l'un traversant une cellule référence et l'autre traversant une cellule échantillon.

Les cellules en quartz de chemin optique 10 mm, préparées et fermées hermétiquement sous atmosphère inerte, ont été utilisées pour une grande partie des dosages (domaine de concentration inférieur à $6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹). Moyennant une variation de chemin optique entre 2 et 50 mm, le domaine de concentration en iodures accessible s'étend de 10^{-6} mol.L⁻¹ à 10^{-3} mol.L⁻¹.

A la longueur d'onde d'étude, les espèces présentes dans le milieu aqueux (ions constituant le sel de fond, espèces issues de la dissolution du substrat) interfèrent légèrement avec les iodures. L'introduction d'un filtrat (issu d'une suspension identique en concentration et en pH à l'échantillon) dans la cellule référence permet de soustraire le signal interférant. L'étalonnage en concentration a été effectué avec des solutions références préparées avec un sel de fond à la même force ionique que les échantillons.

Remarque concernant le dosage de l'iode

Nous avons, dans le cadre de notre étude, testé plusieurs techniques de dosage des espèces iodées. Les électrodes spécifiques aux iodures, sensibles aux espèces soufrées issues de la dissolution du solide en suspension, n'ont pu être utilisées. Les tests par ICP-AES ont, pour leur part, montré une accumulation d'iode dans les conduits en Téflon de l'appareil et en conséquence une dérive positive des mesures. La spectroscopie UV-visible s'est révélée la technique la mieux adaptée à nos conditions expérimentales.

I.5. Incertitudes

L'incertitude de mesure ΔX est une estimation de l'étendue des valeurs dans laquelle se situe la valeur vraie de la grandeur mesurée X.

L'incertitude de mesure comprend en général plusieurs composantes, certaines peuvent être estimées en se fondant sur la distribution statistique de séries de mesures, d'autres peuvent être fondées sur l'expérience ou encore des données du constructeur.

Dans le cadre des études potentiométriques, les incertitudes sur les mesures de pH et de potentiel sont estimées expérimentalement respectivement à 0,01 unité pH et 10 mV. Les incertitudes sur les incréments sont données égales à 0,1% par le constructeur.

Dans le cadre des études électrocinétiques, l'incertitude sur la mobilité électrophorétique correspond à l'écart-type expérimental sur les quatre mesures simultanées et l'incertitude sur la valeur du point isoélectrique correspond à la déviation standard de l'ajustement des points par un modèle mathématique.

Dans le cadre des études de sorption, l'incertitude sur les dosages effectués par ICP-AES correspond à l'écart-type expérimental d'une série de mesures (population comprise entre 10 et 15 selon les éléments dosés). Cette incertitude est de l'ordre de 3% pour les dosages du strontium et de l'euprotium, de 4% pour les dosages du cuivre et du fer et de 6% pour les dosages du soufre et du sélénium. L'incertitude sur les dosages d'iodures par spectroscopie UV-visible correspond également à l'écart-type expérimental d'une série de mesures et est de l'ordre de 5%.

Les erreurs inhérentes aux différentes étapes de préparation des échantillons (pesées, pipetage, dilutions, ...) sont considérées incluses dans la distribution statistique des différentes séries de mesures.

Dans le cadre de la modélisation, l'incertitude sur les paramètres calculés correspond à la déviation standard de l'ajustement par FITEQL3.2 et à une estimation graphique dans le cas d'une simulation par JCHESS2.0.

Par souci de clarté, les incertitudes de mesure ne sont pas représentées sur les figures présentées dans cette étude.

I.6. Techniques spectroscopiques

I.6.a. Spectroscopie d'absorption X (SAX)

La spectroscopie d'absorption X a pour but de fournir des informations structurales et électroniques locales. Elle permet de sonder théoriquement tous les types d'atomes et de matériaux et de déterminer la nature des atomes voisins de l'atome sondé (atome absorbeur), les distances entre l'atome absorbeur et les atomes voisins, la symétrie du site autour de l'atome absorbeur et son degré d'oxydation.

Cette technique utilise comme source de rayons X le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) qui se forme tangentiellement au rayonnement synchrotron (rayonnement dipolaire émis par une particule chargée relativiste et contraint à une trajectoire courbe sous l'action d'un champ magnétique).

I.6.a.1. Principe

La spectroscopie d'absorption X repose sur des phénomènes d'interactions photons X-matière et plus particulièrement sur l'effet photoélectrique. L'échantillon soumis à un flux de photons X absorbe une partie des photons, ce qui conduit à l'excitation ou l'ionisation (selon l'énergie des photons incidents) d'un électron de cœur (couches K, L ou M) de l'atome sondé. Nous nous intéressons alors à l'évolution de l'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

Les spectres acquis expérimentalement représentent la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

La Figure 1 représente l'allure classique d'un spectre expérimental représentant la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Chaque spectre peut être découpé en plusieurs régions.

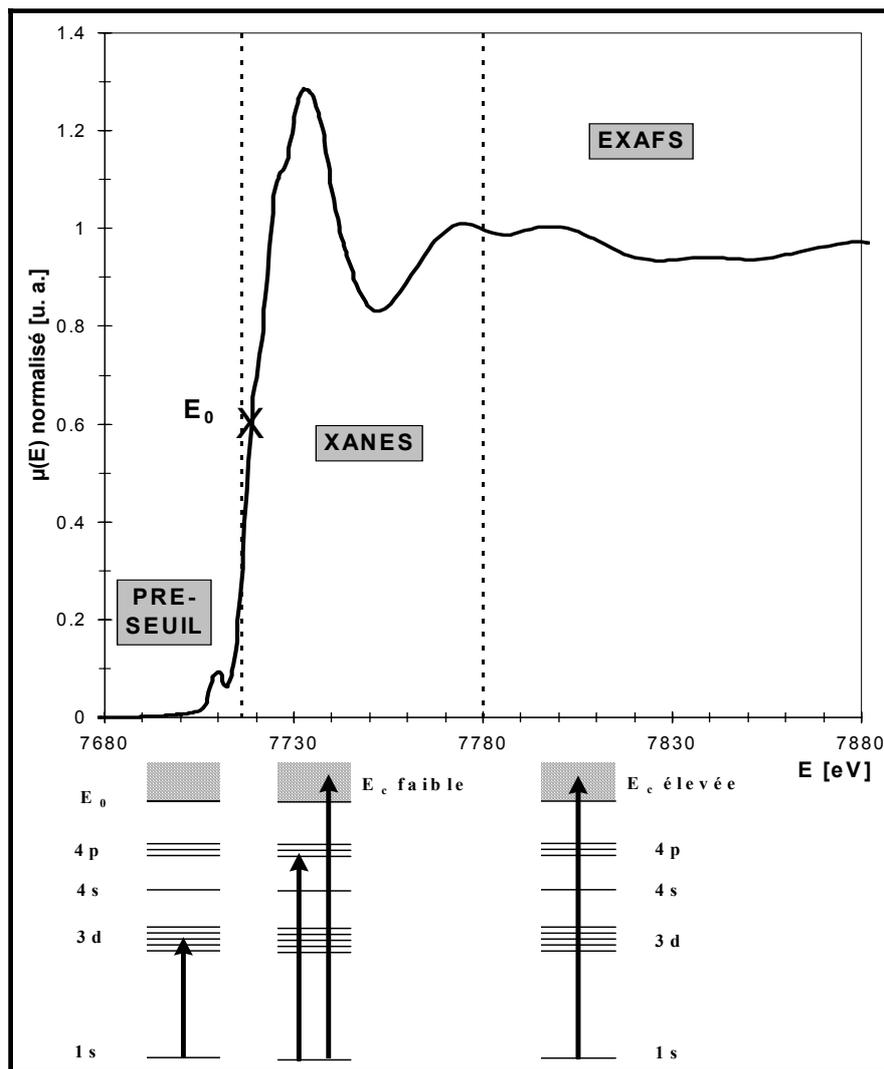


Figure n°1. Exemple de spectre d'absorption X

Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de cœur de l'atome absorbeur mais néanmoins inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 de cet atome (jusqu'à environ 10 eV en dessous de E_0), des transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés ont lieu. Les transitions vers ces niveaux contribuent au spectre sous la rampe d'absorption : cette région est appelée pré-seuil.

Lorsque l'énergie du photon augmente sans pour autant dépasser l'énergie E_0 , on observe une augmentation brutale du coefficient d'absorption : c'est le seuil d'absorption.

Lorsque l'énergie du photon devient supérieure à E_0 , les transitions vers les états du continuum surviennent. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique E_{cin} .

Pour les faibles valeurs d'énergie cinétique, le photoélectron est caractérisé par un temps de vie long, avec un libre parcours moyen de plusieurs dizaines d'angströms. Il peut être alors diffusé par les atomes localisés à grande distance ou plusieurs fois par des proches voisins de l'absorbant : c'est le régime de diffusion multiple.

La partie du spectre comprenant le préseuil et le seuil, soit quelques eV en dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au delà du seuil, constitue le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), au niveau duquel le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple. Il correspond au domaine d'excitation d'un électron de cœur vers le continuum et contient des informations électroniques et géométriques de l'atome absorbeur considéré.

Pour les valeurs d'énergie cinétique plus élevées, le libre parcours moyen du photoélectron est faible et les processus de diffusion simple sont majoritaires. L'électron de cœur va alors être éjecté hors de l'atome, vers le continuum, avec une énergie cinétique importante. A partir d'environ 50 eV après le seuil, l'énergie cinétique du photoélectron est estimée suffisamment importante pour considérer le photoélectron comme libre. Cette énergie est liée au vecteur d'onde par la relation :

$$E_{cin} = h\nu - E_I = (\hbar k)^2 / 2m_e \quad \text{Eq. I.5}$$

avec - E_{cin} l'énergie cinétique du photoélectron

- $h\nu$ l'énergie du photon incident

- E_I l'énergie de l'électron sur son orbitale

- k le vecteur d'onde

- m_e la masse de l'électron

Lorsque l'électron est éjecté, l'onde photoélectrique émise va interagir avec les atomes voisins et une partie de ces ondes va rétrodiffuser en direction de l'atome absorbeur et

interagir avec les ondes sortantes. Le système d'interférence (oscillations) ainsi créé constitue le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le traitement des données EXAFS permet d'accéder à la distribution radiale autour de l'élément absorbeur (nature et distance des atomes voisins) (Michalowicz, 1990, Den Auwer, 1999).

En mécanique quantique, le coefficient d'absorption est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\mu = cste. | \langle \Psi_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_f \rangle |^2 \quad \text{Eq. I.6}$$

avec Ψ_i et Ψ_f les fonctions d'onde initiale et finale associées aux photoélectrons et $\vec{e} \cdot \vec{r}$ l'hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire.

Les modulations du coefficient d'absorption sont décrites par la fonction $\chi(k)$ suivante :

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / (\mu_0(k) - \mu_c(k)) \quad \text{Eq. I.7}$$

avec $\mu(k)$ le coefficient d'absorption de l'atome dans l'échantillon, $\mu_0(k)$ le coefficient de l'atome isolé (appelé coefficient d'absorption atomique), $\mu_c(k)$ le coefficient d'absorption du fond continu avant le seuil (dû principalement à la diffusion des photons dans l'élément) et k le vecteur d'onde du photoélectron défini dans l'hypothèse de l'électron libre par :

$$k = (2m_e \cdot (h\nu - E_0) / \hbar^2)^{1/2} \quad \text{Eq. I.8}$$

L'expression décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption dans l'approximation onde sphérique et diffusion simple s'écrit :

$$\chi(k) = \sum_i \frac{S_0^2}{k r_i^2} \cdot N_i |f_i(\theta, k, r_i)| \cdot \sin[2kr_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k)] \cdot e^{-2\sigma_i^2 k^2} \cdot e^{-2r_i/\lambda(k)} \quad \text{Eq. I.9}$$

De cette relation s'extraient deux types de paramètres, les paramètres structuraux et les paramètres électroniques reportés dans le Tableau 2.

Tableau n°2. Paramètres électroniques et structuraux extraits de l'équation EXAFS

<u>Paramètres structuraux</u>	
N_i	nombre de voisins de type i (atomes rétrodiffuseurs identiques à la distance r_i)
r_i	longueur effective du chemin i (entre les atomes émetteur et rétrodiffuseur)
σ_i	facteur de Debye-Waller (désordres statistique et thermique) pour le chemin i

<u>Paramètres électroniques</u>	
S_0^2	pertes intrinsèques dues aux effets multiélectroniques
$f_i(\theta, k, r_i)$	amplitude de rétrodiffusion au site i dans la direction θ
$\delta_c(k)$	déphasage dû à l'atome absorbeur
$\Phi_i(k)$	déphasage dû à l'atome rétrodiffuseur i
$\lambda(k)$	libre parcours moyen de l'électron éjecté

1.6.a.2. Méthode d'analyse

Le spectre d'absorption expérimental acquis correspond aux variations du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E .

Dans une première étape, les modulations EXAFS (fonction $\chi(k)$), correspondant à une somme de plusieurs sinusoides, sont extraites du spectre d'absorption. Le traitement des oscillations EXAFS est destiné à déterminer les paramètres structuraux des échantillons. Il est généralement effectué en utilisant la transformée de Fourier $F(R)$ de la fonction $\chi(k)$ et sa transformée inverse.

La transformée de Fourier issue des oscillations EXAFS est une fonction possédant une partie réelle et une partie imaginaire. Le module de cette fonction est appelé Fonction de Distribution Radiale et est constitué d'un ensemble de pics correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur. Cette fonction va permettre de traiter le signal pic par pic (sinusoïde par sinusoïde).

Dans une seconde étape, une des composantes de la transformée de Fourier est sélectionnée (filtrage) et la transformée de Fourier inverse de cette composante est calculée. Les

oscillations EXAFS ainsi extraites sont ajustées avec des oscillations calculées en utilisant les fonctions de phase et d'amplitude (paramètres électroniques) obtenues par calcul ab-initio (FEFF7) (Zabinski, 1995) et/ou par analyse d'un système modèle 'structuralement proche'. A partir de cette modélisation sont déterminés les paramètres structuraux (N_i , r_i et σ_i) de la sphère de coordination sélectionnée. La seconde étape est appliquée à l'ensemble des contributions séparément puis sur l'ensemble de la fonction expérimentale.

I.6.a.3. Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés au Elettra Synchrotrone à Trieste (Italie) sur la ligne de lumière XAFS (BL 11.1). L'anneau de stockage utilisé est caractérisé par une énergie de 2/2,4 GeV et une intensité moyenne de 300/130 mA. Les monochromateurs utilisés pour l'acquisition des spectres d'absorption XANES et EXAFS sont équipés de doubles cristaux Si(111). Plusieurs modes de détection peuvent être utilisés selon la concentration et la nature des échantillons, la détection par transmission étant le mode le plus répandu. En raison de la forte concentration en fer présente dans les échantillons, les photons X ont dans notre cas été collectés en mode fluorescence avec un détecteur multiéléments (composé de 7 compteurs). Les spectres d'absorption des composés références et des échantillons résultent respectivement de la somme de 3 et 4 acquisitions. La calibration en énergie a été effectuée avec une feuille de cuivre métallique avant l'acquisition des spectres d'absorption.

Les échantillons (substrat pyrite + ion sorbé) et les composés références ont été analysés sous forme solide. Pour les acquisitions, ils ont été dispersés dans un liant non absorbant (cellulose) puis pastillés et fixés entre deux couches de ruban adhésif en polyimide non absorbant (Kapton®). L'ensemble des étapes de préparation a été réalisé sous atmosphère inerte.

Les composés références permettent dans le domaine XANES de comparer les seuils d'absorption en vue de déterminer principalement le degré d'oxydation de l'atome sondé. La partie EXAFS des spectres d'absorption de composés références, dont les paramètres structuraux sont connus, permettent d'extraire des paramètres électroniques (fonctions de phase et d'amplitude) qui sont ensuite utilisés dans le système de modélisation pour déterminer les paramètres structuraux des échantillons inconnus. Les composés références doivent posséder une structure relativement proche de celle des échantillons.

La contribution EXAFS des spectres expérimentaux a été extraite avec le logiciel EXAFS98 développé par Michalowicz (1990). Les différentes étapes du traitement des modulations EXAFS sont décrites dans la Figure 2.

Le signal EXAFS étant exprimé comme une fonction du vecteur d'onde k (Eq. I.9), le traitement du signal expérimental (fonction de l'énergie E) implique de convertir l'énergie E en vecteur d'onde k au moyen de Eq. I.8. Cette conversion implique de fixer l'énergie de seuil E_0 , choisie dans notre cas à mi-hauteur du saut d'absorption.

Le coefficient d'absorption atomique μ_0 a alors été modélisé par une fonction polynomiale (de degré 4 ou 5) suivie d'une fonction de spline cubique et le coefficient d'absorption du fond μ_c est évalué par une fonction linéaire ou de type victoreen avant le seuil d'absorption et soustrait à l'ensemble du signal.

Il est important de noter qu'en spectroscopie d'absorption X, seuls les électrons de cœur sont sondés. Les électrons de valence ne sont sondés que de manière indirecte : ils créent d'une part un effet d'écran influant légèrement sur l'énergie des électrons de cœur et influent d'autre part sur les transitions vers les premières orbitales inoccupées. L'énergie du seuil d'absorption (et son 'allure') dépend ainsi du degré d'oxydation de l'atome absorbeur, de la symétrie autour de cet atome et de la proximité des atomes voisins mais également du caractère métallique ou isolant de l'échantillon.

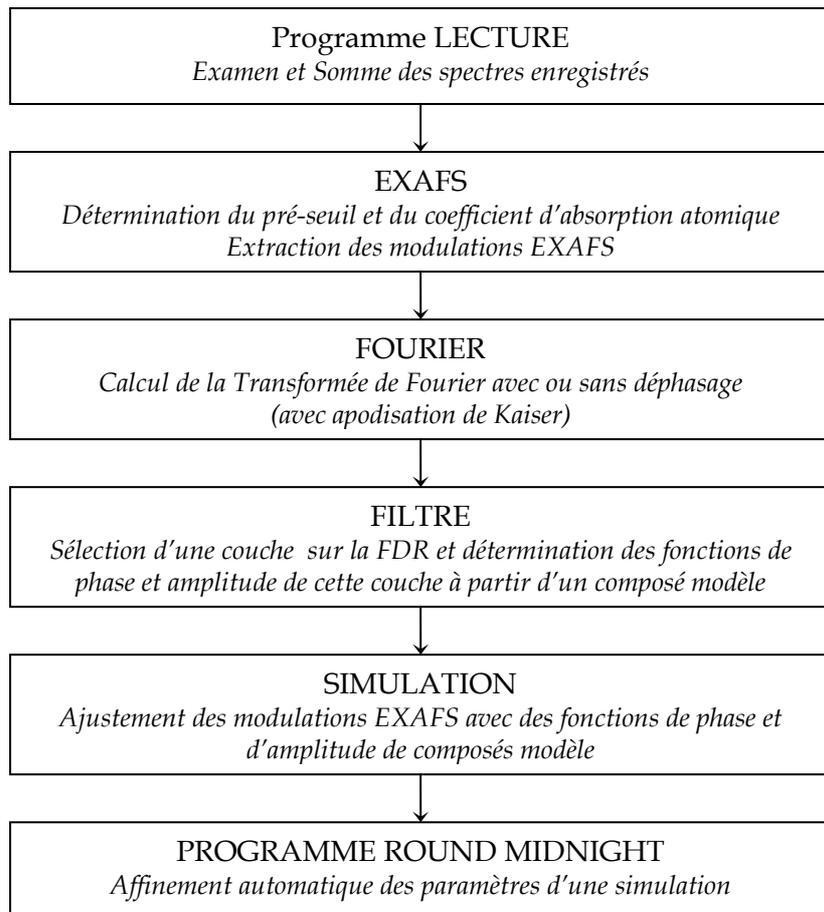


Figure n°2. Schéma du traitement des modulations EXAFS

I.6.b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) utilise l'effet photoélectrique résultant du bombardement d'un échantillon par un flux de photons X. Elle fournit des informations sur la composition et l'état électronique de la surface d'un échantillon.

I.6.b.1. Principe

L'effet photoélectrique résulte de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un système moléculaire ou atomique entraînant l'absorption de photons et l'éjection de photoélectrons. La spectroscopie de photoélectrons X est le résultat d'une interaction entre un photon X d'énergie $h\nu$ et un électron occupant un niveau d'énergie donné d'un échantillon.

Lorsqu'un flux de photons X irradie un échantillon, un phénomène d'ionisation peut se produire et des électrons de cœur sont éjectés :



La production de photoélectrons n'a lieu que si l'énergie des photons incidents est supérieure au potentiel d'ionisation des électrons de cœur dans une couche donnée.

L'énergie du photoélectron émis est corrélée à la relation :

$$\mathbf{h\nu = E_{cin} + E_l} \qquad \mathbf{Eq. I.11}$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_{cin} l'énergie cinétique du photoélectron émis et E_l l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale (atomique ou de valence) donnée.

Un spectromètre de photons X comprend donc deux composantes principales :

- La source de photons qui provoquera l'excitation,
- L'analyseur qui permettra de séparer les photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique.

Les sources les plus courantes proviennent du rayonnement X de la raie K_{α} du magnésium (1253,6 eV) ou de l'aluminium (1486,6 eV). Connaissant $h\nu$ et mesurant E_{cin} , on en déduit E_i caractéristique d'une orbitale - moléculaire, atomique ou de valence - à partir de laquelle s'est produite la photoémission. Une source de photons monochromatique permet de simplifier au maximum les spectres enregistrés mais tend à amplifier les effets de charge.

Les photoélectrons sont généralement collectés dans un analyseur hémisphérique où est imposée une différence de potentiel variable. Les trajectoires (rayons de courbure) des photoélectrons varient donc avec leur énergie cinétique. Un spectre de photoélectrons résulte de l'enregistrement de l'intensité d'un courant électronique (photomultiplicateur) exprimée en coups par seconde en fonction d'un potentiel traduit directement en termes d'énergie cinétique. La plage d'énergie balayée peut s'étendre de 0 eV à des valeurs proches de $h\nu$ (spectres généraux) ou varier de quelques eV (spectres haute résolution).

Le processus de photoémission implique la formation d'une espèce B^+ qui présente un 'trou' sur une orbitale atomique de cœur. Deux mécanismes concurrents de désexcitation peuvent permettre à cette espèce de retrouver un état stable : l'émission d'électrons Auger et la production de photons X de fluorescence.

En spectroscopie de photoélectrons X, les électrons Auger sont généralement détectés et analysés (spectroscopie XAES) afin de compléter les informations recueillies par XPS. Les pics Auger sont distingués des pics de photoémission en modifiant l'énergie de la source d'excitation. Les raies Auger ne se déplacent pas, le processus de réarrangement étant indépendant de la source de perturbation initiale. La fluorescence X n'est en général pas détectée par spectroscopie XPS.

1.6.b.2. Effet de charge

Un phénomène d'effet de charge peut être observé pour les échantillons solides. La perte d'électrons au cours des processus de photoémission induit l'apparition d'une charge électrique positive à la surface du matériau étudié. Dans le cas de matériaux conducteurs, les photoélectrons 'manquants' sont remplacés par des électrons se déplaçant en surface de l'échantillon. Dans le cas de matériaux isolants, cette charge diminue l'énergie cinétique des électrons éjectés et crée ainsi un décalage de plusieurs eV sur les valeurs d'énergie de liaison. Cet effet étant constant sur tout le domaine d'énergie considéré, il peut être corrigé au moyen d'une calibration interne.

1.6.b.3. Analyse Quantitative

La section efficace de photoionisation correspond à la probabilité pour un atome X d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale donnée lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie $h\nu$. Celle-ci dépend de la nature de l'atome, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. A cette probabilité s'ajoute le fait que la distribution radiale des électrons émis par une orbitale n'est pas uniforme.

Certains auteurs ont déterminé des valeurs relatives de sections efficaces à partir de composés de référence. Des valeurs de sections efficaces théoriques ont par ailleurs été établies par Scofield (1976) pour les deux sources de photons X les plus utilisées (Al et Mg K_{α}). Les valeurs de section efficace de Scofield sont définies par :

$$\sigma = (N_{\text{abs}}/N_{\text{inc}}) \cdot d \quad \text{Eq. I.12}$$

avec - N_{abs} le nombre de photoélectrons absorbés par unité de surface
- N_{inc} le nombre de photoélectrons incidents par unité de surface
- d la densité atomique du matériau

L'analyse quantitative en spectroscopie de photoélectrons X est basée sur la détermination de la surface des pics et l'application d'un facteur de sensibilité caractéristique de chaque élément. Ceux-ci sont proportionnels à la section efficace de photo-ionisation et inversement proportionnels à l'énergie cinétique du photoélectron considéré.

Un rapport de concentrations atomiques entre deux éléments composant l'échantillon est alors accessible en tenant compte des facteurs de sensibilité.

1.6.b.4. Déconvolution

Les rayons X ont un pouvoir pénétrant de l'ordre de 1 à 10 microns dans un échantillon solide. Alors des processus d'ionisation peuvent se produire à une profondeur de quelques micromètres, seuls les électrons provenant des couches supérieures (1 à 5 nm maximum) peuvent être éjectés sans perte d'énergie. Les autres subissent des chocs inélastiques, et en conséquence des pertes d'énergie, avant d'émerger et sont responsables du bruit de fond. Le fond continu des spectres haute résolution est soustrait linéairement ou selon la méthode de Shirley et les pics ainsi obtenus sont simulés avec des fonctions de formes Gaussiennes-Lorentziennes.

La spectroscopie XPS fournit des données à caractère atomique dans la mesure où ce sont essentiellement les orbitales de cœur qui sont concernées. La conséquence immédiate est la possibilité d'identifier tous les éléments (sauf l'hydrogène) présents dans l'échantillon soumis au flux de photons X. La spectroscopie XPS fournit également des indications sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et les éléments voisins, l'énergie de liaison des orbitales atomiques pouvant subir de petites variations appelées 'déplacements chimiques' liées à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation définis. Pour la grande majorité des analyses XPS d'échantillons solides, le déplacement chimique est

déterminé expérimentalement et comparé qualitativement avec ceux observés sur des composés références. Il est alors possible de proposer des états ou des environnements chimiques pour les atomes étudiés. De nombreuses données de la littérature servent ainsi à l'interprétation des spectres.

1.6.b.5. Appareillage

Les spectres XPS effectués au cours de ces travaux ont été réalisés au Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces (DEN/DCP/SCP/CEA Saclay) avec un spectromètre VG Escalab MKII. La source d'excitation est un rayonnement Al K_{α} (1486,6 eV) monochromatique de puissance 170 W. La pression de la chambre d'analyse est inférieure à 10^{-8} Pa. Les photoélectrons issus de l'ionisation de l'échantillon sont triés par énergie cinétique dans un analyseur et le signal est amplifié avec cinq Channeltrons.

Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sur un scotch double face carbone immédiatement avant l'introduction dans la chambre d'ultra-vide. Les échantillons, préparés et conditionnés sous atmosphère inerte, ont donc été exposés à l'air pendant quelques secondes avant l'analyse.

La profondeur d'analyse dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons émis et varie de 1 à 5 nm. La calibration en énergie est effectuée avec le signal du C 1s de contamination à 284,5 eV.

Chapitre II

Description des Sulfures Métalliques

II. Description des sulfures métalliques

II.1. Description théorique des sulfures métalliques

II.1.a. Surface de la pyrite

II.1.a.1. Cristallographie

La pyrite, FeS_2 , possède une structure cubique, dérivée de celle du chlorure de sodium où les espèces S_2^{2-} (sous forme d'haltères) et Fe^{2+} remplacent respectivement Cl^- et Na^+ sur les sites anioniques et cationiques (Figure 3). Les haltères S_2^{2-} sont orientés selon deux axes différents sur chaque 'couche', ce qui conduit au groupe de symétrie $\text{Pa}\bar{3}$ (Schaufuss, 1998). Chaque atome de fer est entouré de 6 atomes de soufre formant un octaèdre légèrement déformé et chaque atome de soufre est entouré de 3 atomes de fer et d'un atome de soufre formant à eux quatre un tétraèdre distordu (Wu, 2004).

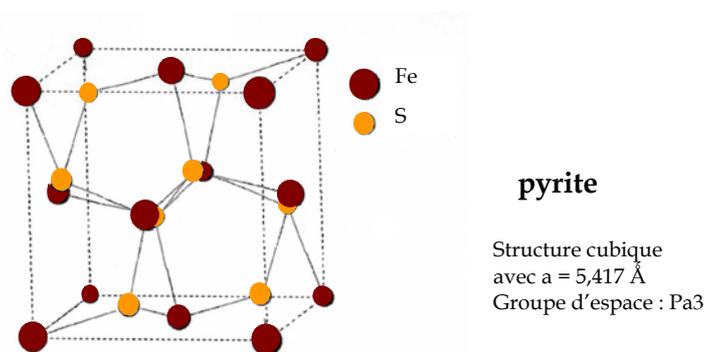


Figure n°3. Représentation schématique d'une maille élémentaire de pyrite (Edelbro, 2003)

II.1.a.2. Représentation de la surface

De nombreuses études ont été effectuées en vue de déterminer l'aspect de la surface de particules de pyrite, notamment des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de

pyrite naturelle fracturée directement dans la chambre d'ultra-vide du spectromètre (Pratt, 1998 ; Schaufuss, 1998 ; Laajaletho, 1999). Des spectres S 2p collectés avec deux énergies d'excitation différentes (1487 eV et 206 eV) ont montré la présence de plusieurs types de contributions (structure multiples) et en conséquence de plusieurs 'types' d'atomes de soufre de surface. Sachant que les spectres collectés à 1487 eV sont représentatifs du solide massif alors que ceux collectés à 206 eV sont plus sensibles aux atomes de surface, la déconvolution des spectres a démontré la présence de pics différents de ceux que l'on peut trouver dans le solide massif, attribués comme suit :

- un pic attribué à un atome de soufre situé au niveau de la fracture résultant d'une rupture d'une liaison S-S,
- un pic attribué à un atome de soufre proche de la surface résultant de la rupture d'une liaison S-S,
- un pic attribué à des polysulfures résultant d'une reconstruction de plans cristallographiques après rupture d'une liaison Fe-S,
- un pic attribué à un dianion soufré S_2^{2-} résultant d'une rupture d'une liaison Fe-S.

Il est à noter que lors d'une fracture, la majorité des liaisons S-S restent intactes et que pour chaque dimère persistant en surface, la coordinence des atomes de soufre de surface passe d'un tétraèdre (3Fe, 1S) à un trièdre (2Fe, 1S) par rupture d'une liaison Fe-S. La rupture de liaisons S-S se produit dans une moindre mesure, conduisant à des espèces monomères S⁻ en surface ou proches de la surface qui sont instables. Selon certains auteurs, celles-ci sont alors réduites en S²⁻ par oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} (Schaufuss, 1998 ; Scaini, 1995).

Des études des spectres du fer Fe 2p ont également été menées et montrent en général un seul pic vers 707 eV résultant des ions ferreux liés avec S-S. Une légère asymétrie du pic du fer a été observée, trop faible pour correspondre à un oxyde ferreux et attribuée dans la littérature à des atomes de fer liés à un monosulfure.

Lors des ruptures de liaisons, la relaxation des atomes de surface doit également être prise en compte. Bien que Vaughan et al. (1997) aient mentionné qu'il n'y avait pas de relaxation significative des atomes de surface de la pyrite comme pour tous les sulfures métalliques de structure compacte, plusieurs articles ont indiqué que certaines surfaces de pyrite étaient largement enrichies en polysulfures alors que d'autres étaient quasiment dépourvues de soufre en surface (Bonnissel-Gissinger, 1998).

II.1.a.3. Oxydation de la pyrite à l'air

En dépit de nombreuses études, le mécanisme d'oxydation de la pyrite est relativement mal élucidé. Les travaux d'Eggleston et al. (1996) suggérant la croissance de patchs oxydés en surface de la pyrite après exposition du solide à l'air, sont cités dans de nombreux articles récents. Laajaletto et al. (1999) et Brion (1980) ont respectivement indiqué la présence de composés soufrés oxydés et un environnement chimique dégradé pour le fer après une faible durée d'exposition à l'air (inférieure à 3 minutes). Des conditions anoxiques strictes pour le conditionnement et lors de la manipulation de la pyrite sont donc nécessaires pour travailler avec des surfaces non oxydées.

II.1.b. Surface de la chalcopyrite

II.1.b.1. Cristallographie

La structure de la chalcopyrite, CuFeS_2 , est tétragonale : une cellule élémentaire de chalcopyrite peut être considérée comme une double cellule de zinc blende, ZnS , les atomes de cuivre et de fer remplaçant de manière ordonnée les atomes de zinc (Figure 4). Les atomes

de cuivre et de fer sont positionnés dans les interstices tétraédriques du réseau soufré. Les atomes de soufre possèdent également une coordination tétraédrique.

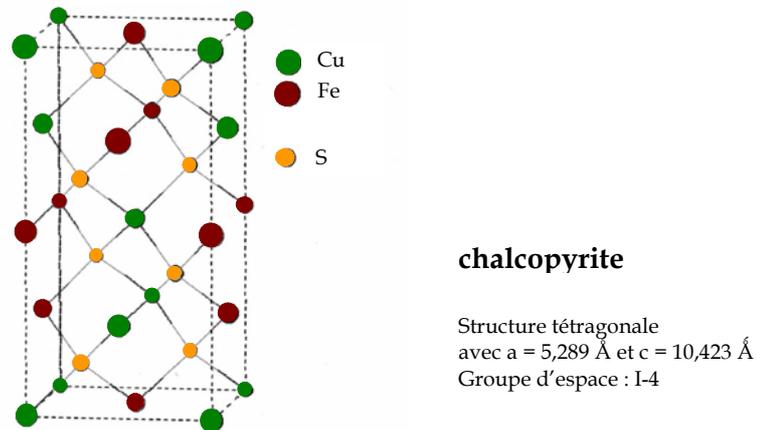


Figure n°4. Représentation schématique d'une maille de chalcopryrite (Edelbro, 2003)

II.1.b.2. Représentation de la surface

Contrairement aux sulfures métalliques tels que la pyrite, la structure cristalline de la chalcopryrite n'est pas aussi compacte et une reconstruction de surface est attendue lors du broyage du solide. Un déficit de fer par rapport au cuivre à la surface du solide est mentionné dans la littérature par Mielczarski et al. (1996). Brion (1980) indique qu'après fracture de la chalcopryrite sous vide, le ratio Fe/Cu de surface est conforme à la stoechiométrie.

II.1.b.3. Oxydation de la chalcopyrite à l'air

La structure électronique de la chalcopyrite est relativement mal élucidée : des études XPS et Mössbauer indiquent que les degrés d'oxydation du cuivre et du fer sont respectivement de (I) et (III) alors que des études XANES tendent à montrer qu'ils sont sous forme divalente (Mikhlin, 2005). Une dégradation de l'état de surface encore plus rapide que dans le cas de la pyrite a été observée par Brion (1980) lors d'une exposition à l'air. En conséquence, comme pour la pyrite, la chalcopyrite doit être conditionnée et manipulée dans des conditions anoxiques strictes.

II.2. Caractérisation expérimentale

La caractérisation physico-chimique des solides utilisés au cours de nos travaux est une étape préliminaire indispensable avant toute caractérisation des propriétés en milieu aqueux. En effet, des impuretés, tant au niveau élémentaire qu'au niveau cristallin, peuvent influencer les propriétés de sorption de nos solides et ainsi fausser les conclusions.

II.2.a. Choix des solides

II.2.a.1. Pyrite

Le but de nos travaux est de déterminer les propriétés de sorption de la pyrite en conditions de stockage en milieu géologique profond. La pyrite est présente sous forme d'inclusions dans la barrière géologique du site de Bure (teneur estimée entre 3 et 5%) et peut également se former par corrosion des conteneurs et surconteneurs en acier présents dans le stockage (ANDRA, 2001).

Dans la littérature, les études de sorption ont été très fréquemment effectuées avec des échantillons de pyrite naturelle sous forme de poudre ou sous forme de petits parallélépipèdes (Laajalehto, 1999 ; Behra, 1999 ; Scaini, 1995, Hyland, 1990). Certains auteurs ont également utilisé des suspensions de pyrite fraîchement synthétisées qui présentent l'avantage d'être de structure amorphe proche de certaines pyrites authigènes présentes en formation géologique. Ces solides synthétiques peuvent être aisément protégées de l'oxygène de l'air et possèdent une surface spécifique élevée (Kornicker, 1991 ; Bebie, 1998 ; Bostick, 2000). D'autres ont travaillé avec des électrodes à pâte de carbone modifiée par des particules de pyrite mais l'indifférence du liant (nujol) a été régulièrement remise en cause dans la littérature (Walcarius, 1999 ; Velasquez, 2005).

La plupart des études décrites dans la littérature montrent que les différentes formes de pyrite étudiées présentent une réactivité très différente au niveau de la dissolution, de l'oxydation et de la sorption. Plusieurs paramètres, tels que la surface spécifique, la présence d'impuretés dans le solide, la température ou encore la présence de bactéries, influent sur la cinétique d'oxydation de la pyrite, en plus de la teneur en oxygène présente dans l'atmosphère d'étude ou dissoute dans le milieu aqueux.

Nous avons choisi de travailler avec deux pyrites, l'une naturelle provenant d'une carrière du Pérou, l'autre synthétique commercialisée par Johnson Matthey Alfa. La plupart des expériences seront mises au point avec le solide synthétique que nous possédons en plus grande quantité puis effectuées avec le solide naturel. Nous avons choisi également de travailler avec les solides sous forme de poudre en raison de leur plus grande réactivité et de leur plus grande similitude avec les phases minérales présentes en milieu naturel sous forme d'inclusions.

II.2.a.2. Chalcopyrite

Les sulfures mixtes (contenant plusieurs types de cations métalliques) sont plus représentatifs d'un milieu géologique naturel. Nous avons donc choisi de travailler en complément des études sur la pyrite avec un sulfure mixte de fer et de cuivre, la chalcopyrite, phase minérale très présente dans les sols et dans les veines de pyrite naturelle. Nous avons opté pour une chalcopyrite naturelle commercialisée par Johnson Matthey Alfa.

II.2.b. Prétraitement des solides

La pyrite synthétique commercialisée par Alfa (désignée 'pyrite Alfa') se présente sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 50 μm alors que la pyrite naturelle (désignée 'pyrite Pérou') et la chalcopyrite naturelle (désignée 'chalcopyrite') se présentent respectivement sous forme de blocs cristallisés de 150 g environ et sous forme de grains grossiers. Les solides naturels ont donc été broyés à l'air dans un mortier en agate motorisé puis tamisés à une granulométrie inférieure à 50 μm dans le laboratoire de Géologie de l'Université de Reims. Ensuite, les différents solides ont été lavés en boîte à gants sous atmosphère contrôlée (teneur en oxygène inférieure à 1 ppm) avec une solution d'acide nitrique HNO_3 10^{-2} mol.L⁻¹ puis avec de l'eau distillée dégazée, le lavage acide étant destiné à dissoudre des produits d'oxydation instantanément formés en surface lors du broyage. Les poudres ont ensuite été conservées dans la boîte à gants dans des boîtes hermétiques afin d'éviter toute nouvelle oxydation de surface.

Vaughan et al. (1997) ont montré que si les sulfures métalliques croissaient ou étaient broyé sous vide ou dans une atmosphère inerte, l'arrangement des atomes de surface correspondait à la troncature du solide massif. Pour des raisons techniques, le broyage des solides n'a pas été effectué sous atmosphère inerte. Une variation de la stoechiométrie de surface par reconstruction pourrait donc être attendue.

Après l'étape de prétraitement, les trois solides ont été caractérisés par différentes techniques visant à déceler d'éventuelles impuretés cristallines (Diffraction de RX (DRX)) ou impuretés élémentaires (Fluorescence X) et à déterminer leur surface spécifique (méthode BET). En outre, des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été menées afin de contrôler la stoechiométrie et l'état d'oxydation des atomes de surface dans nos conditions expérimentales.

II.2.c. Diffraction de RX

Les solides sous forme de poudre et conditionnés sous atmosphère inerte ont été analysés dans le département Matériaux et Mécanique des Composants du site EDF - les Renardières au moyen d'un diffractomètre Rigaku Geigerflex. Les diagrammes obtenus sont présentés sur les Figures 5 à 7. Les raies ont été identifiées au moyen du logiciel Diffrac Plus Edition 2002.

Le spectre de la pyrite Alfa (Figure 5) montre la présence d'une phase minoritaire de pyrrhotite (Fe_7S_8), phase légèrement plus réduite que la pyrite FeS_2 , vraisemblablement formée lors de la synthèse du solide alors qu'aucune phase minoritaire n'est observée sur le diffractogramme de la pyrite Pérou (Figure 6). Le spectre de la chalcopirite (Figure 7) révèle, pour sa part, la présence de phases minoritaires de pyrite et de silice.

Il est important de mentionner que la technique de diffraction X ne permet pas de détecter les impuretés en très faible teneur, ni de quantifier précisément la teneur en impuretés. Il était donc nécessaire de compléter les informations recueillies par d'autres techniques.

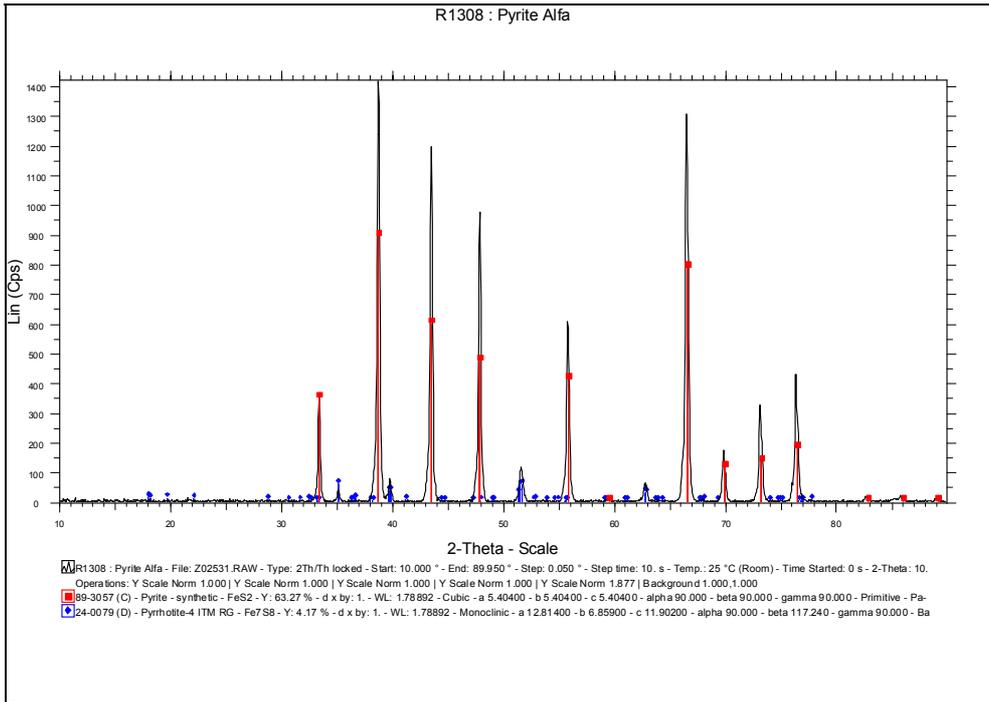


Figure n°5. Diffractogramme de la pyrite synthétique Alfa

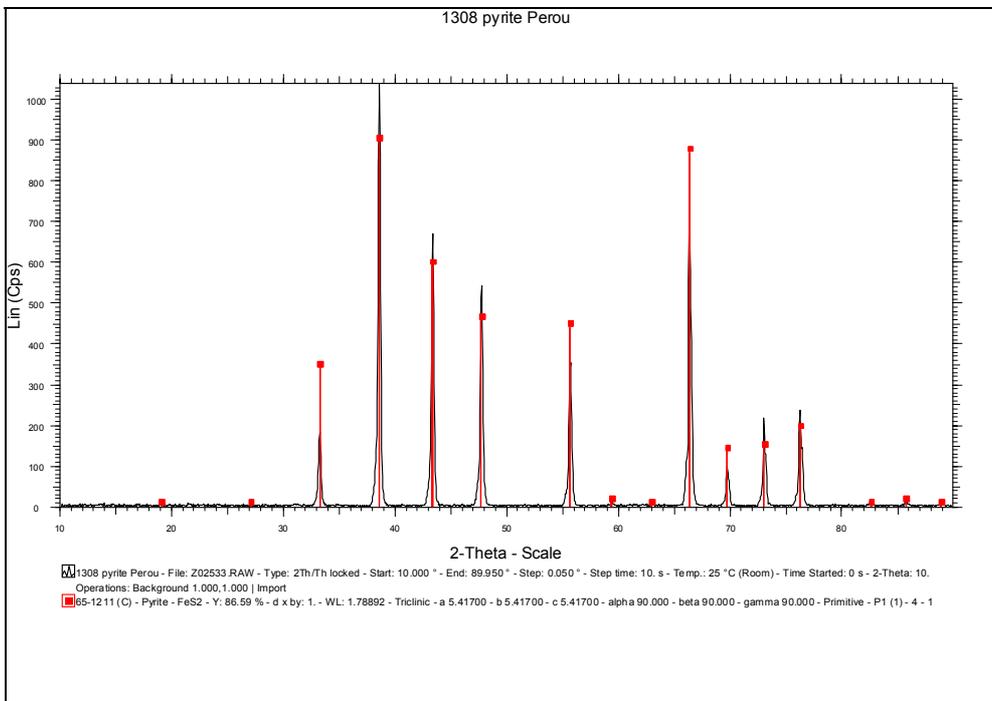


Figure n°6. Diffractogramme de la pyrite naturelle du Pérou

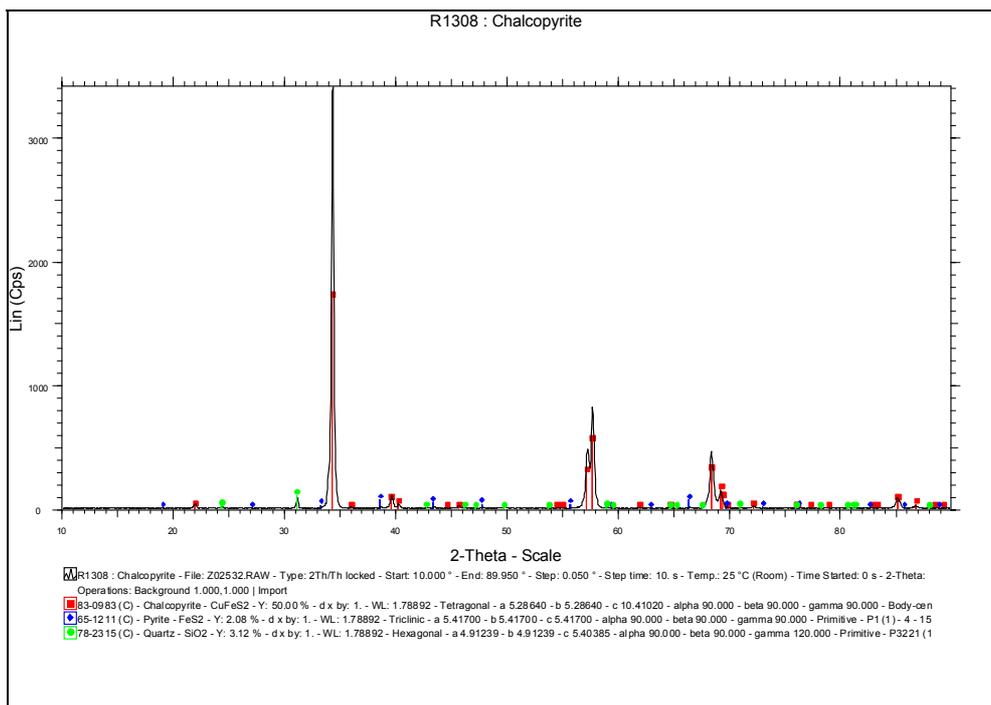


Figure n°7. Diffractogramme de la chalcopyrite naturelle Alfa

II.2.d. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des différentes poudres a été effectuée par fluorescence X au Service Central d'Analyse (CNRS, Vernaison). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 3. Seules les impuretés de teneur significative présentes au sein des différents solides sont présentées.

Tableau n°3. Composition élémentaire déterminée par fluorescence X

pyrite Alfa		pyrite Pérou		chalcopyrite	
élément	teneur	élément	teneur	élément	teneur
Fe	53,6%	Fe	52,4%	Cu	37,0%
S	45,9%	S	46,1%	S	30,6%
Tb	0,12%	Si	0,94%	Fe	29,9%
Se	0,09%	Na	0,27%	Si	1,8%

Tableau n°4. *Composition élémentaire théorique de la pyrite et de la chalcopyrite*

pyrite		chalcopyrite	
élément	teneur	élément	teneur
Fe	46,55%	Fe	30,43%
S	53,45%	Cu	34,63%
		S	34,94%

En comparant les teneurs théoriques (Tableau 4) avec celles déterminées par fluorescence X, tous les solides présentent un déficit en soufre. La chalcopyrite présente en plus un excédent en cuivre. Ces variations sont fréquemment mentionnées dans la littérature (Bonnissel-Gissing, 1998 ; Mielczarski, 1996).

La présence de silice décelée dans la chalcopyrite par diffraction X a ainsi été confirmée et quantifiée par analyse élémentaire. La fluorescence X a également permis de montrer la présence de silice dans la pyrite naturelle bien que celle-ci n'ait pas été détectée par diffraction X.

II.2.e. Surface spécifique

La surface spécifique est une caractéristique physique essentielle de l'état de surface du solide étudié. Elle constitue par ailleurs un paramètre important qu'il faudra introduire dans les codes de calcul. Cette grandeur est caractéristique d'un solide et dépend principalement de sa cristallisation et de sa granulométrie. La surface spécifique des sulfures métalliques étudiés a été déterminée par adsorption de N₂ en utilisant la méthode BET (Brunauer, 1938) après un dégazage de 18 heures à 120°C. Les cellules d'échantillons ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère inerte.

Les surfaces spécifiques déterminées expérimentalement sont reportées dans le Tableau 5 et sont conformes aux valeurs trouvées dans la littérature pour des composés similaires (Schoonen, 1992 ; Bonnissel-Gissing, 1998 ; Zouboulis, 1995 ; Sazarashi, 1996).

Tableau n°5. Surfaces spécifiques des pyrites synthétique et naturelle et de la chalcopyrite

Pyrite Alfa	$0,8 \pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Pyrite Pérou	$1,1 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Chalcopyrite	$0,7 \pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

II.2.f. Analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X

L'identification des pics présents sur les spectres généraux (entre 0 et 1300 eV) des trois différents substrats n'a pas mis en évidence la présence d'impuretés en surface (Figures 8-10). Les spectres généraux sont conformes à ceux observés dans la littérature (Eggleston, 1996 ; Brion, 1980).

Les spectres haute résolution de la région du soufre S 2p des pyrites synthétique et naturelle (Figure 11) montrent la présence d'un pic principal à 162,5 eV attribué au soufre 'pyritique' conformément aux données de la littérature (Bonnissel-Gissing, 1998 ; Nesbitt, 1994 ; Guevremont, 1998) et un pic moins intense centré à 163,7 eV correspondant à des polysulfures (Bonnissel-Gissing, 1998 ; Wagner, 1979). Aucun produit d'oxydation du soufre n'est observé sur ces spectres (Tableau 6).

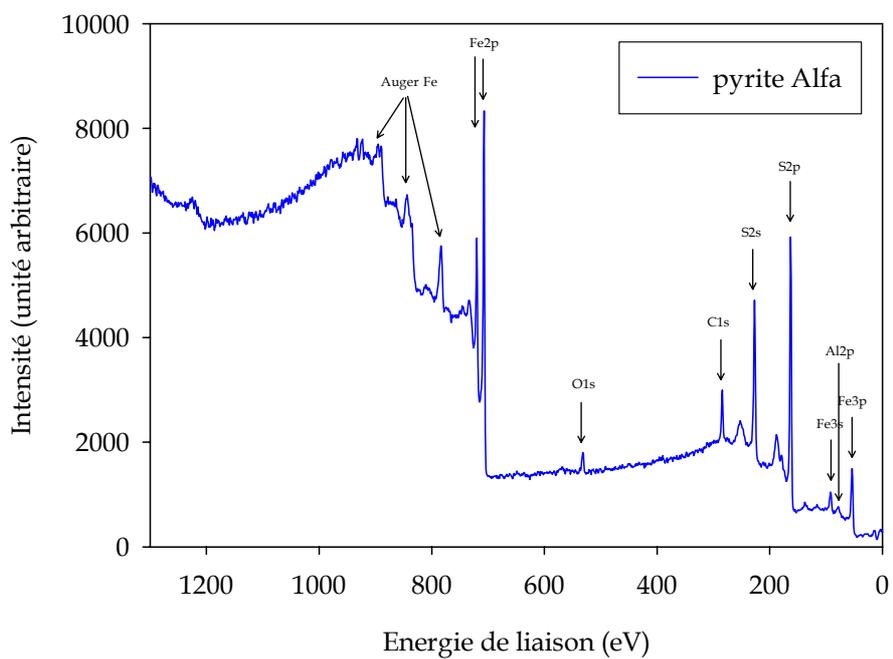


Figure n°8. Spectre général de la pyrite synthétique

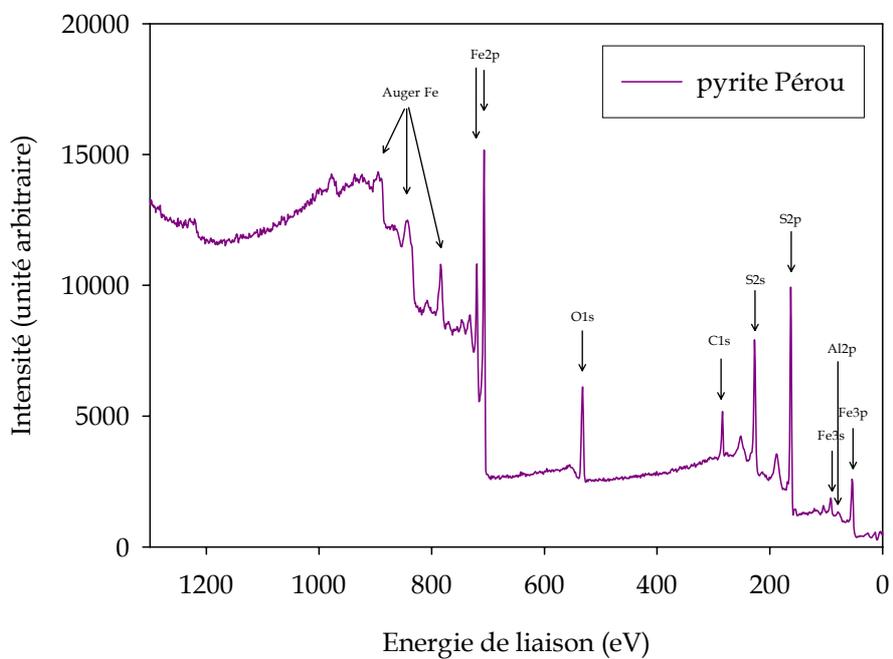


Figure n°9. Spectre général de la pyrite naturelle

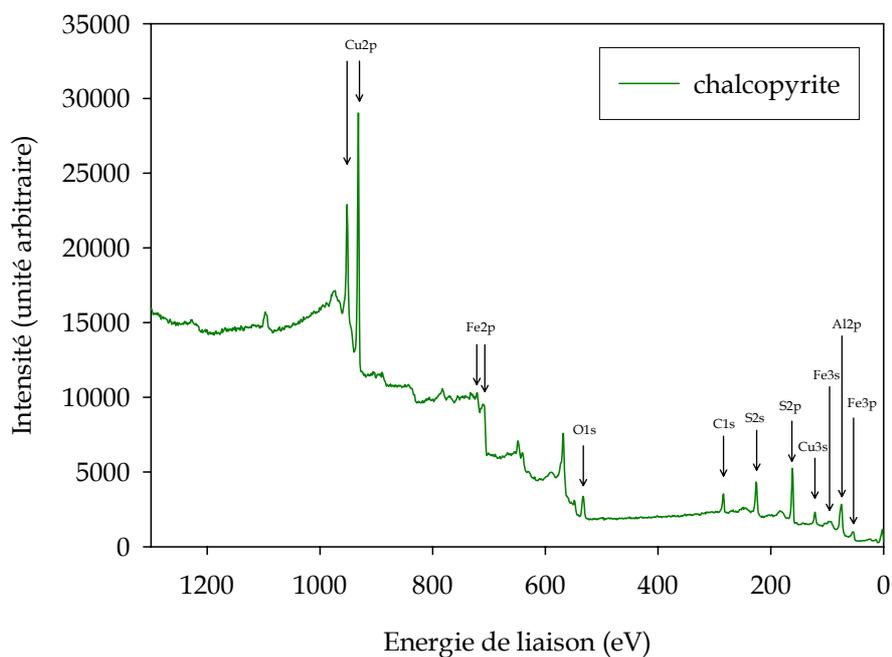


Figure n°10. Spectre général de la chalcopyrite naturelle

Les spectres haute résolution de la région du fer Fe 2p (Figure 11) des pyrites synthétique et naturelle montrent la présence d'un pic principal à 707,2 eV légèrement asymétrique. L'asymétrie est attribuée à une liaison entre un atome de fer et un monosulfure et l'énergie de liaison est attribuée au fer 'pyritique' conformément à la littérature (Nesbitt, 1994). Un léger épaulement observé vers 709 eV pourrait être attribué à une espèce type FeO mais ce signal n'a pas été déconvolué parce que très faible. Nous pouvons considérer qu'aucun produit d'oxydation du fer n'est observé à la surface des solides.

Le spectre haute résolution de la région du soufre S 2p de la chalcopyrite (Figure 12) présente un pic principal à 162,1 eV propre à la chalcopyrite et un pic moins intense à 163,0 eV attribué à des polysulfures (Mielczarski, 1996). Aucun produit d'oxydation du soufre n'est observé à la surface du solide (Tableau 7).

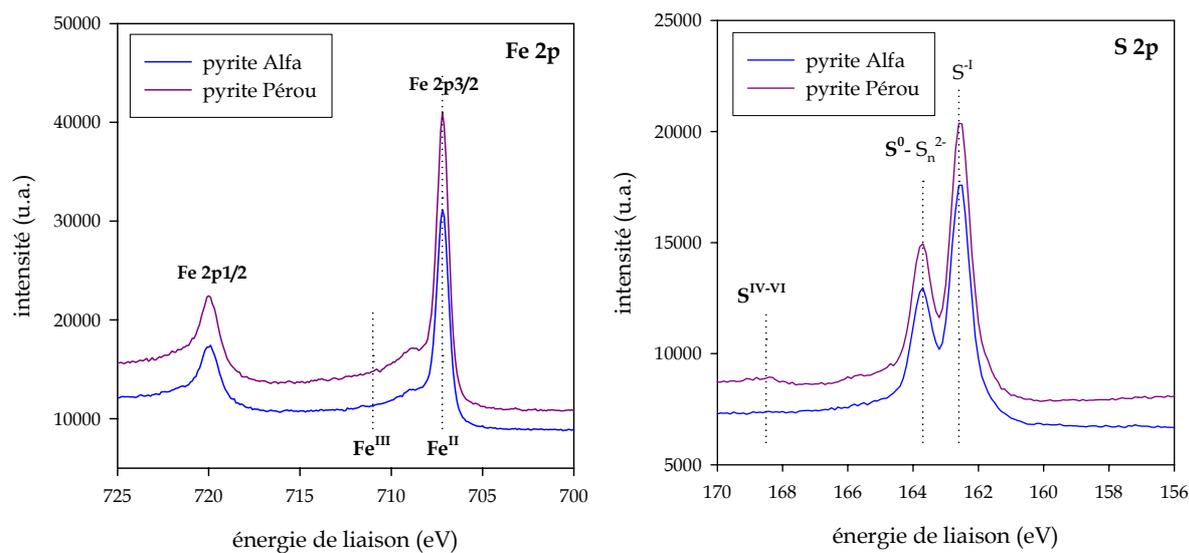


Figure n°11. Spectres haute résolution Fe 2p et S 2p des pyrites synthétique et naturelle

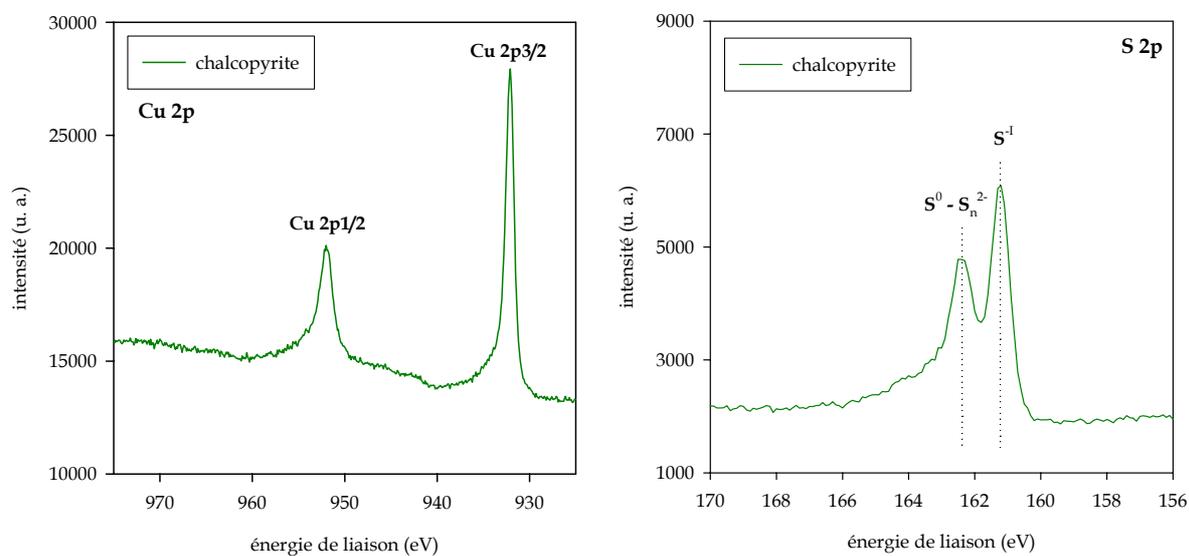


Figure n°12. Spectres haute résolution Cu 2p et S 2p de la chalcopyrite naturelle

Le spectre haute résolution de la région du cuivre Cu 2p (Figure 12) présente un pic à 932,2 eV caractéristique de la chalcopryrite (Mielczarski, 1996 ; Brion, 1980). Aucun autre signal n'est observé dans ce domaine d'énergie indiquant l'absence de produits d'oxydation.

Le spectre haute résolution de la région du fer Fe 2p (non présenté dans cette étude) montre un signal très faible et très bruité vers 708 eV. Aucun produit d'oxydation du fer n'est observé dans cette région. L'intensité du signal du fer indique un déficit de fer de surface, déjà observé dans la littérature et probablement dû au broyage du solide à l'air.

Tableau n°6. Position des pics principaux de la pyrite

pyrite		
<i>Fe 2p_{3/2}</i>	707,0 eV	Nesbitt, 1994, Mycroft, 1990
	707,1 eV	Hacquard, 1999, Eggleston, 1996
	707,2 eV	Descostes, 2000
	707,2 eV	Pyrite Alfa, Pyrite Pérou
	707,4 eV	Brion, 1980 ; Karthe, 1993
<i>S 2p_{3/2}</i>	162,3 eV	Hacquard, 1999
	162,4 eV	Scaini, 1995
	162,5 eV	Hyland, 1990, Eggleston, 1996
	162,5 eV	Pyrite Alfa
	162,6 eV	Pyrite Pérou

Tableau n°7. Position des pics principaux de la chalcopryrite

chalcopryrite		
<i>S 2p_{3/2}</i>	162,1 eV	Mielczarski, 1996
	162,1 eV	chalcopryrite naturelle Alfa
	161,7 eV	Brion, 1980
<i>Cu 2p_{3/2}</i>	932,0 eV	Mielczarski, 1996
	932,2 eV	chalcopryrite naturelle Alfa
	932,2 eV	Brion, 1980

Des analyses de surface ont également été menées avec la pyrite Alfa avant lavage en milieu aqueux. Sur le spectre de la région du soufre S 2p du solide non lavé (Figure 13) sont présents les pics caractéristiques de la pyrite, respectivement à 162,6 eV et 163,7 eV. Un signal supplémentaire est observé entre 167 et 171 eV. Ce signal très large est attribué à un ensemble de composés du soufre oxydés (sulfates, thiosulfates, sulfites, ...)(Guevremont, 1998 ; Wagner, 1979). Le spectre haute résolution de la région du fer Fe 2p présente le pic caractéristique de la pyrite à 707,1 eV et un signal vers 711,0 eV attribué à un oxyde ou un hydroxyde de fer III (McIntyre, 1977).

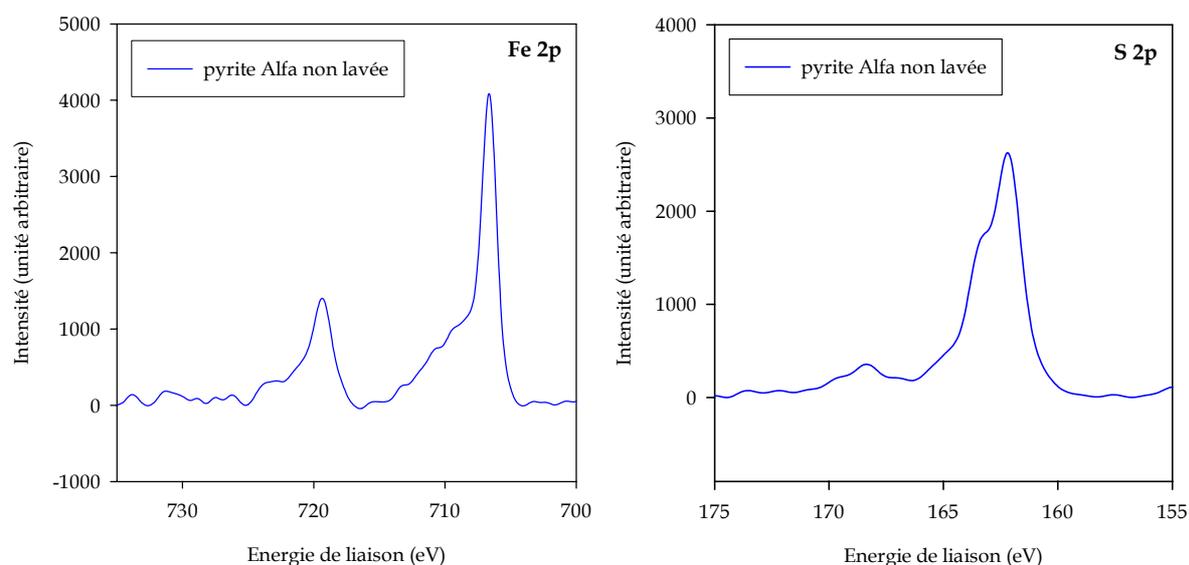


Figure n°13. Spectres haute résolution des régions S 2p et Fe 2p de la pyrite synthétique non lavée

II.2.g. Conclusion

Les solides choisis pour cette étude contiennent peu d'impuretés structurales et élémentaires susceptibles d'interférer dans les processus d'interface. Ils présentent une faible surface spécifique (de l'ordre de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) suggérant une réactivité de surface limitée.

Les analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X montrent l'absence de produits d'oxydation de surface après prétraitement des solides. Les conditions de préparation et de conservation des échantillons mises en œuvre sont donc satisfaisantes pour réaliser les études en suspension.

Chapitre III

Description de l'Interface Sulfure Métallique/Solution

III. Description de l'interface sulfure métallique/solution

Notre environnement est en grande partie régulé par des cycles et des processus d'échange entre les systèmes atmosphériques, marins, continentaux de surface ou souterrains. Les interfaces solide-liquide jouent un rôle très important dans le devenir et le comportement des éléments majeurs ou à l'état de traces dans ces différents systèmes. Beaucoup de réactions naturelles sont régulées, accélérées ou ralenties par des processus de surface et tout particulièrement les interfaces phases minérales/eau. Les interactions des espèces dissoutes en milieu aqueux avec les surfaces solides sont caractérisées par les propriétés chimiques, physico-chimiques et physiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces.

III.1. Description théorique de l'interface solide-solution

Dans le système biphasé constitué par une suspension de particules solides dans un milieu aqueux, l'interface est une zone dans laquelle s'effectuent des réactions chimiques particulières. Le comportement des réactifs dans la phase liquide au contact du solide et en solution est différent et les réactions se produisant à la surface du solide ne sont ni celles du solide massif ni celles de l'ion en solution. Les ions situés en surface du solide sont immobilisés et subissent des contraintes liées à la structure du solide.

III.1.a. Notion de sorption

Le terme sorption désigne tout processus à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- L'échange d'ions,

- La complexation de surface,
- La précipitation de surface,
- L'absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide),
- La diffusion dans la phase solide.

III.1.b. Aspect quantitatif de la sorption

Le traitement quantitatif des réactions de sorption à l'interface solide-liquide est similaire à celui utilisé pour la spéciation en solution. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés.

III.1.b.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée sous forme adimensionnelle par :

$$\theta/(1-\theta) = K_{ads} \cdot [A] \quad \text{Eq. III.1}$$

- avec
- θ le taux de recouvrement de la monocouche (concentration en espèces adsorbées par rapport à la concentration en sites d'adsorption)
 - K_{ads} la constante d'adsorption
 - $[A]$ la concentration de l'espèce adsorbée en solution

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est le plus souvent formulée par :

$$\Gamma = m[A]^n \quad \text{Eq. III.2}$$

avec - Γ la concentration de l'espèce sorbée en surface par g de substrat

- m la constante de Freundlich

- n le degré de non-linéarité dans la relation entre Γ et $[A]$ ($n < 1$)

Cette relation est représentative d'une stoechiométrie différente de celle proposée dans le modèle classique de Langmuir.

III.1.b.2. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèce adsorbée ($\theta \ll 1$). La densité de surface est alors proportionnelle à la concentration en solution et l'adsorption linéaire d'un soluté de faible concentration peut se traduire par l'expression :

$$C_{\text{surf}} = K_d \cdot C_{\text{aq}} \quad \text{Eq. III.3}$$

Avec - C_{surf} correspond à la concentration de l'espèce adsorbée sur le solide

- C_{aq} la concentration de l'espèce en solution

- K_d le coefficient de distribution

Le traitement quantitatif fournit des informations macroscopiques sur un système donné et ne permet pas d'extrapoler des données expérimentales à des systèmes plus complexes.

III.1.c. Modèles décrivant l'interface solide-liquide

Les processus d'interface jouent un rôle primordial dans le devenir des éléments majeurs, présents à l'état de trace ou à l'échelle radiochimique dans les systèmes atmosphériques, marins ou continentaux. Ainsi de nombreux modèles thermodynamiques ont été développés pour décrire la spéciation et le comportement des espèces aux interfaces solide-liquide.

Les premiers modèles développés de manière plus ou moins sophistiquée permettaient de décrire la répartition de formes chimiques dissoutes et prédire d'éventuelles précipitations. Mais des phénomènes de dissolution/précipitation étaient insuffisants pour décrire de nombreux résultats expérimentaux.

D'autres outils tels que l'isotherme de Langmuir ou le coefficient de distribution ne rendaient compte de l'adsorption que quantitativement et ne permettaient pas de montrer l'influence du pH sur les processus de sorption.

De nombreuses approches plus ou moins élaborées, plus ou moins empiriques et généralement applicables à des cas particuliers ont ainsi été proposées. Deux approches, l'échange d'ions et la complexation de surface, sont actuellement les plus utilisées pour décrire les processus d'interface solide-solution.

Dans le modèle d'échange d'ions, la charge de surface est due à des substitutions d'ions dans le réseau cristallin, les ions de charge opposée à celle de la surface viennent compenser la charge de surface développée par la phase solide et la fixation d'un ion à la surface s'accompagne de la désorption d'un ou plusieurs ions initialement présents dans la phase solide. Même si ce modèle ne permet pas de décrire certains phénomènes tels que les propriétés électrocinétiques des particules ni de décrire les processus d'interface à l'échelle

moléculaire, il est adapté pour décrire le comportement de certaines phases solides (argiles, zéolithes).

Le concept de complexation de surface propose une approche à l'échelle moléculaire des interactions solide-solution et décrit de manière plus précise la répartition des ions à l'interface. Il est parfaitement adapté pour décrire les surfaces d'oxydes métalliques et peut également décrire le comportement des sulfures métalliques.

Nous avons donc choisi d'utiliser cette approche pour expliquer les phénomènes observés dans cette étude. Les notions principales de la complexation de surface sont énoncées ici succinctement pour la bonne compréhension des études expérimentales mises en œuvre. Une description plus approfondie de la complexation de surface sera présentée dans le Chapitre VI relatif à la modélisation.

III.1.d. Concept de complexation de surface

Le concept de complexation de surface décrit, à l'échelle moléculaire, la répartition des espèces à l'interface selon deux notions principales :

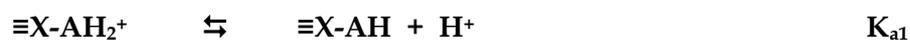
- la surface du solide est constituée de sites réactionnels en nombre fini et bien localisés,
- les sites de surface se comportent comme des acides et des bases faibles et peuvent ainsi être impliqués dans des réactions de complexation.

Les phases solides rencontrées dans les milieux naturels possèdent ainsi des groupements de surface fonctionnels ionisables type $\equiv\text{Y-OH}$, $\equiv\text{Y-SH}$ ou encore $\equiv\text{COOH}$ offrant des possibilités d'interactions diverses avec les espèces en solution.

Nous allons décrire dans un premier temps la sorption de molécules d'eau à la surface d'une phase solide qui constitue un cas particulier des réactions de sorption plus générales.

III.1.e. Equilibres acido-basiques de surface et notion de charge de surface

La tendance des ions de surface à satisfaire leur coordinence entraîne la chimisorption de molécules d'eau, leur dissociation et la formation de groupements de surface, notés $\equiv\text{X-AH}$, possédant des propriétés acido-basiques de surface définies par les équilibres suivants :



Les groupements de surface peuvent donc être porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou neutres et ainsi générer une charge à la surface de la particule. Cette charge est directement liée aux équilibres acido-basiques de surface et/ou aux réactions d'adsorption de surface plus générales. Elle dépend donc de la composition de la phase liquide, principalement du pH et de la force ionique.

Remarque

La charge de surface d'une particule peut également être due à la présence d'impuretés dans le réseau cristallin. Dans ce cas, elle est indépendante de la composition de la solution et est permanente.

Le comportement des groupements de surface diffère selon la structure du solide et la distribution de charges à la surface n'est en général pas homogène ni en signe ni en densité.

Une charge superficielle globale est cependant définie par :

$$\sigma_0 = (F/S.c_s).([\equiv\text{X-AH}_2^+]-[\equiv\text{X-A}^-]) \quad \text{Eq. III.4}$$

avec - S la surface spécifique du solide ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

- c_s la concentration de solide en suspension (g.L^{-1})

- F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})

- [...] la concentration des sites chargés de surface (mol.L^{-1})

III.1.f. Définition du point de charge nulle (noté pcn)

Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge superficielle globale σ_0 est nulle. Dans le domaine de pH inférieur au point de charge nulle, la charge de surface des particules est donc globalement positive. Dans le domaine de pH supérieur au point de charge nulle, la charge de surface des particules est globalement négative. Dans le cas d'un seul type de groupement de surface amphotère, le point de charge nulle peut se définir comme :

$$\text{pH}_{\text{pcn}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad \text{Eq. III.5}$$

La valeur du point de charge nulle est propre à chaque solide et plusieurs paramètres influent sur sa valeur tels que la voie de synthèse, la présence d'impuretés dans le réseau cristallin, ...

III.1.g. Modèles de complexation de surface

L'existence de charges à la surface du solide modifie la répartition des espèces en solution et induit ainsi une différence de potentiel entre les deux phases. Plusieurs modèles de complexation de surface décrivent de manière plus ou moins fine la répartition des charges au voisinage de l'interface et la relation potentiel - charge de surface.

III.1.g.1. Modèle à capacité constante

Les ions de charge opposée à celle de la surface sont localisés dans une couche fixe à une distance donnée de la surface. La double couche électrique est assimilée à un condensateur plan de capacité C (constante pour une force ionique donnée) et une relation linéaire lie le potentiel ψ et la charge de surface σ_0 en un point donné de la solution.

Ce modèle est le plus simple des modèles de complexation de surface, puisqu'il ne décrit pas la répartition des contre-ions au voisinage de la surface.

Remarque

Le modèle à capacité constante est parfois considéré comme unique modèle de complexation de surface, les autres modèles étant des variantes de correction électrostatique du modèle principal.

III.1.g.2. Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman)

Pour décrire la répartition des ions de charge opposée à proximité de la surface, ce modèle prend en compte les mouvements dus à l'agitation thermique, en plus des forces électrostatiques (modèle à capacité constante). Il en résulte une distribution diffuse de contre-ions dans la double couche. La capacité de la double couche dépend alors du potentiel.

La distribution des ions 'éloignés' de la surface est bien décrite dans ce modèle alors que les ions qui s'approchent très près de la surface sont négligés.

III.1.g.3. Modèle de la double couche (Stern)

Ce modèle est le plus utilisé et le mieux adapté pour décrire l'interface solide/solution. La double couche est ici composée de deux zones :

- une zone intérieure rigide, dite de Stern, de quelques molécules d'épaisseur et contenant les ions sorbés spécifiquement,
- une zone diffuse extérieure (type Gouy-Chapman) contenant les contre-ions soumis à l'attraction électrostatique et à l'agitation thermique.

Le potentiel électrostatique ψ_d dû à la charge de surface σ_0 est évalué au début de la couche diffuse.

III.1.g.4. Modèle de la triple couche (Grahame)

Dans le modèle de la triple couche, les ions présents dans la couche de Stern se comportent différemment s'ils sont solvatés ou non. Les premiers ont une affinité électrostatique avec la surface alors que les seconds établissent une véritable liaison chimique.

Le modèle de Grahame définit un plan supplémentaire (désignée par Plan Interne de Helmholtz) dans la couche de Stern contenant les ions spécifiquement adsorbés et totalement désolvatés. Le plan de Stern, ici désigné par 'Plan Externe de Helmholtz', contient les ions non spécifiquement adsorbés et complètement solvatés. Dans la couche diffuse, la répartition des contre-ions est décrite par un gradient de concentration de manière à atteindre progressivement la concentration de ceux-ci au cœur de la solution.

Ce modèle décrit de manière très fine la répartition des espèces de surface. Il est utilisé pour décrire les propriétés électrocinétiques des particules et permet notamment d'introduire la notion de plan de cisaillement.

III.1.h. Notion de point isoélectrique

Le point isoélectrique est décrit par Dzombak et Morel (1990) comme un point de charge nulle déterminé par mesures électrocinétiques. Jolivet (1994), pour sa part, définit le point isoélectrique comme le pH pour lequel les charges positives et négatives de surface se compensent exactement alors que le point de charge nulle correspond au pH pour lequel il n'y a aucune charge de surface. Certains solides, en fonction de leurs constantes d'acidité de surface, sont donc caractérisés par un point isoélectrique ou un point de charge nulle.

Dans la littérature, il est communément admis que le point de charge nulle est déterminé par mesures potentiométriques et le point isoélectrique est obtenu par mesures électrocinétiques.

De nombreux travaux menés avec des oxydes métalliques indiquent des valeurs proches entre les mesures potentiométriques et électrocinétiques alors que dans le cas des sulfures

métalliques, les mesures potentiométriques et électrocinétiques ne concordent pas (Fornasiero, 1992 ; Bebie, 1998 ; Kornicker, 1991).

III.1.i. Notion d'ions, spécifiques ou indifférents, déterminant le potentiel

Les groupements chargés présents à la surface d'un solide hydraté exercent un effet structurant sur le milieu aqueux. Celui-ci adopte ainsi à proximité de l'interface un ordre proche de la glace via des liaisons hydrogène. L'arrangement des couches de solvation disparaît progressivement avec la distance à la surface.

En raison de l'existence des liaisons hydrogène, les protons et hydroxydes peuvent diffuser rapidement vers la surface sans que la structure de l'eau autour de la particule ne constitue un obstacle. Ils se lient chimiquement à la surface et sont appelés ions déterminant le potentiel pour traduire les relations entre la charge, le potentiel de surface et le pH.

Parmi les ions présents dans l'électrolyte, certains manifestent une affinité particulière pour la surface et perdent leurs molécules d'eau de solvation à l'approche de la surface. Ces ions sont dits spécifiques. D'autres ions ne sont liés à la particule solide que de manière purement électrostatique, ils conservent leur couche de solvation à l'approche de la surface de la particule solide. Ces ions sont dits indifférents.

La sorption spécifique d'un cation au voisinage d'une surface chargée négativement tend à écranter les charges négatives et à favoriser la sorption d'ions hydroxydes par rapport à celle des protons. Les cations adsorbés peuvent ainsi dissocier les groupements de surface non chargés et en conséquence, la charge σ_0 augmente et le point de charge nulle diminue. Inversement, une sorption d'anions augmente le point de charge nulle.

Dans le cas d'un point isoélectrique défini par Jolivet (1994), plus la charge apportée par des cations spécifiques est importante, plus il faut d'hydroxydes pour la compenser, d'où un

point isoélectrique qui tend vers des valeurs plus élevées qu'en absence de sorption spécifique. Un effet inverse est observé dans le cas d'une sorption spécifique d'anions.

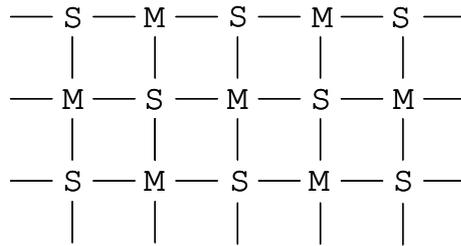
III.2. Description des sulfures métalliques

Contrairement aux oxydes métalliques, la chimisorption / dissociation de molécules d'eau à la surface de sulfures métalliques génère la formation de deux types de groupements de surface distincts que nous noterons $\equiv\text{X-SH}$ et $\equiv\text{Y-OH}$. La Figure 14, dérivée de la représentation de l'hydratation de la surface d'un oxyde métallique (Drot, 1998 ; Sigg, 2000), présente les étapes de formation de ces groupements.

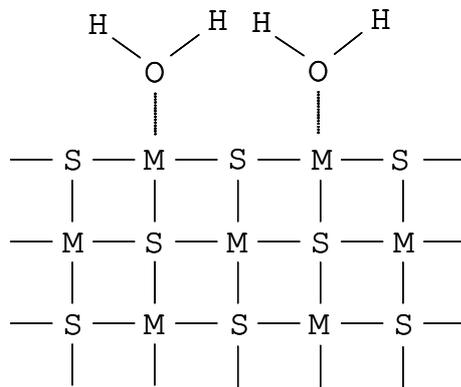
III.2.a. Cas de la pyrite

Dans le paragraphe § II.1.a.2., nous avons montré que la surface de la pyrite fracturée était composée d'atomes de fer et de quatre types d'atomes de soufre. En raison de la présence de plusieurs types d'atomes de soufre de surface, plusieurs types de sites peuvent être inclus dans la notation $\equiv\text{X-SH}$ alors qu'un seul type de sites $\equiv\text{Y-OH}$ (typiquement $\equiv\text{Fe-OH}$) doit se former en suspension aqueuse.

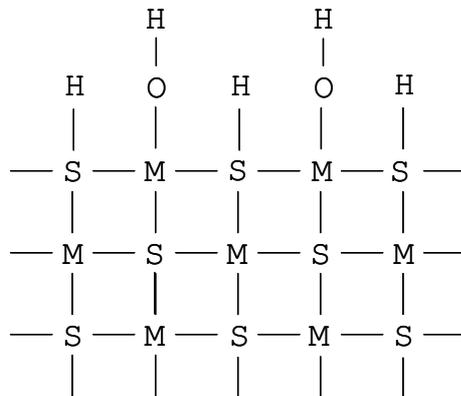
De nombreux auteurs de la littérature ont proposé l'existence des groupements de surface $\equiv\text{X-SH}$ pour expliquer la réactivité de sulfures métalliques et notamment de la pyrite. Les travaux de Knipe et al. (1995), quant à eux, ont démontré la formation de groupements hydroxyles à la surface de la pyrite, groupements permettant de compléter la sphère de coordination des atomes de fer de surface. Ces groupements s'expliquant par la dissociation de molécules d'eau sous forme de deux radicaux $\text{H}\bullet$ et $\text{OH}\bullet$, les radicaux $\text{H}\bullet$ peuvent se recombinaison pour former H_2 ou H_2O ou bien satisfaire la coordinence des atomes de soufre de surface pour générer les groupements $\equiv\text{X-SH}$.



(a) : représentation schématique d'une surface fracturée d'un sulfure métallique :
les atomes de surface n'ont pas leur coordinence satisfaite



(b) : en suspension aqueuse, des molécules d'eau s'adsorbent à la surface du solide



(c) : par dissociation des molécules d'eau, des sites protonés ($\equiv\text{X-SH}$) et des sites hydroxylés ($\equiv\text{Y-OH}$) se forment en surface.

Figure n°14. Schéma de formation de groupements de surface pour un sulfure métallique (Sigg, 2000)

Il a par ailleurs été établi que plusieurs métaux tels que le mercure, l'argent, ou le cadmium avaient de fortes affinités pour les sulfures métalliques en raison de la précipitation de sulfures très peu solubles tels que HgS, AgS ou CdS (Bostick, 2000 ; Scaini, 1995 ; Bonnissel-Gissing, 1998).

III.2.b. Cas de la chalcopyrite

Dans le paragraphe § II.1.b.2, nous avons montré que la surface de la chalcopyrite était composée d'atomes de soufre et d'atomes de cuivre, les atomes de fer étant peu présents en surface. Il est par conséquent supposé qu'en milieu aqueux deux types de groupements de surface se forment par dissociation des molécules d'eau : $\equiv\text{X-SH}$ et $\equiv\text{Y-OH}$, les groupements $\equiv\text{X-SH}$ regroupant les différents types d'atomes de soufre présents en surface (rupture de liaisons Fe-S ou Cu-S) et les groupements $\equiv\text{Y-OH}$ correspondant à une hydroxylation d'atomes de cuivre ou, dans une moindre mesure, d'atomes de fer.

III.2.c. Oxydation des substrats

Des analyses de surface par XPS ont montré que des produits d'oxydation apparaissaient à la surface de la pyrite (et de la chalcopyrite) en cas d'exposition à l'oxygène de l'air (cette étude ; Mielczarski, 1996 ; Mikhlin, 2005). Des études en milieu aqueux (Lowson, 1982 ; Bonnissel-Gissing, 1998) montrent que la présence d'oxygène dissous dans la phase liquide conduit également rapidement à l'oxydation puis à la dissolution du solide. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint, le film d'oxydation formé n'étant pas passivant.

Deux points importants sont cependant à noter :

- L'eau sans dioxygène dissous ne génère pas de produits d'oxydation de la surface du solide (Knipe, 1995),
- L'absence d'oxygène dissous dans le milieu aqueux n'est pas suffisante pour empêcher une dissolution partielle du solide (Weerasooriya, 2005).

Un milieu aqueux sans oxygène dissous est donc nécessaire pour travailler avec une surface de pyrite pure. La présence de produits d'oxydation en surface pourrait en effet générer la présence de groupements hydroxylés de surface de réactivité différente de celle des groupements propres de la pyrite.

III.3. Caractérisation expérimentale des interfaces solide-liquide

III.3.a. Conditions expérimentales générales

III.3.a.1. Conditions réductrices

La surface des sulfures métalliques s'oxyde rapidement en présence d'oxygène. Afin de déterminer les propriétés de surface de nos solides libres de tout produit d'oxydation, les manipulations ont donc été effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte. Les suspensions ont été obtenues par mélange de la poudre de substrat (voir § II.2.b) et d'eau distillée dégazée.

Cependant, le travail en milieu 'anoxique' n'est pas suffisant pour travailler en milieu 'réducteur'. Afin d'imposer un potentiel proche de celui des conditions naturelles d'un stockage en milieu géologique profond au système d'étude, il est nécessaire d'introduire un ou des couples rédox dans le milieu aqueux. Une des solutions consiste à travailler directement avec une eau souterraine naturelle comme le font certains auteurs. Cette eau présente l'avantage d'être de composition constante et de reproduire fidèlement le milieu

naturel. En revanche, la complexité de la composition d'une telle eau et l'impossibilité de déterminer la contribution exacte des différentes espèces présentes et donc d'effectuer une modélisation du système étudié constituent autant d'inconvénients majeurs, auxquels s'ajoutent des problèmes de prélèvement, de conditionnement et de transport.

Une alternative est de travailler avec une eau artificielle réductrice de composition relativement simple telle qu'un milieu aqueux contenant un sel de fond et un à deux couples rédox. Il est cependant très difficile de fixer un potentiel proche de celui d'une eau souterraine naturelle, le potentiel rédox étant imposé par une combinaison de couples rédox et dépendant des phases solides en contact. De plus, la préparation d'une eau artificielle implique un certain manque de reproductibilité (qualité de distillation variable, pH variable, ...). En outre, il est impératif d'introduire des espèces indifférentes vis-à-vis des phénomènes que nous étudions.

Nous avons tenté de travailler avec un sel de chlorure d'hydroxylammonium, connu pour ses propriétés réductrices. D'une part, des mesures électrocinétiques ont montré que les ions hydroxylammonium se sorbaient spécifiquement à la surface de la pyrite Alfa (augmentation du point isoélectrique par rapport au chlorure de sodium). D'autre part, le potentiel imposé par la pyrite en milieu aqueux en conditions anoxiques permettait de travailler avec un potentiel plus bas que celui imposé par le chlorure d'hydroxylammonium. Nous avons donc choisi de travailler sans ajout de sel réducteur dans le milieu aqueux.

La composition des eaux souterraines interstitielles de l'argillite du Callovo-Oxfordien sur le site de Bure est reportée dans le Tableau 8. Compte tenu de la diversité des espèces présentes dans ces eaux et de la nature des phases minérales et colloïdales en contact avec ces eaux dans leur environnement originel, les conditions réductrices imposées par la pyrite risquent d'être insuffisantes pour atteindre les conditions de potentiel de ces eaux. Elles devraient cependant permettre d'atteindre des potentiels largement négatifs.

Tableau n°8. Composition des eaux souterraines interstitielles (ANDRA, 2003)

pH = 7,3	$\text{Na}^+ = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{Cl}^- = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{Al} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$
Eh = -185 mV	$\text{K}^+ = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{Fe} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{P}_{\text{CO}_2} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$	$\text{Ca}^{2+} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$		$\text{SiO}_{2\text{aq}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
	$\text{Mg}^{2+} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$		$\text{C}_{\text{inorg}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

III.3.a.2. Choix du sel de fond

Toutes les études en solution ont été effectuées à force ionique constante afin de s'affranchir des variations de coefficient d'activité des espèces en solution. Pour cela, nous introduisons dans le milieu aqueux un sel de fond dont les ions constitutifs sont les plus 'indifférents' possibles vis-à-vis de la surface étudiée.

De nombreux articles de la littérature se contredisent quant à l'indifférence des ions alcalins tels que Na^+ et K^+ vis-à-vis des surfaces minérales. Il est généralement admis que les ions potassium K^+ sont plus indifférents que les ions sodium Na^+ . Parmi les anions les plus couramment utilisés, il est montré dans la littérature que les ions perchlorate ClO_4^- sont moins complexants que les ions nitrate NO_3^- , eux-mêmes plus indifférents que les ions chlorure Cl^- . Nous avons choisi de travailler principalement en milieu perchlorate de sodium, la faible solubilité du perchlorate de potassium (solubilité à 25°C : 0,14 mol.L⁻¹; Handbook, 1999-2000) ne nous permettant pas de travailler à la force ionique choisie.

Nous avons également choisi d'effectuer certaines études en milieu chlorure de sodium bien que l'indifférence des ions constitutifs soit fréquemment remise en cause dans la littérature, ce milieu étant représentatif des eaux souterraines naturelles du site de Bure (Tableau 8). Les ions nitrate n'ont pas été retenus en raison de leurs propriétés oxydantes.

Des mesures de potentiel rédox de suspensions de pyrite Alfa ont été effectuées dans des milieux aqueux de force ionique 0,05 avec des sels de chlorure et de perchlorate de sodium. Le potentiel rédox sur une période de 10 jours s'est révélé similaire dans les deux milieux, indiquant que les ions perchlorate n'avaient pas de caractère oxydant vis-à-vis de la pyrite.

III.3.a.3. Choix de la force ionique

La force ionique des eaux souterraines du site de Bure est de l'ordre de 0,07. Sachant qu'une force ionique trop élevée implique une dispersion des mesures lors des dosages d'ions par ICP-AES ou spectroscopie UV-visible et qu'une force ionique trop faible n'est pas maintenue constante dans les domaines de pH extrêmes, nous avons choisi de travailler à une force ionique de 0,05.

III.3.b. Analyses XPS

Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont été menées sur des échantillons de solides mis en contact avec un milieu acide (pH 4), un milieu neutre (aucun ajout acido-basique) et un milieu basique (pH 10) afin de vérifier que la surface n'était pas altérée sur le domaine de pH étudié.

Les analyses (non présentées ici) ont montré que les différents traitements subis ne modifiaient pas la surface des pyrites (naturelle et synthétique). Aucun produit d'oxydation n'a été observé à la surface quelque soit le traitement subi.

Il est à noter que la plupart des espèces oxydées du soufre sont très solubles et ne peuvent pas être observées par cette technique. Par contre, les espèces oxydées du fer tendent à précipiter sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes de fer (III) et peuvent, si elles se forment, être observées.

Par ailleurs, une dissolution du solide initial sans oxydation devrait s'observer indirectement par observation d'oxydes ou d'hydroxydes de fer (II).

Une présence de sodium (sous forme Na^+) est par ailleurs décelée vers 1071 eV sur l'échantillon de pyrite synthétique mis en contact avec une solution de soude à 10^{-4} mol.L⁻¹. L'adsorption spécifique d'ions tels que les ions Na^+ a déjà été mentionnée dans la littérature sur des surfaces oxydes ou sulfures métalliques. Il est cependant surprenant que ces mêmes ions ne soient pas observés à la surface de la pyrite naturelle.

Dans le cas de la chalcopyrite, les traitements acide et neutre ne modifient pas la surface du solide. Par contre, la présence de produits d'oxydation est observée au niveau du spectre du fer Fe 2p pour les échantillons mis en contact avec le milieu basique. Aucune composante oxydée n'est observée sur les spectres S 2p et Cu 2p.

III.3.c. Temps d'hydratation

Le temps d'hydratation du solide est défini comme le temps nécessaire au système biphasé pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est dépendant de la nature du solide, principalement de sa granulométrie et de sa porosité.

Une méthode de détermination du temps d'hydratation consiste à effectuer des titrages potentiométriques après différents temps d'agitation. Lorsque deux titrages se superposent, nous considérons alors que l'équilibre est atteint. Cette méthode a été appliquée aux trois sulfures métalliques étudiés avec des temps d'agitation de 5h, 24h et 48h.

Les trois courbes de titrages pour les deux solides naturels (pyrite Pérou et chalcopyrite) sont superposables. Un point d'inflexion attribué à des espèces de dissolution du solide (probablement dissolution de fer (II) et formation d'hydroxyde de fer (II)) apparaît sur la courbe de titrage de la pyrite Alfa après 48 heures d'agitation alors que les titrages effectués respectivement après 5 heures et 24 heures d'agitation sont comparables.

Parallèlement, les diagrammes potentiel-pH réalisés dans les mêmes conditions sont superposables pour chacun des solides et pour chacun des temps d'agitation. Compte tenu de la faible porosité des sulfures métalliques que nous étudions, le temps d'hydratation est vraisemblablement très court. Nous avons choisi de travailler à un temps d'hydratation de 24 heures.

III.3.d. Etudes de dissolution

Avant de conduire les titrages potentiométriques et les études de sorption, nous avons déterminé si des ions constitutifs de nos solides se dissolvaient en milieu aqueux et si c'était le cas, dans quelles proportions.

Nous n'avons pas étudié cette dissolution en fonction du temps, des essais préliminaires ayant montré que les teneurs après 24 heures et 48 heures d'agitation étaient comparables pour la pyrite naturelle et la chalcoppyrite naturelle. Dans le cas de la pyrite synthétique, l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint au bout de 48 heures. Considérant que ce comportement n'était pas propre à la pyrite mais caractéristique de cette pyrite synthétique, nous avons décidé de ne pas étudier cette dissolution de manière plus approfondie. Nous avons donc déterminé la teneur en fer et en soufre dans le milieu aqueux après 24 heures d'agitation.

Les concentrations en fer, en soufre (et en cuivre dans le cas de la chalcoppyrite) dissous, déterminées par ICP-AES après avoir agité des suspensions de 8 g.L⁻¹, sont présentées sur les Figures 15-17.

Le comportement qualitatif des deux pyrites est proche : en milieu acide, le milieu aqueux contient une concentration significative en fer qui précipite vers pH 4 alors que le milieu basique contient une concentration significative en soufre à partir de pH 10. Il est à noter que

la pyrite naturelle se dissout quantitativement moins que la pyrite synthétique. Ce résultat est cohérent avec le léger saut observé en potentiométrie pour la pyrite synthétique, laissant supposer la présence de fer dans le milieu aqueux.

La chalcopryrite présente un comportement très différent de celui de la pyrite : le cuivre ne se dissout pas sur le domaine de pH étudié et dans nos conditions expérimentales. La teneur en soufre dans le milieu aqueux est constante sur le domaine de pH étudié. En milieu acide, nous retrouvons du fer dans le milieu aqueux qui précipite vers pH 6, d'où une concentration en fer comparable à celle obtenue avec une suspension de pyrite.

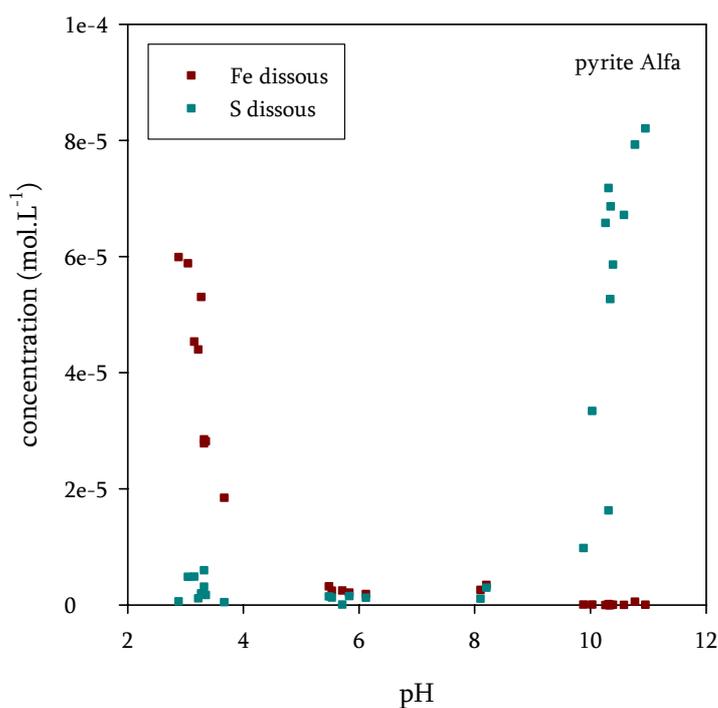


Figure n°15. Concentration en fer et soufre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de pyrite synthétique de 8 g.L⁻¹ en milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)

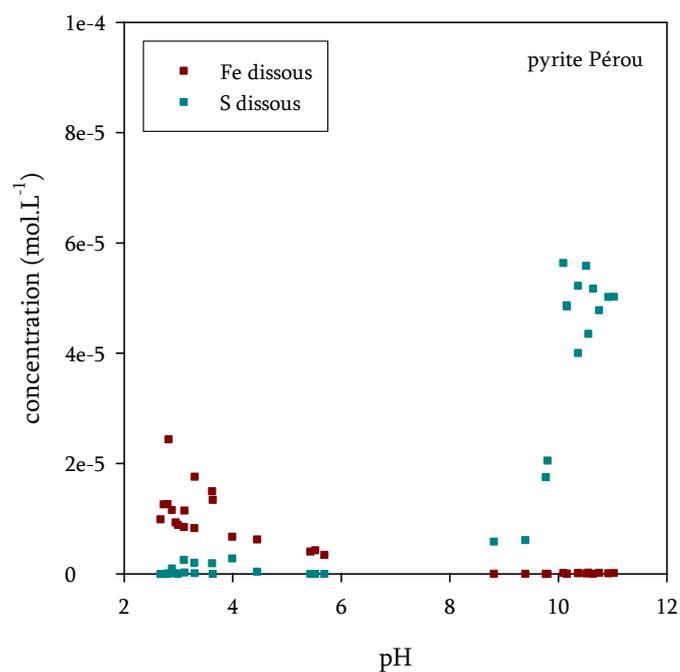


Figure n°16. Concentration en fer et soufre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de pyrite naturelle de 8 g.L⁻¹ en milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)

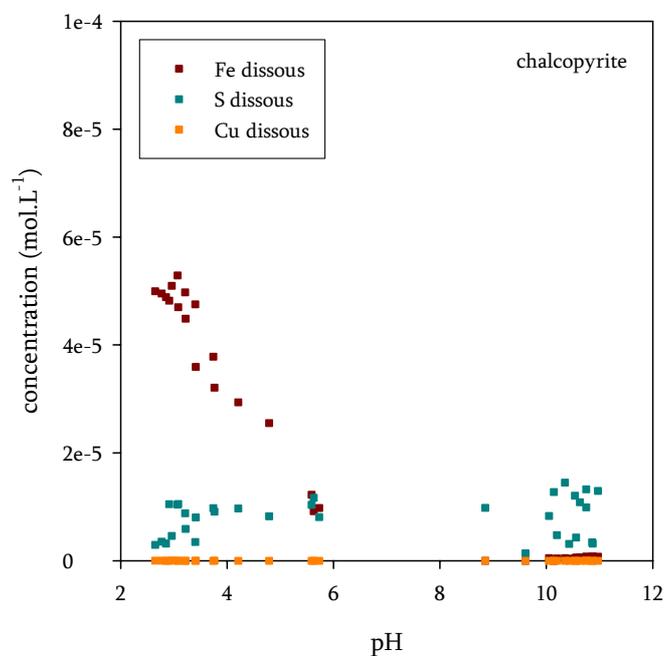


Figure n°17. Concentration en fer, soufre et cuivre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de chalcopyrite de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)

III.3.e. Diagrammes potentiel-pH

Ces diagrammes, réalisés par mesure simultanée du pH et du potentiel rédox de suspensions de concentration en solide égale à 8 g.L^{-1} , sont présentés sur les Figures 18 et 19.

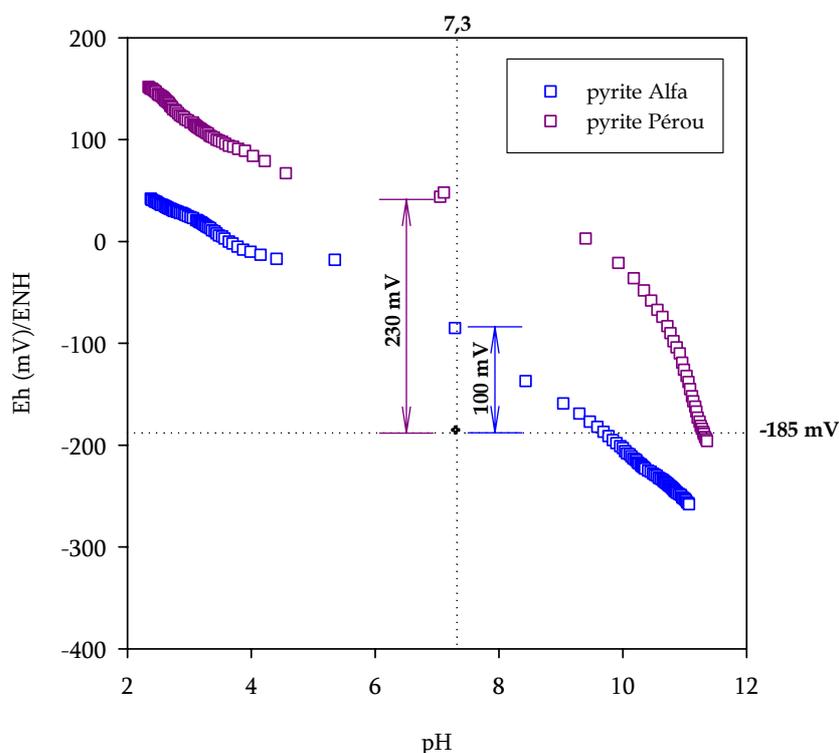


Figure n°18. Diagrammes potentiel-pH des pyrites synthétique et naturelle (suspensions de 8 g.L^{-1} , milieu NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, temps de contact : 24 heures)

Le potentiel rédox de la suspension de pyrite naturelle est sensiblement plus élevé que celui de la suspension de pyrite synthétique (Figure 18). Cette différence peut s'expliquer par la présence de pyrrhotite, phase minérale plus réductrice que la pyrite, au sein du solide synthétique, mais également par une dissolution plus importante de ce dernier.

Les comportements des solides naturels (Figure 19) en fonction du pH sont analogues et simplement translatés en potentiel. Ce décalage est expliqué par une différence d'énergie de formation des deux solides.

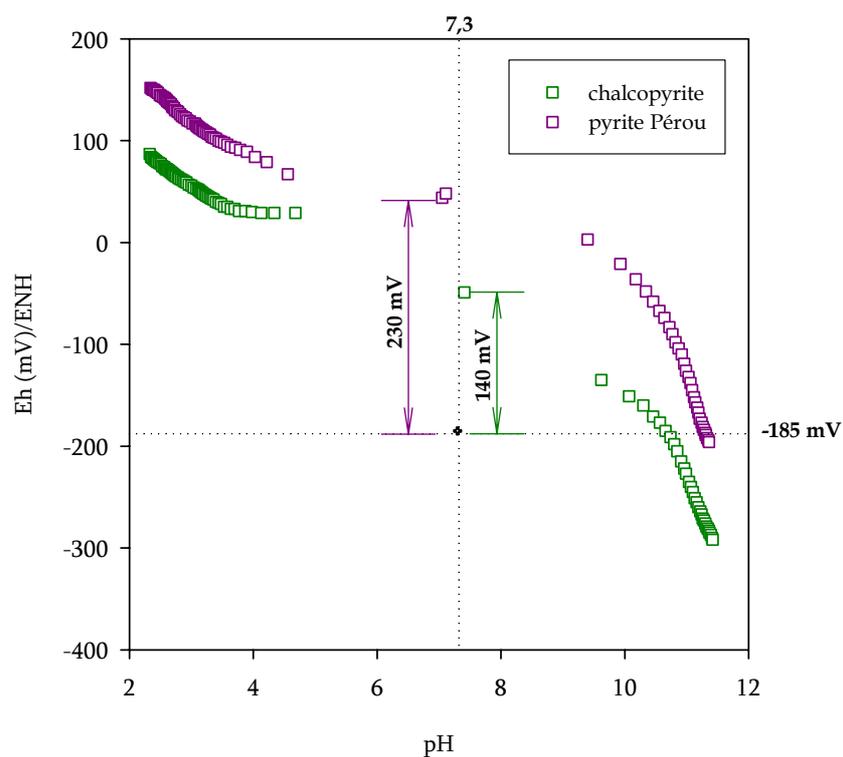


Figure n°19. Diagrammes potentiel-pH de la chalcopirite et de la pyrite naturelles (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)

Les potentiels rédox des systèmes pyrite synthétique/eau, pyrite naturelle/eau et chalcopirite/eau sont décalés de 100 mV, 230 mV et 140 mV respectivement par rapport au potentiel rédox de l'eau interstitielle (-185 mV) représentative du site de Bure à pH 7,3.

III.3.f. Titrages potentiométriques

Les analyses de surface et l'étude de la structure de nos sulfures métalliques ont mis en évidence l'existence éventuelle de différents types de sites réactionnels de surface. Les titrages potentiométriques ont pour objectif de déterminer la concentration et les constantes d'acidité de ces sites.

III.3.f.1. Titrage référence du sel de fond

Afin de ne tenir compte que des protons H^+ adsorbés ou désorbés par la surface du solide, un titrage du sel de fond seul est effectué dans les mêmes conditions expérimentales que les titrages de suspensions. Nous nous affranchissons ainsi des phénomènes d'adsorption-désorption parasites de protons sur les parois du récipient ou de dérive potentielle de l'électrode de verre.

III.3.f.2. Titrages des suspensions

Les titrages potentiométriques des différents systèmes solide/milieu $NaClO_4$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24 heures d'agitation sont présentés sur les Figures 20, 22 et 24. Les suspensions ont un comportement proche de celui de la solution de sel de fond seule, ce qui indique une faible réactivité de la surface. Cette observation est en accord avec les mesures de surface spécifique, indiquant une faible porosité. La réactivité de surface des différents substrats est également très semblable à celle d'un oxyde métallique.

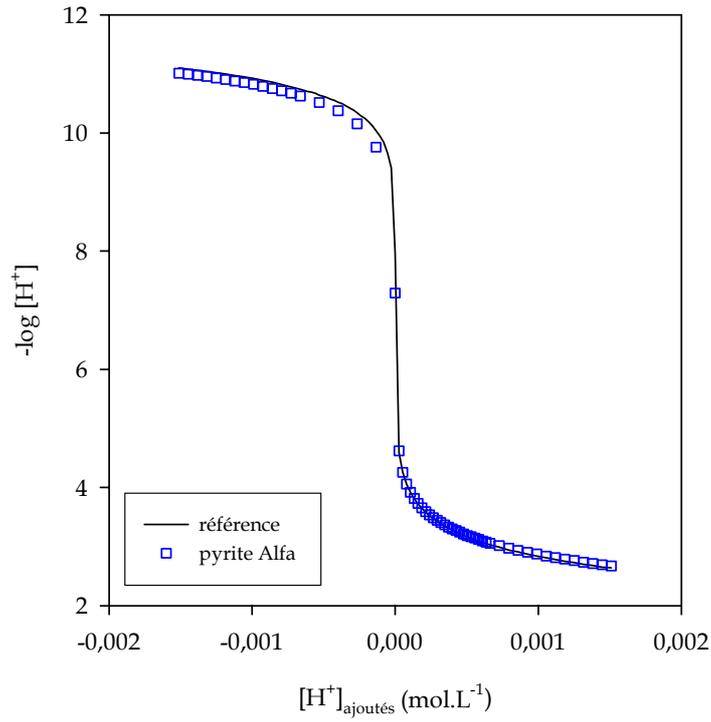


Figure n°20. Titrage potentiométrique de la pyrite synthétique (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)

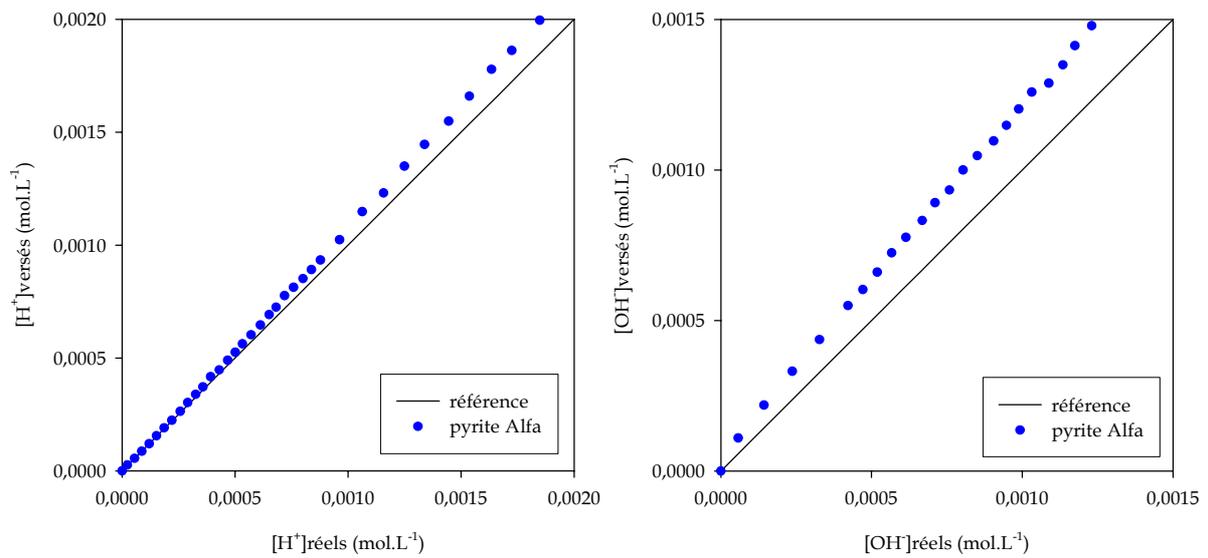


Figure n°21. Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la pyrite synthétique

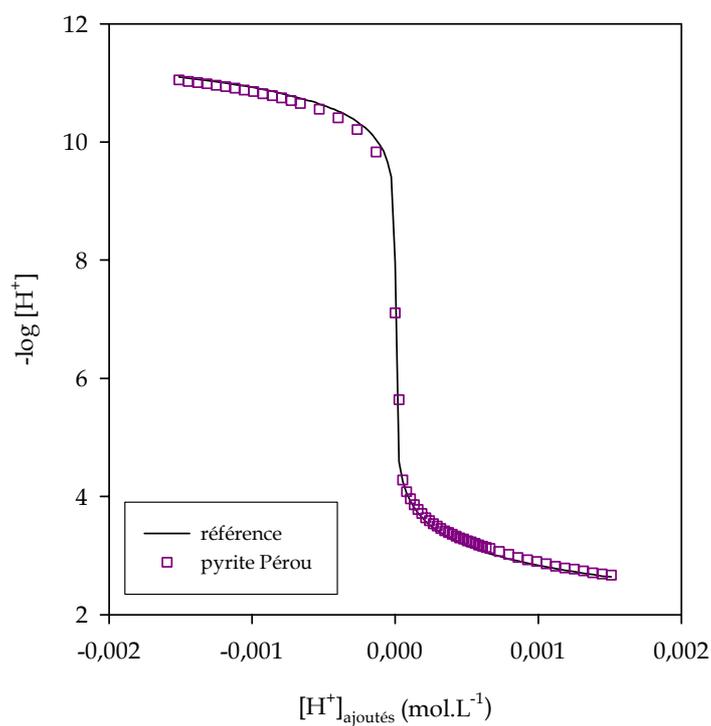


Figure n°22. Titration potentiométrique de la pyrite naturelle (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)

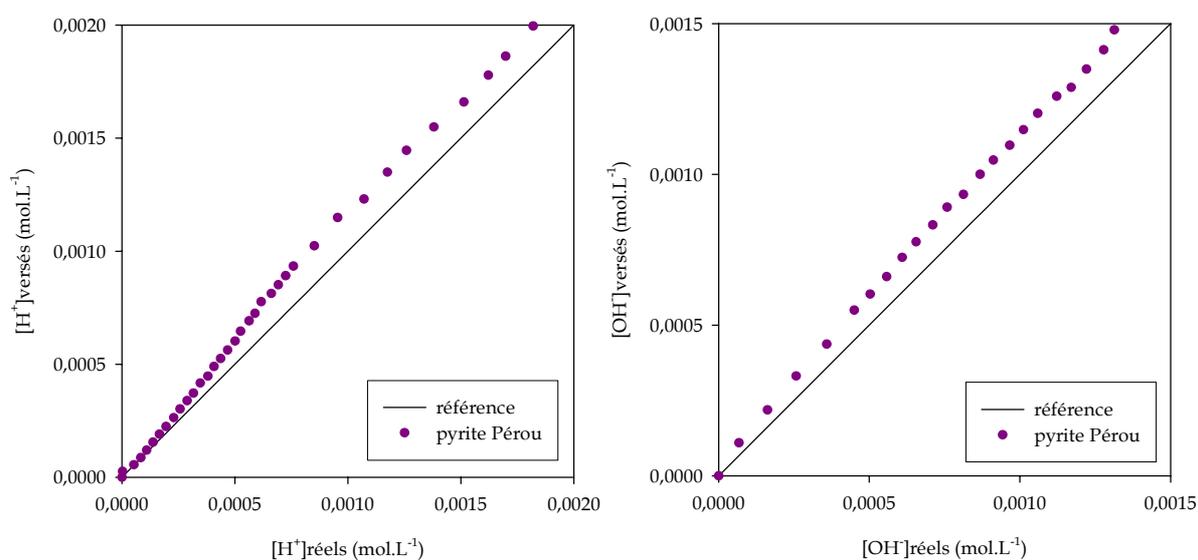


Figure n°23. Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la pyrite naturelle

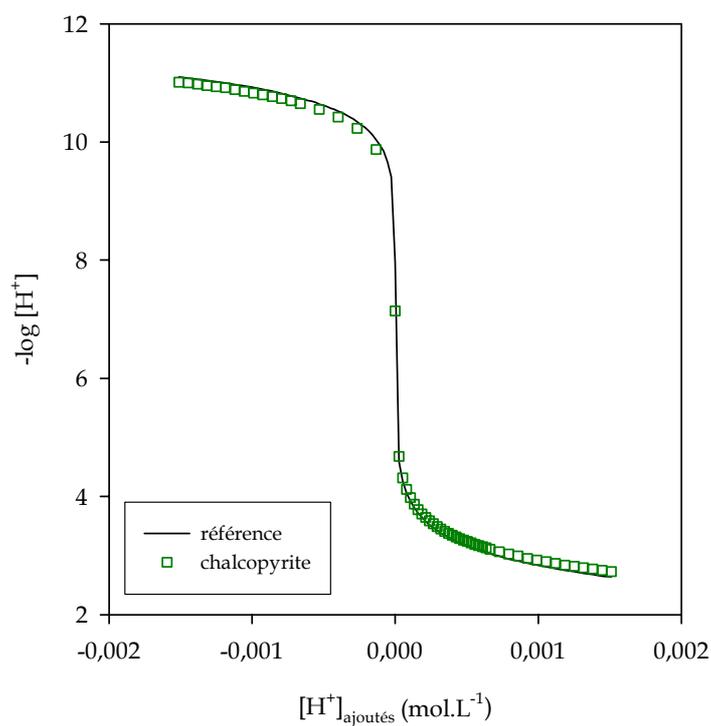


Figure n°24. Titrage potentiométrique de la chalcopyrite naturelle (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)

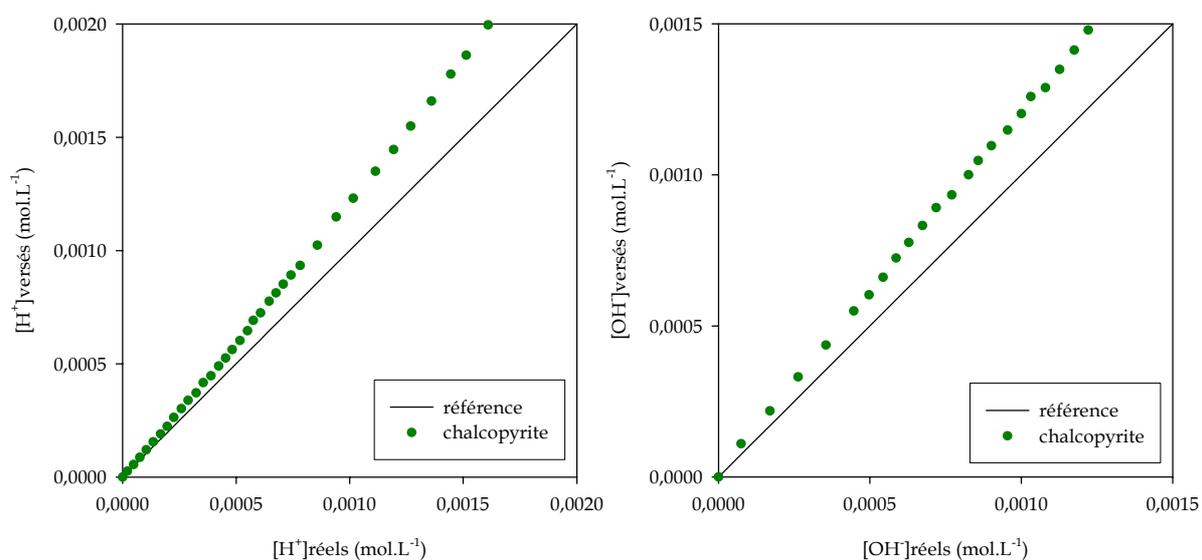


Figure n°25. Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la chalcopyrite

III.3.f.3. Densité de sites de surface

Plusieurs techniques permettent de déterminer la densité de sites de surface, autrement dit le nombre de sites par unité de surface. Le calcul des protons fixés ou libérés par la surface à partir de titrages potentiométriques est la technique la plus répandue (Catalette, 2004).

Les courbes de saturation représentant la concentration en protons (ou hydroxydes) libres dans le milieu aqueux (donnés par le pH de la suspension) en fonction de la concentration en protons (ou hydroxydes) introduits dans ce même milieu (pH de la solution de sel de fond seule) sont présentées sur les Figures 21, 23 et 25.

Aux pH extrêmes, la différence entre les protons (ou hydroxydes) libres et les protons (ou hydroxydes) introduits doit en principe atteindre un maximum. En raison d'une faible réactivité de la surface et de la dissolution des substrats, la saturation de la surface par les protons (ou les hydroxydes) est assez délicate à déterminer. La concentration en sites de surface et la densité de sites de surface correspondante ont cependant été estimées graphiquement et sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau n°9. Densité de sites à la surface des différents solides

	Concentration en sites (suspensions à 8 g.L ⁻¹) (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	Densité de sites (sites.nm ⁻²)
Pyrite Alfa	1,8 ± 0,4	17 ± 3
Pyrite Pérou	1,5 ± 0,3	10 ± 2
Chalcopyrite	1,9 ± 0,4	21 ± 4

La concentration en sites de surface a été déterminée dans l'hypothèse d'un comportement amphotère des sites de surface. La densité de sites supérieure ou égale à 10 est certainement surélevée en raison de la dissolution des sulfures métalliques étudiés en suspension aqueuse. Ces valeurs sont destinées à être introduites dans les codes de calculs comme paramètres non

ajustables. Dans notre cas, elles seront utilisées comme paramètre de départ afin de limiter le degré de liberté du système puis ajustées.

III.3.g. Etudes électrocinétiques

III.3.g.1. Intérêt de la technique

Les mesures de mobilité électrophorétique permettent de délimiter le domaine de pH pour lequel la charge de surface est positive et ainsi potentiellement réactive vis-à-vis des anions étudiés. Elles permettent également de vérifier l'indifférence de nos électrolytes et de contrôler le déplacement d'inversion de charge de surface par sorption spécifique d'ions.

Les études menées en milieu perchlorate de sodium vont nous permettre de déterminer un point isoélectrique pouvant être assimilé au point de charge nulle défini précédemment. La détermination de cette grandeur n'étant pas techniquement possible par méthode potentiométrique, les mesures électrocinétiques sont une bonne alternative à la détermination des propriétés de surface de nos sulfures. Elles nous permettent en outre de limiter les degrés de liberté du système lors de la modélisation des courbes obtenues par potentiométrie.

III.3.g.2. Conditions expérimentales

Les mesures de mobilité électrophorétiques ont été effectuées sur des suspensions de 0,5 g.L⁻¹ agitées pendant 4 heures. Le pH des suspensions a été ajusté par ajout d'acide ou de base environ 20 minutes avant la mesure. Les étapes de préparation et d'introduction de la suspension dans la cellule de mesure sont effectuées sous atmosphère inerte. Par ailleurs, les

capillaires d'entrée et de sortie de la cellule sont fermés par un bouchon en téflon hermétique durant toute la durée de l'analyse.

Nous avons choisi de travailler avec des suspensions diluées, les mesures de mobilité électrophorétique de suspensions de 8 g.L^{-1} (concentration en solide utilisée pour les études potentiométriques et de sorption) n'étant pas possibles en raison de l'opacité du milieu d'étude.

Nous avons également choisi de travailler avec des temps d'agitation réduits en raison de la dissolution partielle du solide en suspension.

Certains auteurs centrifugent leur suspension et ne mesurent que la mobilité du surnageant, donc des particules de plus petit diamètre. D'autres travaillent avec des suspensions de particules de granulométrie plus faible afin d'éviter toute sédimentation. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec des particules de même granulométrie que celles utilisées pour les autres études et de nous affranchir de la sédimentation en mesurant la mobilité électrophorétique au niveau du plan stationnaire supérieur.

III.3.g.3. Résultats expérimentaux

Des mesures préliminaires de mobilité électrophorétique ont montré que la charge de surface des particules de pyrite Alfa était négative sur tout le domaine de pH étudié (pH 2 - pH 7).

Les mesures électrocinétiques ont donc été effectuées de manière approfondie dans un domaine de pH restreint (entre pH 1,6 et pH 3,5). L'intensité du champ électrique appliqué au cours des mesures de mobilités électrophorétiques varie comme la racine carrée de la conductivité afin de s'affranchir des variations de viscosité et de force ionique du milieu aqueux.

Dans nos conditions expérimentales, les particules de sulfures métalliques sont très grandes par rapport à la distance de Debye-Hückel. Les valeurs de mobilité électrophorétique ont donc été converties en potentiel zêta au moyen de l'équation de Smoluchowski.

Les potentiels zêta expérimentaux sont représentés en fonction du pH sur les Figures 26-28 et les points isoélectriques des différents substrats déterminés par extrapolation sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau n°10. Points isoélectriques des différents solides

	pyrite Alfa/ NaClO_4	pyrite Alfa/ NaCl	pyrite Pérou/ NaClO_4	Chalcopyrite/ NaClO_4
p.i.e	$1,93 \pm 0,10$	$1,87 \pm 0,09$	$1,81 \pm 0,09$	$1,86 \pm 0,09$

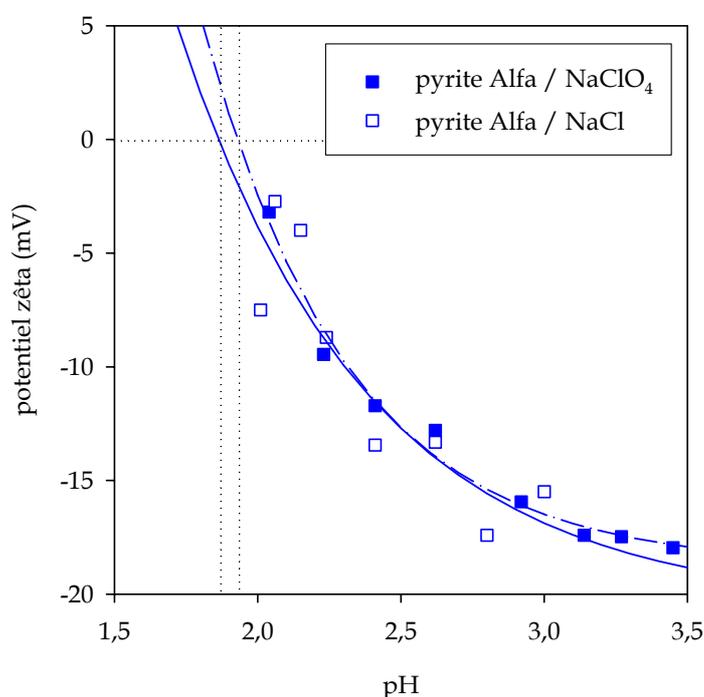


Figure n°26. Potentiels zêta expérimentaux en fonction du pH de la pyrite synthétique (suspensions de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, milieu $\text{NaClO}_4 \text{ } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

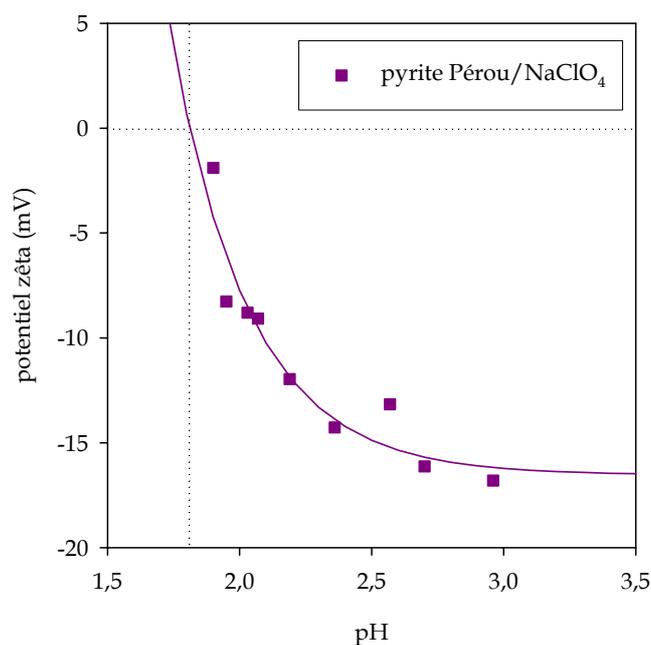


Figure n°27. Potentiels zéta expérimentaux en fonction du pH de la pyrite naturelle (suspensions de 0,5 g L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹)

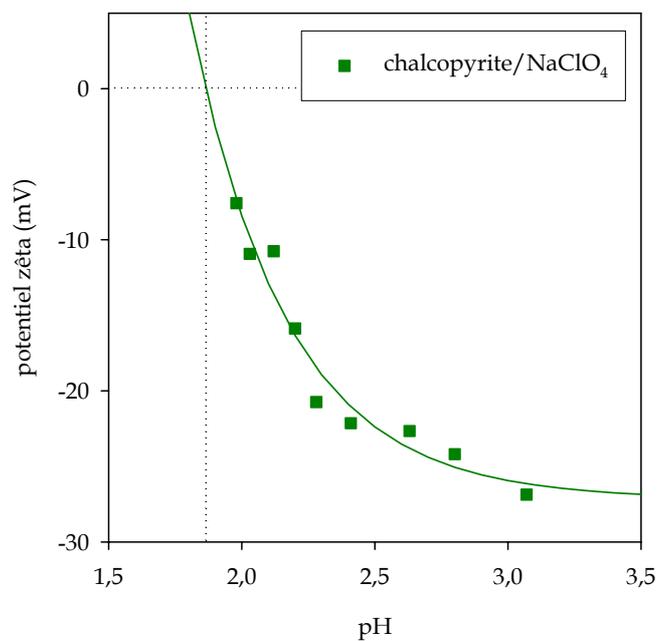


Figure n°28. Potentiels zéta expérimentaux en fonction du pH de la chalcopyrite naturelle (suspensions de 0,5 g L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹)

Les travaux de Bebie et al. (1998) et de Fornasiero et al. (1992) ont montré que le point isoélectrique des sulfures métalliques était très bas (pH_{pie} compris entre 0,6 et 3,3). Ils ont également montré que la valeur du point isoélectrique était affectée par l'oxydation du milieu et tendait vers des valeurs comparables à celles obtenues pour des oxydes métalliques ($\text{pH}_{\text{pie}} \sim 7-9$ pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer) lorsque la surface d'un sulfure métallique était oxydée.

Les valeurs de points isoélectriques déterminées dans cette étude sont caractéristiques de particules de sulfures métalliques non oxydées. En accord avec les résultats de Bebie et al. (1998), elles ne sont pas significativement différentes entre les pyrites synthétique et naturelle et entre la chalcopyrite et la pyrite. En outre, la nature du sel de fond n'a pas affecté significativement la valeur du point isoélectrique de la pyrite Alfa, indiquant que les ions chlorure et perchlorate ne se sorbent pas spécifiquement à la surface de la pyrite.

Chapitre IV

Etudes Expérimentales de Sorption

IV. Etudes expérimentales de sorption

Les études d'impact menées conjointement par EDF et l'ANDRA ont montré que l'iode et le sélénium présentaient une radiotoxicité importante et avaient peu d'affinité pour les phases minérales majoritaires présentes dans les barrières ouvragée et géologique du site de Bure. L'objectif principal de nos travaux consiste donc à déterminer les propriétés de rétention de trois solides (pyrites synthétique et naturelle, chalcopyrite) vis-à-vis de différentes espèces anioniques d'iode ou de sélénium pouvant être dissoutes par lixiviation des colis de déchets stockés en milieu géologique profond. Le présent chapitre résume les résultats expérimentaux de sorption sans insister sur la caractérisation des espèces sorbées ou sur la modélisation qui feront l'objet des chapitres suivants.

IV.1. Sorption de l'iode sur la pyrite

IV.1.a. Spéciation de l'iode en milieu aqueux

La spéciation de l'iode est contrôlée dans les milieux aqueux terrestres et marins par le pH, le potentiel rédox et surtout l'activité microbienne qui serait à l'origine de la transformation des iodures en composés organoiodés (Whitehead, 1978 ; Sheppard, 1989 ; Sheppard, 1992). En milieu géologique profond, les processus microbiens pourraient ne pas avoir la même importance qu'en surface. Dans nos travaux, nous ne tiendrons pas compte de ces processus négligés par de nombreux auteurs. En absence d'activité microbienne, ce sont les formes inorganiques de l'iode (iodures et iodates) qui prédominent dans les milieux aqueux, l'iode inorganique naturel étant rarement sous forme d'iode élémentaire. Ces formes anioniques sont très sensibles aux changements de degré d'oxydation (Figure 29). Les iodures sont généralement présents dans les eaux souterraines naturelles exemptes d'oxygène alors qu'un mélange iodures/iodates est présent dans les milieux faiblement oxydants comme les eaux

douces (Garnier-Laplace, 1997). Les iodates, pour leur part, se forment dans les milieux très oxydés et alcalins ou en interaction avec des produits de radiolyse.

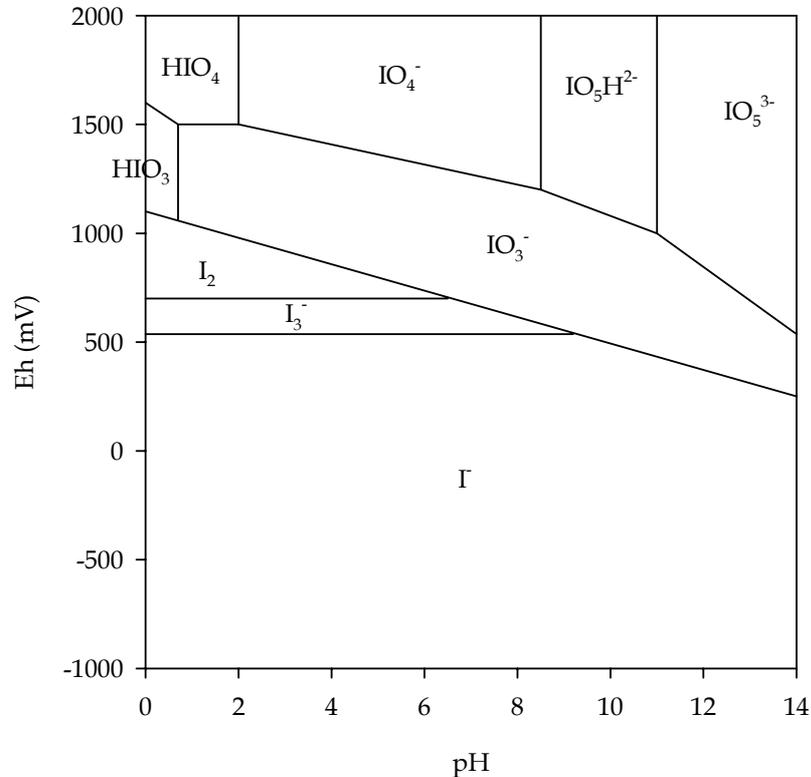


Figure n°29. Diagramme potentiel - pH de l'iode en milieu aqueux

Il est à noter que des complexes iodés se forment avec la matière organique, des (oxy)hydroxydes de fer ou de manganèse sont également présents sous forme colloïdale dans les eaux naturelles. Par ailleurs, l'iode est rarement présent majoritairement dans une phase minérale mais peut se substituer dans des réseaux cristallins.

La spéciation de l'iode joue un rôle prépondérant dans les études de sorption car les espèces oxydées de l'iode (iodates, periodates) sont beaucoup plus réactives que les iodures vis-à-vis des surfaces minérales (Couture, 1983 ; Ticknor, 1990 ; Fuhrmann, 1998). Cette différence de

comportement, bien que mal élucidée, est reportée par plusieurs auteurs et implique de prendre les précautions nécessaires pour maintenir l'iode sous forme réduite durant la présente étude.

La spéciation de l'iode au degré d'oxydation (-I) dans un domaine de pH compris entre 2 et 12 a été calculée par JCHESS2.0 et montre que les iodures n'interagissent pas avec les autres espèces en solution et ont une concentration constante sur l'ensemble du domaine de pH étudié.

IV.1.b. Etude bibliographique

Le cycle de l'iode consiste principalement en des transferts entre l'hydrosphère et l'atmosphère. De nombreuses études ont montré que l'iode s'accumulait dans les sols riches en matières organiques et dans certains sédiments et qu'une fraction pouvait s'associer aux oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse ou encore d'aluminium. La sorption des iodures dans les milieux naturels est alors attribuée à la présence de charges positives de surface (Whitehead, 1973 ; Whitehead , 1974 ; Sheppard, 1995). Alors que certains auteurs indiquent que l'iode est attiré près des surfaces par interactions électrostatiques faibles et retenu physiquement dans les micropores et cavités structurales de la matière organique (Sheppard, 1992), d'autres auteurs montrent que l'iode est lié de manière covalente à la matière organique (Mercier, 2000). Ces études, souvent anciennes, restent généralement assez floues sur la spéciation de l'iode et la composition exacte des substrats étudiés.

Des études plus précises indiquent globalement que la sorption des iodures est généralement très limitée. Cette espèce n'a pas d'affinité avec la plupart des roches silicatées, des sédiments ou des roches granitiques (Strickert, 1980 ; Kaplan, 2000 ; Ticknor, 1996 ; Muramatsu, 1990 ; Sazarashi, 1996 ; Couture, 1983 ; Rançon, 1988). En effet, la plupart des

phases minérales des sols et sédiments ayant une capacité d'échange anionique faible (Garnier-Laplace, 1997) et ayant des surfaces chargées négativement dans les conditions naturelles (pH des eaux souterraines généralement supérieur au point isoélectrique des phases minérales), elles ne peuvent retenir efficacement les iodures.

Pourtant, d'autres études montrent que les iodures réagissent avec certains minéraux, certains sols et sédiments. Un rapport publié dans P51-Bericht (Fang, 1988), préconise une sélection de phases minérales (pyrite FeS_2 , chalcopryrite CuFeS_2 , cuivre $\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{O})/\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, plomb $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{PbO}$, charbon C) susceptibles de retarder la migration de l'iode dans les conditions de stockage en milieu géologique profond.

De nombreuses études ont suivi les conclusions de ce rapport :

- Certains auteurs ont introduit de la pyrite dans des matrices cimentaires et n'ont pas observé d'impact significatif sur la rétention et la diffusion des iodures (Holland, 1992 ; Torstenfeld, 1988).
- D'autres auteurs ont directement étudié la sorption d'iodures par la pyrite et ont observé des comportements très différents. Ainsi, Strickert et al. (1980) indiquent que la pyrite est l'un des matériaux les plus réactifs vis-à-vis des iodures. Ces auteurs ont suggéré que la présence de fer favorisait la sorption et que les processus impliqués dans la rétention des iodures seraient la coprécipitation, l'incorporation dans les réseaux cristallins. Huie et al. (1988) ont également étudié plusieurs sulfures métalliques susceptibles de ralentir la migration de l'iode en milieu géologique profond et ont montré que l'iode était quantitativement peu sorbé par la pyrite comparativement à d'autres sulfures métalliques. Fuhrmann et al. (1998) ont montré que dans le système pyrite - iodates, les iodates étaient réduits en iode élémentaire à la fois sur le solide et en solution, alors que dans le système pyrite - iodures, il n'y avait pas de sorption d'iode et pas de modification de spéciation dans la solution.

Les cinétiques de sorption mentionnées dans la littérature pour les composés iodés sont très variables selon la spéciation, le substrat mais également les auteurs. Des cinétiques très lentes liées à des processus de diffusion, d'oxydoréduction ou encore de rétentions physiques (piégeage dans des structures organiques) (Aloysius, 1995, Sheppard, 1992) sont communément observées avec les espèces oxydées de l'iode alors que des cinétiques très rapides sont mentionnées en présence d'iodures et de surfaces minérales, et interprétées comme une précipitation de surface d'iodures métalliques insolubles.

IV.1.c. Isothermes de sorption en fonction du pH

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L⁻¹ en milieu perchlorate de sodium NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹. La concentration initiale en iodures est de 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et le temps de contact est de 24 heures. Des séries de batchs ont été réalisées avec le pH pour seul paramètre variable. Des séries de référence sans solide et/ou sans ajout d'iodures ont également été réalisées dans le même domaine de pH.

Dans un domaine de pH compris entre 3,0 et 10,5 et dans les conditions expérimentales décrites précédemment, aucune sorption significative d'iodures n'est observée à la surface des différents substrats, sachant que l'erreur sur les mesures est supérieure à 4 % (Figures 30 et 31).

Des études comparables, non présentées dans cette étude, ont également été menées avec la goethite BASF. Comme pour les sulfures métalliques, aucune sorption significative n'a été observée avec cet oxyhydroxyde de fer.

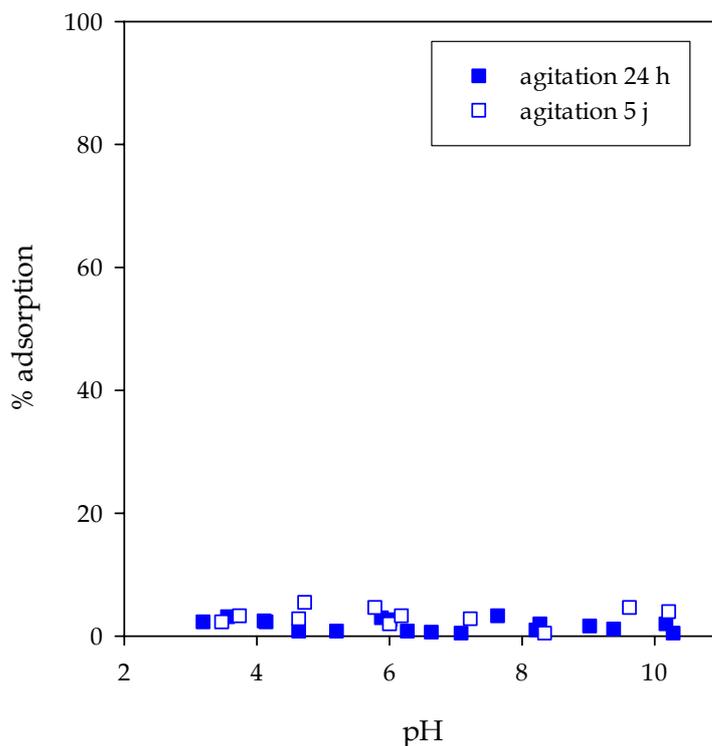


Figure n°30. Sorption d'iodures à la surface de la pyrite Alfa en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)

Les études bibliographiques montrent que les processus de sorption d'iodures à la surface de composés inorganiques ont une cinétique rapide (précipitation de surface). Compte tenu de leur faible surface spécifique, les sulfures métalliques ont une porosité très faible et les processus de diffusion sont de ce fait peu probables. Nous avons cependant effectué une étude avec des temps de contact de 5 jours. Les résultats (Figures 30 et 31) sont comparables à ceux observés après 24 heures d'agitation. Des études ont également été effectuées avec une concentration initiale en iodures variant de 4.10⁻⁶ mol.L⁻¹ à 4.10⁻⁴ mol.L⁻¹. Aucune sorption significative d'iodures n'a été observée.

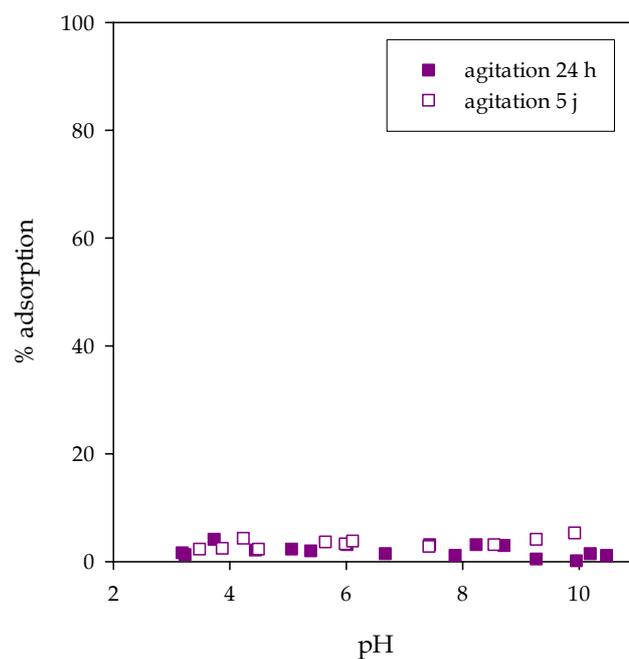


Figure n°31. Sorption d'iodures à la surface de la pyrite du Pérou en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)

Des études ont également été menées en absence de sel de fond et, de nouveau, aucune sorption significative n'a été observée. Le Tableau 11 présente une synthèse des essais effectués.

Tableau n°11. Tableau récapitulant les paramètres variables des études de sorption d'iodures

nature du solide	pyrite Alfa, pyrite Pérou, goethite BASF
domaine de pH	3,0 - 10,5
sel de fond	NaCl 0.05 mol.L ⁻¹ , NaClO ₄ 0.05 mol.L ⁻¹ , sans sel de fond
temps d'agitation	24 heures, 5 jours
concentration initiale	4 . 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , 4 . 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , 4 . 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

Dans tous les cas étudiés, la sorption d'iodures s'est révélée non significative. Ces résultats sont en accord avec certaines études indiquant une absence d'impact de la pyrite sur la mobilité des iodures (Holland, 1992 ; Torstenfeld, 1988 ; Fuhrmann, 1998).

D'autres auteurs ont cependant mentionné une sorption significative d'iodures par le même substrat (Huie, 1998 ; Strickert, 1980). Ces études ont été menées avec des phases minérales naturelles dont la pureté n'est pas décrite et si Strickert et al. (1980) ont mentionné la nécessité de travailler en conditions anoxiques strictes, Huie et al. (1988) n'ont pas mentionné de précautions prises vis-à-vis de l'oxydation du système. Les deux paramètres (pureté du substrat et conditions anoxiques) n'ont pas été correctement pris en compte par ces auteurs, ce qui explique vraisemblablement les interprétations divergentes.

La labilité des iodures est associée à la charge négative des surfaces minérales présentes dans les sols. Les sulfures métalliques ont un point isoélectrique très bas ($\text{pH}_{\text{pie}} < 2$) et donc une charge de surface négative dans un très large domaine de pH. En conséquence, la pyrite présente très peu d'affinité pour les iodures. Elle pourrait, cependant, sorber des espèces cationiques en milieu acide et, si celles-ci ont une valence suffisamment élevée, voir sa charge de surface globalement inversée. La lixiviation des colis de déchets par les eaux souterraines dans un stockage en milieu géologique profond entraînant la dissolution de nombreux cations, nous avons choisi d'étudier l'effet de la sorption éventuelle de cations sur la rétention de l'iode. Le strontium et l'euprotium, de valence respective (II) et (III), ont été sélectionnés à cette fin.

IV.2. Sorption du strontium à la surface de la pyrite

IV.2.a. Spéciation du strontium en milieu aqueux

Le strontium en milieu aqueux se présente au degré d'oxydation (II), principalement sous forme d'ions Sr^{2+} . Des simulations à l'aide du code de calcul géochimique JCHESS2.0 ont été effectuées afin de déterminer les espèces de strontium présentes dans le milieu aqueux dans nos conditions expérimentales. En milieu perchlorate de sodium, seuls les ions Sr^{2+} ont une concentration significative dans le domaine de pH 2-11. Pour des pH supérieurs à 11, l'espèce $\text{Sr}(\text{OH})^+$ coexiste avec les ions Sr^{2+} . En milieu chlorure de sodium, les espèces Sr^{2+} et SrCl^+ coexistent (rapport 95 : 5) dans le domaine de pH 2-11. Pour des pH supérieurs à 11, l'espèce $\text{Sr}(\text{OH})^+$ coexiste avec les ions Sr^{2+} , l'espèce SrCl^+ ayant une concentration négligeable dans ces conditions.

IV.2.b. Etude bibliographique

Le strontium ^{90}Sr contribue à la radiotoxicité des déchets de classe C susceptibles d'être enfouis en milieu géologique profond. La littérature peu abondante sur la sorption du strontium par des oxydes métalliques fait état de temps de sorption très courts (moins de 3 heures) (Masset, 2000, Catalette, 2004). Aucun article, à notre connaissance, ne mentionne l'étude de la rétention de strontium par un sulfure métallique.

IV.2.c. Isotherme de sorption en fonction du pH

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration initiale en strontium est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et le temps de contact est de 24 heures. Les séries d'échantillons ont été

réalisées avec le pH pour seul paramètre variable. Des séries de référence sans solide ont également été réalisées dans le même domaine de pH.

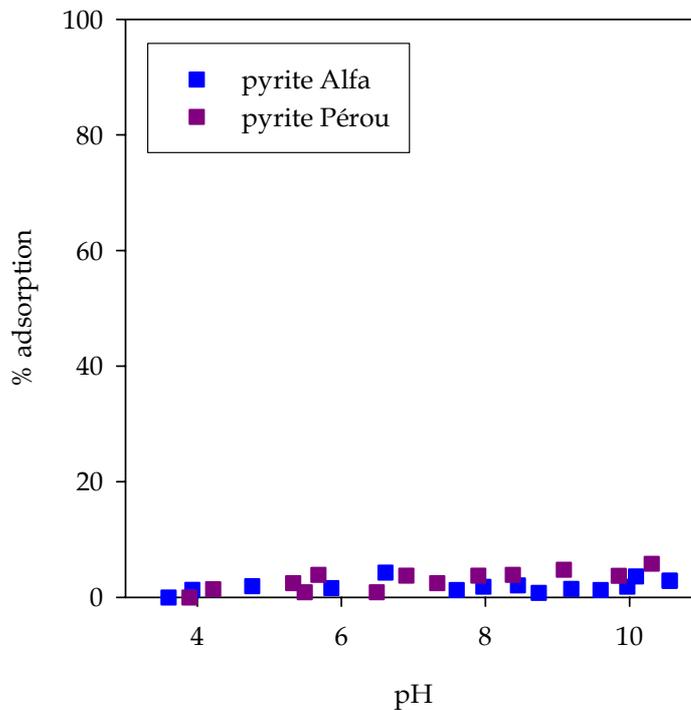


Figure n°32. Sorption de strontium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en strontium 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

La Figure n°32 représente le pourcentage de strontium fixé en fonction du pH à la surface de la pyrite Alfa ou de la pyrite du Pérou. Les pyrites naturelle et synthétique ont toutes deux montré une absence d'affinité vis-à-vis du strontium.

En raison de l'absence d'affinité entre la surface de la pyrite et le strontium et entre la surface de la pyrite et l'iode, aucune étude mettant en jeu la pyrite, le strontium et l'iode n'a été menée.

IV.3. Sorption de l'europlum à la surface de la pyrite

IV.3.a. Spéciation de l'europlum en milieu aqueux

L'europlum en milieu aqueux et en conditions réductrices se présente au degré d'oxydation (III), principalement sous forme d'ions Eu^{3+} . Des simulations à l'aide du code de calcul géochimique JCHESS2.0 ont été effectuées afin de déterminer les espèces d'europlum présentes dans le milieu aqueux dans nos conditions expérimentales. L'europlum (III) se trouve sous forme Eu^{3+} en milieu acide, les autres espèces ayant une concentration négligeable. Lorsque le pH augmente, un dimère $\text{Eu}_2(\text{OH})_2^{4+}$ se forme et coexiste avec les ions Eu^{3+} puis l'europlum précipite sous forme $\text{Eu}(\text{OH})_3$ vers pH 7.

IV.3.b. Etude bibliographique

L'europlum représente une toxicité limitée dans les déchets de classe C mais est largement étudié en tant qu'analogue trivalent des actinides. La sorption d'europlum par les oxydes métalliques a été largement étudiée dans la littérature (Drot, 1998 ; Catalette, 2004 ; Bradbury, 2002 ; Benes, 2002). L'europlum est très bien retenu par de nombreux oxydes métalliques et les cinétiques de sorption sont généralement très rapides (quelques minutes à 10 heures). Aucun article, à notre connaissance, ne mentionne l'étude de la rétention d'europlum par un sulfure métallique.

IV.3.c. Isothermes de sorption en fonction du pH

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration initiale en europlum est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et le temps de contact est de 24 heures. Les séries d'échantillons ont été

réalisées avec le pH pour seul paramètre variable. Des séries de référence sans solide ont également été réalisées dans le même domaine de pH.

La Figure n°33 représente le pourcentage d'europium fixé en fonction du pH pour des surfaces de pyrite Alfa et de pyrite du Pérou ainsi que le pourcentage d'europium précipité sous forme d'hydroxyde d'europium $\text{Eu}(\text{OH})_3$ en absence de solide.

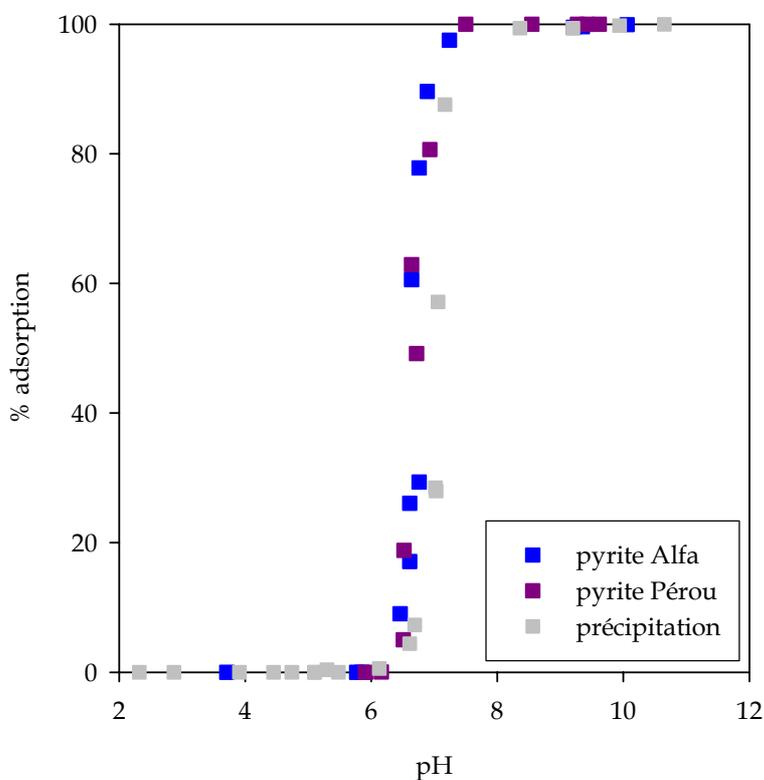


Figure n°33. Sorption d'europium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de pyrite de 8 g.L^{-1} , milieu NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration initiale en europium $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, temps d'agitation : 24 heures)

Comme dans le cas du strontium, les pyrites naturelle et synthétique ont un comportement comparable. Le front de sorption est très proche en allure et en pH du front de précipitation.

Le front de sorption étant cependant légèrement décalé vers les pH acides par rapport au front de précipitation, il semble que l'euporium soit adsorbé à la surface du substrat.

La surface de la pyrite ayant une faible affinité pour l'euporium, nous choisissons de mener des études de sorption d'iodures en présence d'euporium.

IV.4. Sorption de l'iode en présence d'euporium

Des études de sorption d'euporium menées avec des (oxy)hydroxydes de fer (Kanungo, 1994 ; Naveau, 2005) en milieu chlorure de sodium supposent la formation de composés ternaires $=X-OEuCl^+$ à la surface du solide. Trois mécanismes expliquent la formation de ce type de complexes de surface ternaires :

- Soit un complexe se forme en milieu aqueux (typiquement $EuCl^{2+}$) et s'adsorbe ensuite à la surface du substrat,
- Soit les ions euporium s'adsorbent à la surface du solide puis les ions chlorure complexent l'espèce de surface ainsi formée,
- Soit les ions chlorure s'adsorbent spécifiquement à la surface du solide et favorisent ainsi l'adsorption de l'euporium.

En supposant que les iodures ont un comportement proche des chlorures, nous avons choisi d'étudier la sorption des iodures de deux manières :

- Une sorption préalable d'euporium à la surface de la pyrite Alfa puis une introduction des iodures dans le milieu,
- Une introduction simultanée des ions euporium et des iodures.

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L⁻¹ en milieu perchlorate de sodium NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹. Les concentrations initiales en europium et en iode sont respectivement de 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹. Le temps de contact est de 24 heures.

Les fronts de sorption de l'europium à la surface de la pyrite Alfa en absence et en présence d'iodures sont comparables. La totalité de l'iode introduit dans le milieu aqueux (à l'erreur de dosage près) est présente dans le filtrat.

Les premières études menées avec les iodures seuls excluaient une sorption préalable des iodures à la surface de la pyrite. Malgré l'existence de valeurs de constantes de complexation de l'europium par les chlorures ou les fluorures, aucune donnée de la littérature relative à la complexation de l'europium par les iodures n'existe à notre connaissance. Nous avons réalisé des mesures par spectroscopie UV-visible d'iodures seuls et d'un mélange 1 : 1 d'ions europium et d'iodures. Les deux spectres étant parfaitement superposables, aucune complexation n'est observée par cette méthode rapide. Les hypothèses selon lesquelles les iodures se sorberaient à la surface de la pyrite par l'intermédiaire d'un complexe europium-iodure formé en milieu aqueux ou à la surface de la pyrite sont de ce fait écartées.

Les iodures n'ont pas d'affinité avec la surface de la pyrite. Les ions strontium n'ont pas d'affinité pour la surface de la pyrite et les ions europium ont, à première vue, une faible affinité pour la surface de la pyrite et aucune affinité pour les iodures. Par conséquent, l'introduction d'ions strontium et europium dans le système d'étude ne favorise pas la rétention d'iodures par la pyrite.

La faible affinité des iodures vis-à-vis de nombreuses surfaces minérales est largement évoquée dans la littérature. Les sulfures métalliques sont régulièrement mis en avant en tant que substrats susceptibles de sorber les iodures, surtout s'ils contiennent des cations

métalliques formant des composés insolubles avec les iodures. La présence de cuivre, de plomb ou encore de mercure dans les sulfures métalliques simples ou mixtes favoriserait ainsi la sorption d'iodures (Allard, 1979 ; Sazarashi, 1996 ; Strickert, 1980).

Nous avons donc choisi d'étudier la sorption d'iodures par la chalcoppyrite, sulfure mixte de fer et de cuivre, et d'étudier la sorption du cuivre à la surface de la pyrite en vue de fixer des iodures à la surface de la pyrite par l'intermédiaire du cuivre.

IV.5. Sorption de l'iode à la surface de la chalcoppyrite

IV.5.a. Etude bibliographique

Alors que Torstenfeld et al. (1988) ont montré que l'introduction de chalcoppyrite dans une matrice cimentaire n'avait aucun impact sur la mobilité des iodures, plusieurs auteurs ayant effectué directement des études avec un substrat pur s'accordent sur le fait que la chalcoppyrite a une affinité non négligeable pour les iodures (Huie, 1988 ; Strickert, 1980 ; Rancon, 1988 ; Allard, 1979 ; Sazarashi, 1996). La plupart de ces études ont été menées avec des traceurs d'iode ^{131}I ou ^{125}I en conditions oxydantes et suggèrent la formation de composés d'iodures insolubles. Nous avons choisi d'étudier la sorption d'iodures en conditions anoxiques dans un domaine de concentration beaucoup plus élevé que le domaine radiochimique.

IV.5.b. Isothermes de sorption en fonction du pH

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L⁻¹ en milieu perchlorate de sodium NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹. La concentration initiale en iodures est de 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et le temps de contact est de 24 heures. Des séries de batchs ont été réalisées

avec le pH pour seul paramètre variable. Des séries de référence sans solide et/ou sans ajout d'iodures ont également été réalisées dans le même domaine de pH. Compte tenu de l'erreur sur les mesures (de l'ordre de 4 %), aucune sorption significative n'est observée à la surface de la chalcopirite dans le domaine de pH étudié et dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus (Figure 34).

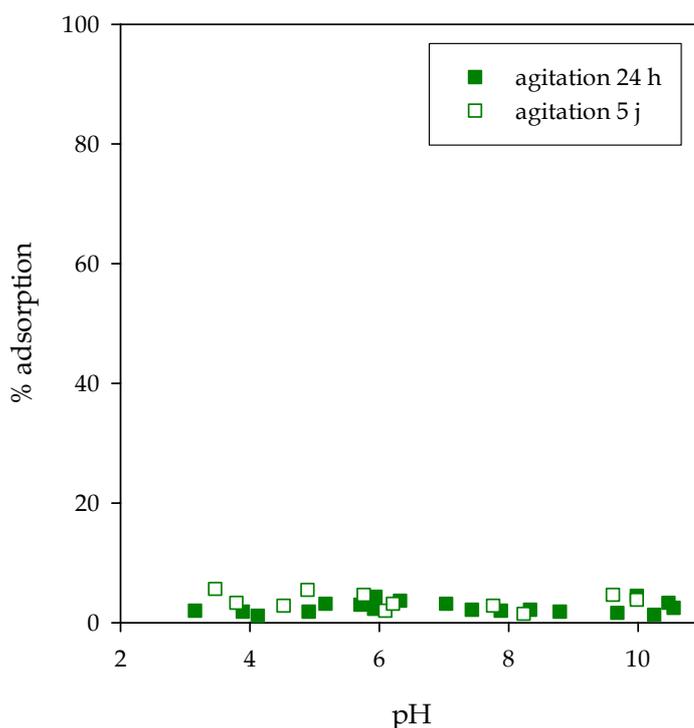


Figure n°34. Sorption d'iodures à la surface de la chalcopirite en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)

Comme pour les études menées avec les pyrites naturelle et synthétique, plusieurs paramètres (concentration initiale en ions (4.10⁻⁶ - 4.10⁻⁴ mol.L⁻¹), temps de contact (entre 24 h et 5 jours), sel de fond (NaCl, NaClO₄, aucun)) ont été modifiés et aucune sorption significative n'a été observée.

Ce résultat n'est pas en accord avec la plupart des études publiées dans la littérature. Alors que différents auteurs se contredisaient quant à une affinité des iodures pour la pyrite, la plupart des auteurs ont mentionné un impact de la chalcoppyrite sur la migration des iodures. Le domaine de concentration en ion étudié, qui joue un rôle important dans les processus, ainsi que les conditions anoxiques strictes pourraient être une explication. En effet, si, à l'échelle radiochimique, les iodures ne s'oxydent pas lors des manipulations, la chalcoppyrite est, quant à elle, très sensible à la présence d'oxygène. Les études menées avec de la pyrite ou de la chalcoppyrite oxydée montrent une modification importante de la morphologie et de la réactivité de surface (Todd, 2003 ; Eggleston, 1996).

Cette étude de la sorption des iodures par la chalcoppyrite a été complétée avec celle de la sorption d'iodures à la surface d'une pyrite ayant préalablement sorbé du cuivre.

IV.6. Sorption du cuivre à la surface de la pyrite

IV.6.a. Spéciation du cuivre en milieu aqueux

Le cuivre est présent dans les sols sous des formes très variées. Il entre dans la composition de nombreuses phases minérales, il peut également être sorbé sur des phases inorganiques ou de la matière organique. Il est également présent dans les eaux souterraines (Selim, 1999).

Le cation inorganique Cu^+ n'existe pratiquement pas en solution, le degré d'oxydation (I) n'existant qu'à l'état de complexes ou de composés peu solubles. Le cuivre inorganique dissous se trouve sous forme d'ion Cu^{2+} bleu pâle. Il précipite en milieu alcalin sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et se redissout un peu en milieu très alcalin pour former CuO_2^{2-} . Il forme aisément des complexes avec de nombreux anions présents dans les eaux souterraines comme les chlorures ou les sulfates.

Nous avons choisi d'étudier la rétention de l'ion Cu^{2+} à la surface de la pyrite. Une simulation de la spéciation du cuivre dans nos conditions expérimentales a été effectuée avec le code de calcul JCHESS2.0 et montre que le cuivre au degré d'oxydation (II) se trouve en milieu acide sous forme Cu^{2+} majoritairement, les espèces CuCl^+ et $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ayant une concentration négligeable. Lorsque le pH augmente, la concentration en espèces $\text{Cu}(\text{OH})^+$ augmente légèrement. Vers pH 6, le cuivre précipite sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ne se redissout qu'en milieu très basique (pH > 12).

La spéciation du cuivre a également été calculée par le code JCHESS2.0 en fonction du pH en présence de pyrite. Les espèces dissoutes de la pyrite sont alors impliquées dans la précipitation du cuivre sous forme de covellite, chalcocite, bornite et chalcopyrite selon le domaine de pH considéré.

IV.6.b. Etude bibliographique

Peu d'articles de la littérature décrivent à notre connaissance la sorption de cuivre par un sulfure métallique et par la pyrite plus particulièrement. Seuls Weisener et Gerson (2000) ont montré une réduction du cuivre divalent en cuivre monovalent par interaction avec la surface de la pyrite.

IV.6.c. Isothermes de sorption en fonction du pH

Les études de sorption en fonction du pH ont été menées avec des suspensions de 8 g.L⁻¹ en milieu perchlorate de sodium NaClO_4 0,05 mol.L⁻¹. Le temps de contact est de 24 heures. Les premières études menées avec une concentration initiale en cuivre de 5.10^{-5} mol.L⁻¹ ayant montré une sorption de la totalité du cuivre sur l'ensemble du domaine de pH étudié, une concentration initiale en cuivre de 2.10^{-4} mol.L⁻¹ a ensuite été utilisée. Comme pour les autres

ions étudiés, des séries de référence sans solide ont été réalisées dans le même domaine de pH.

La Figure 35 représente le pourcentage de cuivre fixé à la surface de la pyrite Alfa et de la pyrite du Pérou en fonction du pH ainsi que le pourcentage de cuivre précipité sous forme d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en absence de substrat.

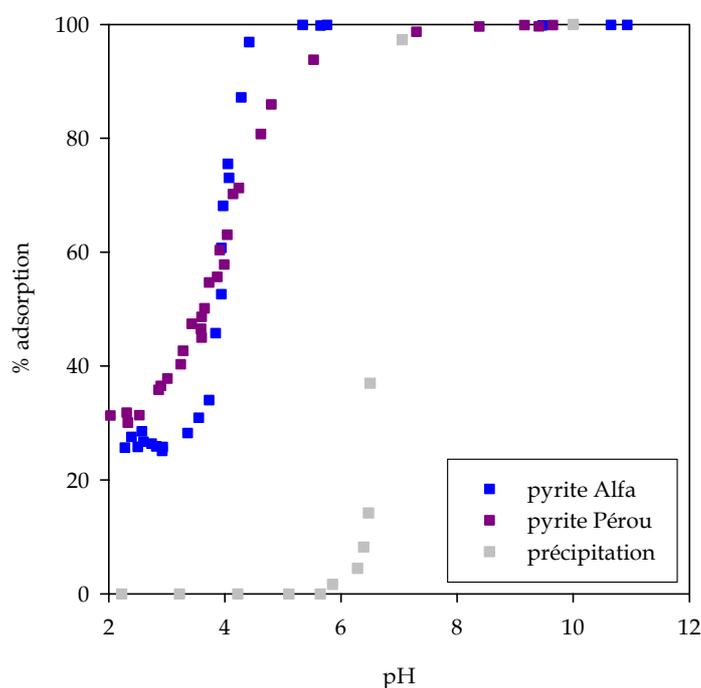


Figure n°35. Sorption du cuivre à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de 8 g.L^{-1} , milieu NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration initiale en cuivre $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, temps d'agitation : 24 heures)

Dans cette étude, les pyrites synthétique et naturelle n'ont pas un comportement rigoureusement comparable. Le front de sorption de la pyrite synthétique est quasi-parallèle à celui du front de précipitation alors que le front de sorption de la pyrite naturelle s'étend sur plusieurs unités pH. Nous supposons que les mécanismes mis en jeu à la surface des deux substrats sont différents. Les allures des fronts de sorption sont par ailleurs

relativement atypiques pour les deux pyrites, un plateau de sorption étant présent en milieu très acide.

IV.6.d. Isothermes en fonction de la concentration en ions

Ces isothermes réalisées avec une concentration initiale variable ont pour but d'estimer la densité de sites de sorption pour le cuivre. Nous avons choisi de travailler à un pH bas afin d'éviter toute précipitation d'hydroxyde de cuivre. Les isothermes ont été effectuées avec des suspensions de pyrite de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3,0. Le temps de contact est de 24 heures et la concentration initiale en cuivre varie de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à $8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La Figure 36 représente le nombre de moles de cuivre sorbées par g de substrat en fonction de la concentration de cuivre en solution à l'équilibre.

Les points expérimentaux décrivent une isotherme avec l'apparition d'un plateau (asymptote). L'ajustement mathématique des points expérimentaux a permis de déterminer empiriquement une densité maximale de sites de sorption à la surface de la pyrite pour le cuivre à pH 3 :

- pyrite Alfa $10,3 \pm 1,3 \text{ sites}_{\text{Cu}}.\text{nm}^{-2}$ (potentiométrie : $17 \pm 3 \text{ sites}.\text{nm}^{-2}$)
- pyrite Pérou $5,6 \pm 1,4 \text{ sites}_{\text{Cu}}.\text{nm}^{-2}$ (potentiométrie : $10 \pm 2 \text{ sites}.\text{nm}^{-2}$)

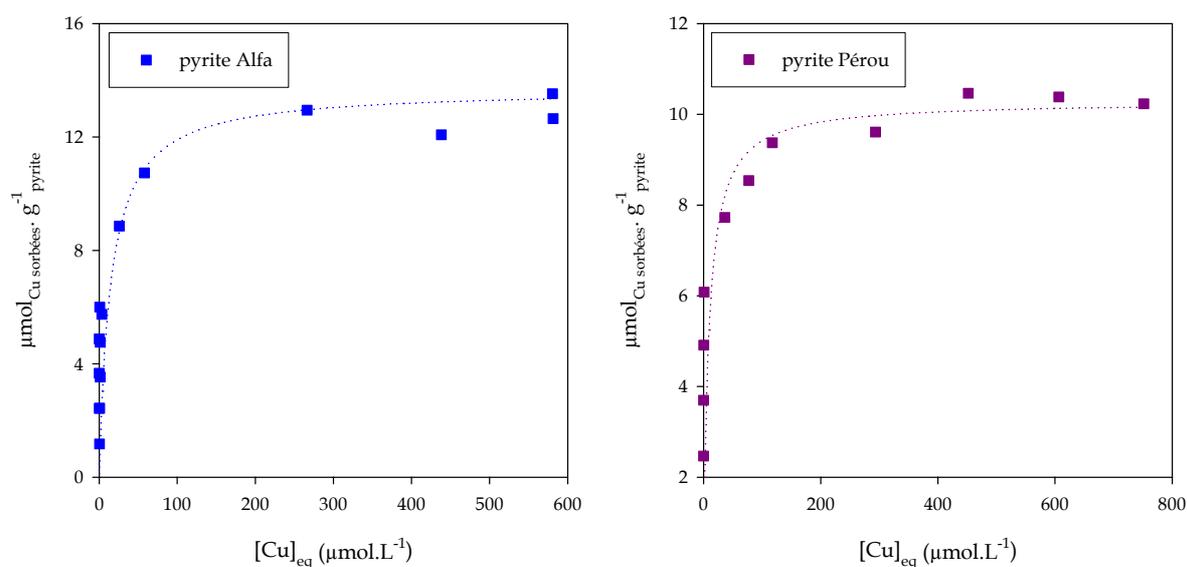


Figure n°36. Sorption de cuivre à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction de la concentration en cuivre à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

Les densités de sites obtenues par cette méthode pour les pyrites synthétique et naturelle sont plus faibles que celles déterminées par potentiométrie. Cette différence s'explique par des contraintes stériques à saturation liées à la taille des ions du cuivre. D'autre part, ces densités peuvent difficilement être comparées aux densités déterminées par potentiométrie, celles-ci étant surestimées en raison de la dissolution du substrat en suspension.

Le dosage du fer dissous dans chacun des échantillons fournit d'autres informations (Figure 37). D'une part, la teneur en fer est constante dans les échantillons de pyrite naturelle alors que celle-ci est corrélée à la concentration en cuivre dans les échantillons de pyrite synthétique. D'autre part, la teneur en fer dissous dans les échantillons de pyrite naturelle en présence de cuivre ($17,2 \pm 1,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$) est supérieure à celle présente dans les filtrats de pyrite naturelle seule ($8,9 \pm 0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, § III.3.f.3) au même pH, ce qui tend à montrer que la sorption de cuivre favoriserait la dissolution du substrat, sans être corrélée à la concentration du cuivre. Dans le cas de la pyrite Alfa, la concentration en fer dissous varie comme l'inverse

de la concentration en cuivre et indique ainsi que la présence de cuivre limiterait la dissolution de la pyrite synthétique. Le mécanisme de sorption du cuivre à la surface de la pyrite synthétique est donc différent de celui relatif au solide naturel.

Le dosage du soufre dissous n'a, quant à lui, pas apporté d'informations puisque la teneur en soufre dissous en absence de cuivre est très faible et comparable au bruit de fond.

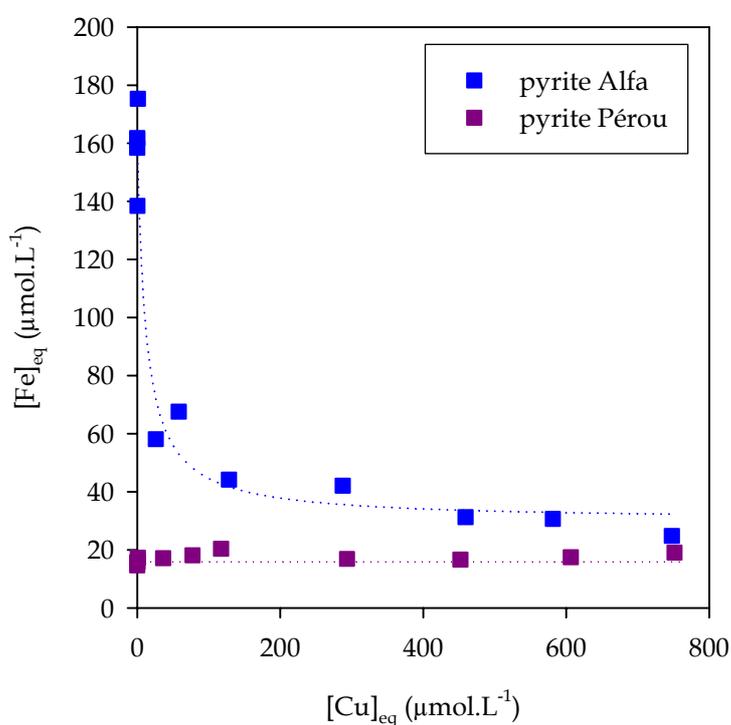


Figure n°37. Concentration en fer dissous en fonction de la concentration en cuivre dans le milieu aqueux (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

IV.7. Sorption de l'iode à la surface de la pyrite en présence de cuivre

IV.7.a. Spéciation du système d'étude

Une étude de spéciation d'un système composé d'iode et de cuivre et de perchlorate de sodium a été effectuée avec le code de calcul JCHESS2.0 (base de données MINTEQ) dans le domaine de pH variant de 2 à 12. En milieu acide, le cuivre se trouve majoritairement en solution sous forme d'ions Cu^{2+} qui coexistent avec les complexes CuCl^+ et $\text{Cu}(\text{OH})^+$ présents en faible concentration. Le cuivre précipite sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à partir de pH 6. L'iode demeure sous forme I^- dans tout le domaine de pH considéré.

IV.7.b. Isothermes de sorption en fonction du pH

Ces études ont été menées avec des suspensions de pyrite de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et le temps de contact est de 24 heures. La concentration initiale en cuivre est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration initiale en iode est de $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. La totalité du cuivre présent en solution est préalablement sorbée à la surface de la pyrite (temps de contact : 5 heures) avant l'introduction de la solution mère d'iodures de sodium (temps de contact : 19 heures).

Aucune sorption significative d'iodures n'est observée dans le domaine de pH étudié (Figure 38). La sorption préalable de cuivre à la surface des pyrites naturelle et synthétique n'a donc pas favorisé la sorption d'iodures.

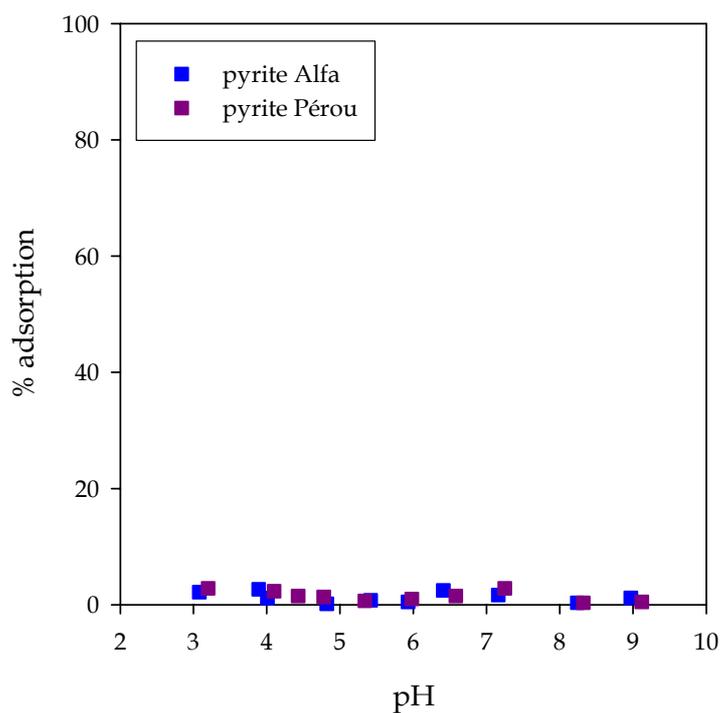


Figure n°38. Sorption d'iodures en fonction du pH à la surface de la pyrite (synthétique ou naturelle) préalablement mise en contact avec du cuivre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 h)

IV.8. Sorption du sélénium à la surface de la pyrite et de la chalcopryrite

La sorption du sélénium a été étudiée avec la pyrite et la chalcopryrite, le but étant de déterminer le comportement de sulfures métalliques présents dans les sols vis-à-vis de cet élément.

IV.8.a. Spéciation du sélénium en milieu aqueux

La spéciation du sélénium dans les sols est très variée. La diversité d'espèces provient principalement de la diversité de degrés d'oxydation stables (Figure 39). Les degrés d'oxydation (IV) et (VI) sont thermodynamiquement stables dans les conditions de pH et de

potentiel que l'on retrouve dans la plupart des sols. Dans des environnements particulièrement réducteurs, qui nous intéressent ici, des espèces de Se^{II} et Se^0 sont plutôt attendues. En outre, les eaux naturelles contiennent des composés organiques dissous issus de la matière végétale, animale ou d'activité microbienne et susceptibles de former des complexes avec le sélénium inorganique, principalement au degré d'oxydation (-II) (Séby, 1998 ; Selim, 1999).

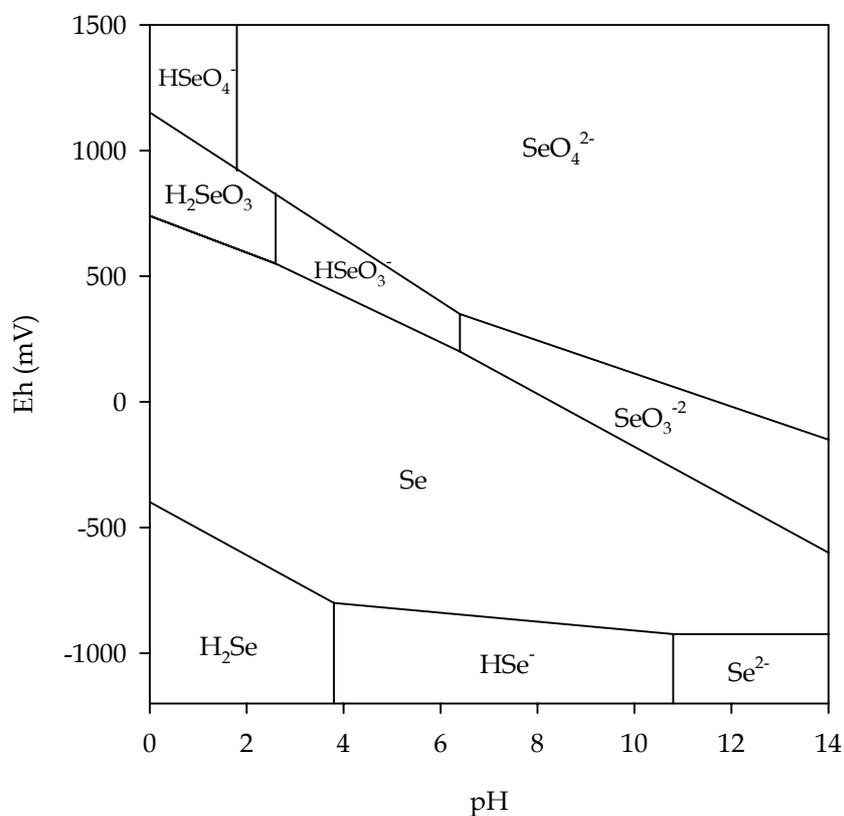


Figure n°39. Diagramme potentiel-pH du sélénium en milieu aqueux

Le sélénium sous forme réduite est très peu soluble et très peu labile. Le sélénium à l'état métal Se^0 peut être trouvé sous forme colloïdale dans les eaux souterraines et le sélénium sous forme de séléniures précipite très facilement en présence de cations métalliques, son comportement étant très proche de celui des sulfures (Séby, 1998).

Il est à noter également l'existence de phases minérales naturelles proches de la pyrite type FeSe_2 (ferrosélite) ou FeSe (achavalite) (Tachi, 1998 ; Séby, 1998). La présence de sélénium a d'ailleurs été détectée lors de l'analyse élémentaire de la pyrite Alfa par PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

Etant données les conditions réductrices imposées par notre milieu, nous avons choisi d'étudier la sorption de sélénium sous forme de sélérites et sous forme de séléniures à la surface de la pyrite.

IV.8.b. Etude bibliographique

Le sélénium sous forme de sélérites est bien retenu en milieu acide par des surfaces minérales telles que la goethite, l'hématite, la bentonite ou des apatites (Boult, 1998 ; Hansmann, 1985 ; Masset, 2000 ; Monteil-Rivera, 2000 ; Duc, 2003). Yllera de Llano et al. (1996) ont étudié la rétention de sélénium sous forme de sélérites par un substrat granitique et ont montré une sorption significative des sélérites accompagnée d'une réduction partielle du sélénium ($\text{IV} \rightarrow \text{-II}$) attribuée à la présence de sulfures métalliques (pyrite, pyrrhotite, ZnS). Tachi et al. (1998) ont également montré une sorption significative de sélénium sous forme de traceur par des phases de pyrite synthétique.

IV.8.c. Isothermes de sorption en fonction du pH

IV.8.c.1. Cas des pyrites synthétique et naturelle

Les études de sorption en fonction du pH ont été effectuées avec des suspensions de pyrite de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Des séries ont été effectuées avec du sélénium au degré d'oxydation (IV) et du sélénium au degré d'oxydation (-II). Le temps de contact est de 24 heures et la concentration initiale en sélénium est de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les Figures 40 et 41 représentent le pourcentage de sélénium sorbé à la surface de la pyrite Alfa et de la pyrite du Pérou en fonction du pH, respectivement.

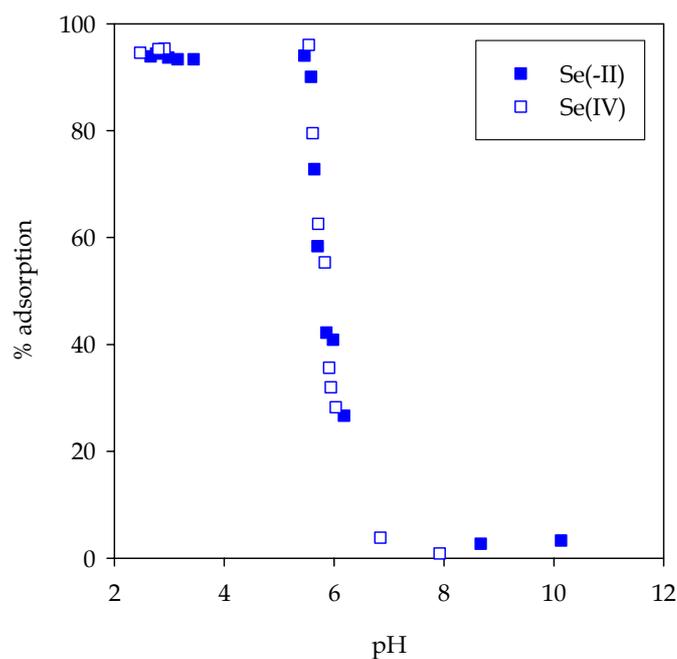


Figure n°40. Sorption de sélénium à la surface de la pyrite Alfa en fonction du pH (suspensions de 8 g.L^{-1} , milieu NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration initiale en sélénium $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, temps d'agitation : 24 heures)

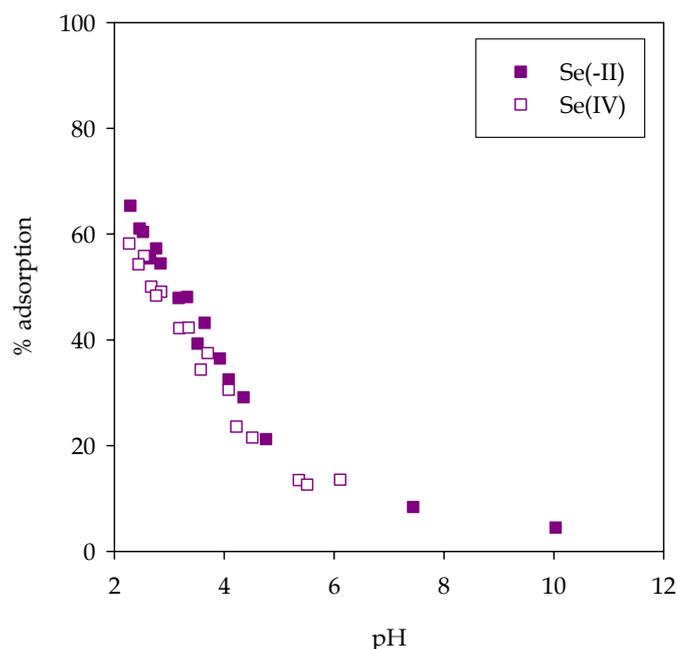


Figure n°41. Sorption de sélénium à la surface de la pyrite du Pérou en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en sélénium 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

Les comportements des pyrites synthétique et naturelle sont très différents. Le front de sorption de la pyrite synthétique s'étend sur un domaine de pH très restreint (proche de pH 6) alors que le front de sorption de la pyrite naturelle s'étend sur plusieurs unités pH et tend à indiquer une capacité de sorption inférieure à celle de la pyrite synthétique et un mécanisme de sorption différent de celui du solide synthétique.

Les points expérimentaux obtenus avec les solutions mères de séléniure de sodium et de sélénite de sodium sont très proches, suggérant un mécanisme similaire et vraisemblablement une réaction d'oxydo-réduction. Duc et al. (2003) ont étudié la sorption de sélénites et de séléniates à la surface de goethite ou d'hématite et ont montré que le mécanisme de sorption variait selon l'espèce. Il est très probable qu'un comportement comparable implique la sorption d'une même espèce.

IV.8.c.2. Cas de la chalcopyrite

Les études de sorption en fonction du pH ont été effectuées avec des suspensions de chalcopyrite de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Des séries ont été effectuées avec du sélénium au degré d'oxydation (IV) et du sélénium au degré d'oxydation (-II). Le temps de contact est de 24 heures et la concentration initiale en sélénium est de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La Figure 42 représente le pourcentage de sélénium sorbé à la surface de la chalcopyrite en fonction du pH.

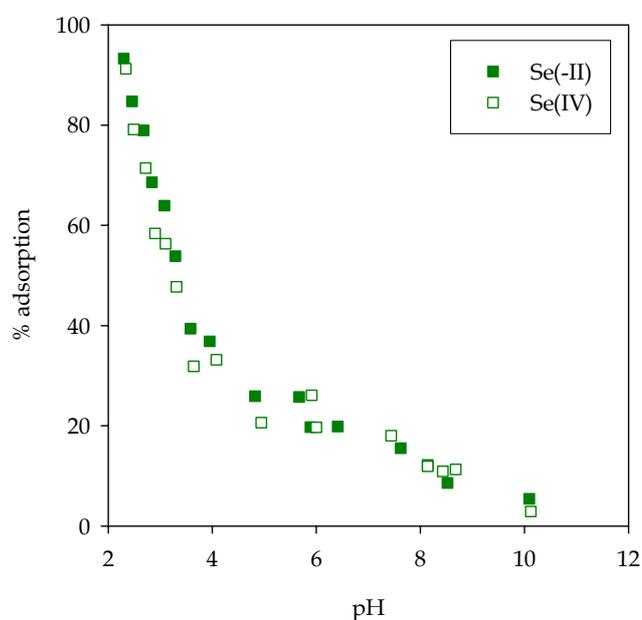


Figure n°42. Sorption de sélénium à la surface de la chalcopyrite en fonction du pH (suspensions de 8 g.L^{-1} , milieu NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration initiale en sélénium $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, temps d'agitation : 24 heures)

Le comportement de la chalcopyrite est différent de ceux des pyrites décrits précédemment. Le front de sorption de la chalcopyrite s'étend sur plusieurs unités pH et semble se découper selon deux parties distinctes avec une cassure vers pH 5. Comme dans le cas des pyrites, les points expérimentaux obtenus avec les solutions mères de sélénure de sodium et de sélénite

de sodium sont très proches, suggérant un mécanisme similaire et vraisemblablement une réaction d'oxydo-réduction.

IV.8.d. Isothermes en fonction de la concentration en ions

IV.8.d.1. Cas des pyrites synthétique et naturelle

Ces isothermes réalisées avec une concentration initiale variable ont pour but d'estimer la densité de sites de sorption pour le sélénium. Nous avons choisi de travailler en milieu acide afin de travailler dans des conditions de sorption maximale. Les isothermes ont été effectuées avec des suspensions de pyrite de 8 g.L⁻¹ en milieu perchlorate de sodium 0,05 mol.L⁻¹ à pH 3,0. Le temps de contact est de 24 heures et la concentration initiale en sélénium varie de 10⁻⁶ mol.L⁻¹ à 8.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

La Figure 43 représente le nombre de moles de sélénium sorbées par g de solide en fonction de la concentration de sélénium en solution à l'équilibre.

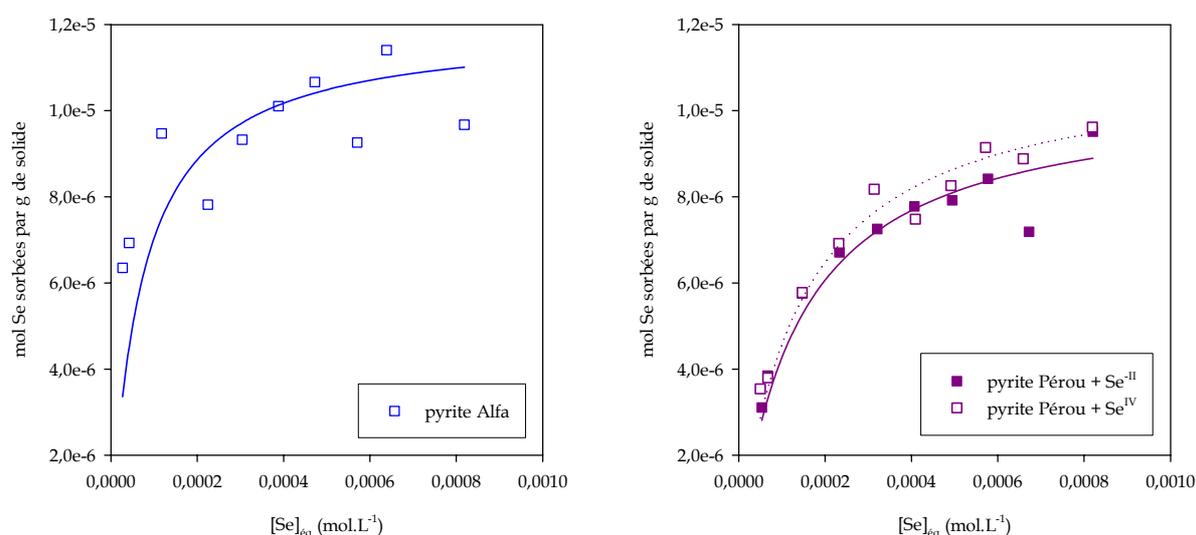


Figure n°43. Sorption de sélénium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction de la concentration en sélénium à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

Les points expérimentaux décrivent une isotherme avec asymptote. L'ajustement mathématique des points expérimentaux a permis de déterminer empiriquement une densité maximale de sites de sorption à la surface de la pyrite pour le sélénium :

- pyrite Alfa $9,0 \pm 0,6 \text{ sites}_{\text{Se}}.\text{nm}^{-2}$ (potentiométrie : $17 \pm 3 \text{ sites}.\text{nm}^{-2}$)
- pyrite Pérou $5,9 \pm 0,4 \text{ sites}_{\text{Se}}.\text{nm}^{-2}$ (potentiométrie : $10 \pm 2 \text{ sites}.\text{nm}^{-2}$)

Les densités de sites pour le sélénium pour les pyrites naturelle et synthétique sont difficilement comparables aux densités déterminées par potentiométrie, les dernières étant surestimées en raison de la dissolution des pyrites en suspension. Il est cependant intéressant de noter que le nombre de sites pour le sélénium correspond approximativement à la moitié de la densité de sites déterminée par méthode potentiométrique.

IV.8.d.2. Cas de la chalcopyrite

Ces isothermes réalisées avec une concentration initiale en sélénium variable ont été effectuées en milieu acide afin de travailler dans des conditions de sorption maximale. Elles ont été réalisées avec des suspensions de pyrite de 8 g.L^{-1} en milieu perchlorate de sodium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3,0. Le temps de contact est de 24 heures et la concentration initiale en sélénium varie de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à $8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La Figure 44 représente le nombre de moles de sélénium sorbées par g de substrat en fonction de la concentration de sélénium en solution à l'équilibre.

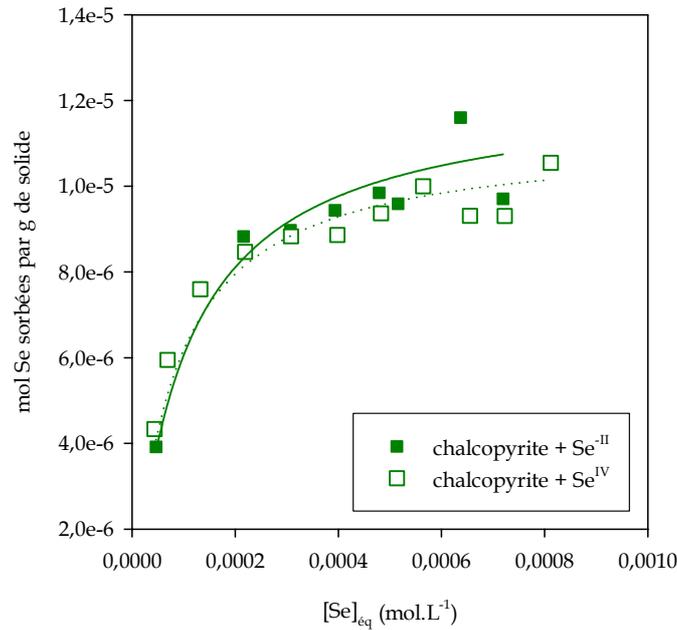


Figure n°44. Sorption de sélénium à la surface de la chalcopyrite en fonction de la concentration en sélénium à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)

Les points expérimentaux décrivent une isotherme caractéristique avec l'apparition d'un plateau. La densité maximale de sites de sorption à la surface de la pyrite pour le sélénium est de :

- chalcopyrite $10,1 \pm 0,8 \text{ sites}_{\text{Se}}.\text{nm}^{-2}$ (potentiométrie : $21 \pm 4 \text{ sites}.\text{nm}^{-2}$)

La densité de sites pour le sélénium pour la chalcopyrite correspond de nouveau approximativement à la moitié de la densité de sites globaux déterminée par méthode potentiométrique.

IV.9. Conclusion

Les études de sorption des iodures montrent que les sulfures métalliques, pyrite et chalcopyrite, n'ont pas d'affinité significative pour cette espèce en conditions anoxiques strictes et dans le domaine de pH étudié. Les études n'ont cependant pas été effectuées avec des temps de contact supérieurs à 5 jours, excluant ainsi tout processus plus complexe.

Les études de sorption menées avec les ions strontium montrent également que la pyrite ne présente pas d'affinité pour le strontium tandis qu'une faible affinité a été mise en évidence entre l'euporium et la pyrite.

Les études de sorption menées avec le sélénium montrent qu'en dépit d'un point isoélectrique très bas, les sulfures métalliques ont une affinité pour des espèces anioniques du sélénium dans un domaine de pH supérieur à celui-ci. Il est intéressant de noter qu'au pH des eaux souterraines de Bure (*i.e.* pH = 7,3), la fraction de sélénium retenue par les sulfures métalliques est très faible.

Les études spectroscopiques de la surface des substrats et la modélisation de certains résultats expérimentaux présentées dans les chapitre suivants vont permettre de décrire un peu plus précisément les processus qui se produisent à la surface des sulfures métalliques.

Chapitre V

**Caractérisation des Espèces de Surface
par Spectroscopie de Photoélectrons X
et Spectroscopie d'Absorption X**

V. Caractérisation des espèces de surface par spectroscopie de photoélectrons X et spectroscopie d'absorption X

V.1. Sorption de l'iode

Les iodures présentent une radiotoxicité importante et sont fortement labiles. Un processus de sorption très faible et non décelable par simple dosage du filtrat (sachant que l'erreur sur les teneurs dosées est de l'ordre de 5%) peut avoir un impact sur les études de sûreté.

Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont donc été effectuées afin de vérifier l'absence d'iode à la surface de la pyrite. Alors que les spectres haute résolution I 3d n'ont pas permis de déceler la présence d'iodures dans les échantillons de pyrite (pyrite Alfa, pyrite Pérou, pyrite Pérou + Eu sorbé, pyrite Pérou + Cu sorbé), une présence très faible d'iode a été observée à la surface d'un échantillon de chalcoppyrite mis en contact pendant 24 heures avec une solution d'iodures de concentration 2.10^{-4} mol.L⁻¹.

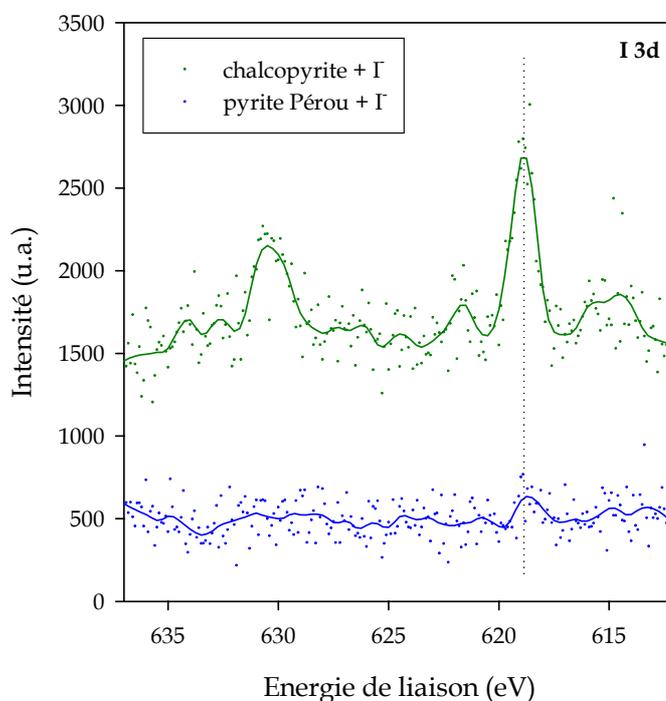


Figure n°45. Spectre haute résolution de la région de l'iode I 3d

La Figure 45 présente les spectres haute résolution I 3d d'un échantillon de pyrite naturelle et d'un échantillon de chalcoppyrite naturelle.

Le pic situé à 618,9 eV est généralement attribué dans la littérature à l'iode au degré d'oxydation (-I) et plus particulièrement aux composés type CuI, l'iodure de sodium NaI étant plus communément observé vers 618,2 eV (Briggs, 1993).

La quantification de l'iode de surface serait très délicate compte tenu de la faible intensité du signal. La teneur en iode a été grossièrement estimée à 0,2 % de la matrice de départ, ce qui correspondrait à une sorption de 0,7 % (concentration initiale 2.10^{-4} mol.L⁻¹). Le dosage des iodures par spectroscopie UV ne permet pas de détecter un taux de sorption aussi faible.

La présence d'iodures à la surface de la chalcoppyrite peut s'expliquer par la présence de cuivre dissous dans le milieu aqueux induisant une précipitation d'iodure de cuivre (I) ou par une complexation de surface.

Une étude plus approfondie de la surface pourrait fournir les informations sur la nature de l'espèce iodée présente à la surface de la chalcoppyrite.

V.2. Sorption de l'euporium

Le front de sorption d'euporium à la surface de la pyrite est très proche en allure et en pH du front de précipitation de l'hydroxyde d'euporium (III). Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont été menées sur des échantillons de pyrite synthétique et naturelle mis en contact avec de l'euporium afin de déterminer le degré d'oxydation de l'euporium de surface et son environnement.

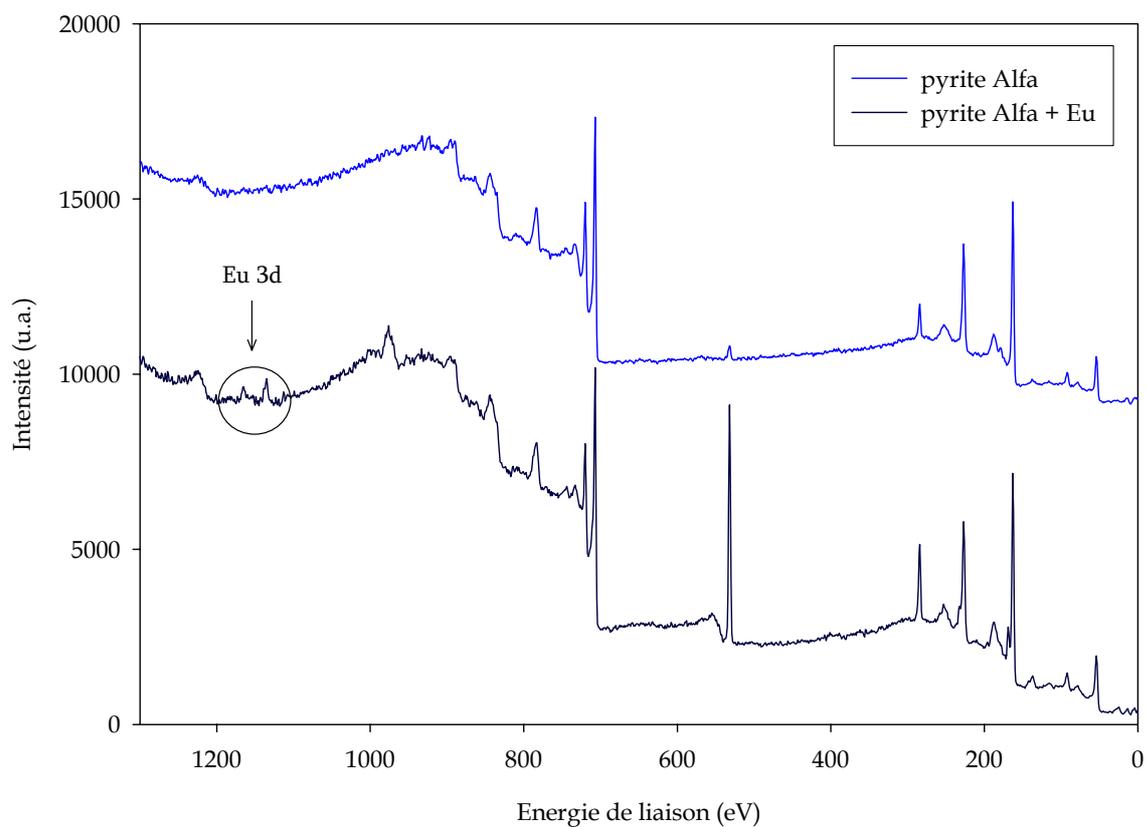


Figure n°46. Spectre général des échantillons de pyrite synthétique avant et après sorption d'euprium

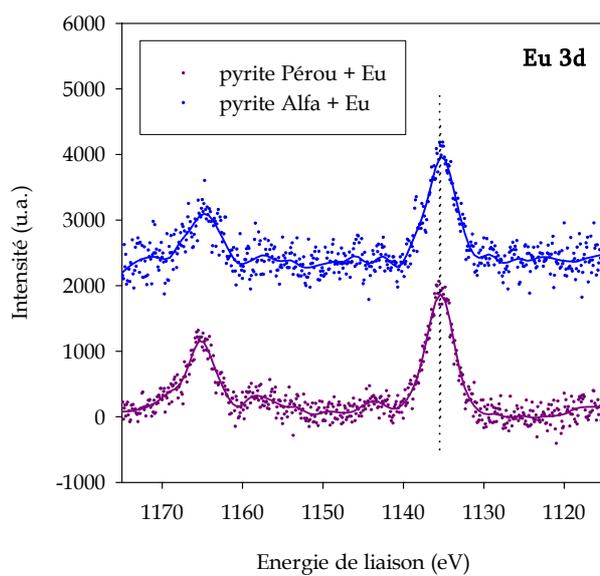


Figure n°47. Spectre haute résolution de la région de l'euprium Eu 3d

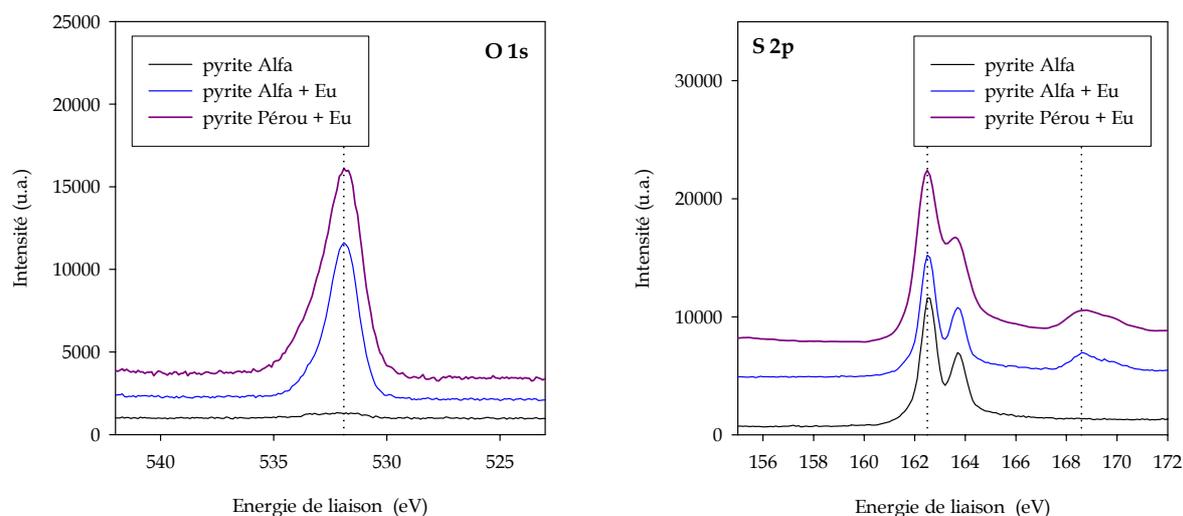


Figure n°48. Spectres haute résolution des régions O 1s et S 2p des échantillons de pyrites avant et après sorption d'euporium

Les spectres généraux de la pyrite synthétique brute et d'un échantillon de pyrite synthétique mise en contact avec une solution d'euporium sont présentés sur la Figure 46. La présence d'euporium est observée vers 1135 eV (Eu 3d $5/2$). Le pic correspondant à l'oxygène (O 1s) est très intense dans le spectre de l'échantillon après sorption comparativement à celui de la pyrite brute. Les spectres haute résolution Eu 3d, O 1s et S 2p sont présentés sur les Figures 47 et 48.

De nombreuses études de sorption à la surface de la pyrite mentionnent un phénomène d'oxydo-réduction couplé à la sorption pour de nombreux cations. Une réduction de l'euporium (III) en euporium (II) était donc envisageable.

Un pic à 1135,4 eV attribué à l'euporium au degré d'oxydation (III) est observé pour les échantillons de pyrite synthétique et naturelle. Aucune réduction d'euporium n'a donc été observée. Il est délicat d'attribuer le pic d'euporium à une espèce définie en raison d'une littérature assez réduite sur le sujet. Seuls l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 et l'hydroxyde

d'euporium $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ont été observés vers 1135,2 eV et 1135,0 eV, respectivement (Zude, 1999).

L'intensité du pic d'oxygène dans les échantillons après sorption est très forte par rapport à celle observée pour le solide brut et l'énergie de liaison (531,9 eV) tend à montrer la présence de groupements hydroxylés en surface. La formation d'hydroxyde d'euporium ou d'un complexe de surface hydroxylé pourrait expliquer cette intensité.

Il est également à noter la présence significative d'espèces de soufre oxydées (pic large vers 168,8 eV) à la surface. En cas d'oxydation de la surface du substrat, les espèces du soufre oxydées formées (sulfites, sulfates) devraient se dissoudre dans le milieu aqueux et ne pas être observées par XPS (voir § II.2.f). La présence de ces espèces en surface indique la formation de composés insolubles tels que par exemple $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

V.3. Sorption du cuivre

V.3.a. Spectroscopie de photoélectrons X

Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées sur des échantillons de pyrites synthétique et naturelle mis en contact avec une solution de cuivre de concentration initiale $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à différents pHs (2,4 ; 3,0 ; 4,2 et 6,2). Aucune influence significative du pH sur l'état de surface des échantillons n'a été observée.

Les spectres généraux de la pyrite naturelle brute et d'un échantillon de pyrite naturelle mis en contact avec une solution de cuivre sont présentés sur la Figure 49.

Les spectres haute résolution Fe 2p et S 2p (non présentés ici) montrent que l'environnement du soufre et du fer n'a pas été modifié par l'interaction de cuivre avec la surface des solides.

Les spectres haute résolution de la région Cu 2p sont présentées sur la Figure 50.

Les spectres haute résolution Cu 2p des échantillons sont comparables à celui de la chalcopyrite. Les pics observés à 932,3 eV et 932,2 eV respectivement pour les pyrites

synthétique et naturelle peuvent être attribués, selon la littérature, tant à la chalcoppyrite qu'à des sulfures de cuivre simples tels que CuS ou CuS₂ (Wagner, 1979 ; Brion, 1980).

Il est, par ailleurs, délicat de déterminer le degré d'oxydation du cuivre présent à la surface de la pyrite, les déplacements chimiques, avec cet élément, étant très faibles (de l'ordre de 0,1-0,2 eV) et inférieurs à la résolution de la technique. Pour cette même raison, il n'est pas possible de déterminer si le cuivre a formé un complexe de surface avec un site de la pyrite ou a précipité sous forme de sulfure métallique avec les espèces de soufre dissoutes dans le milieu aqueux.

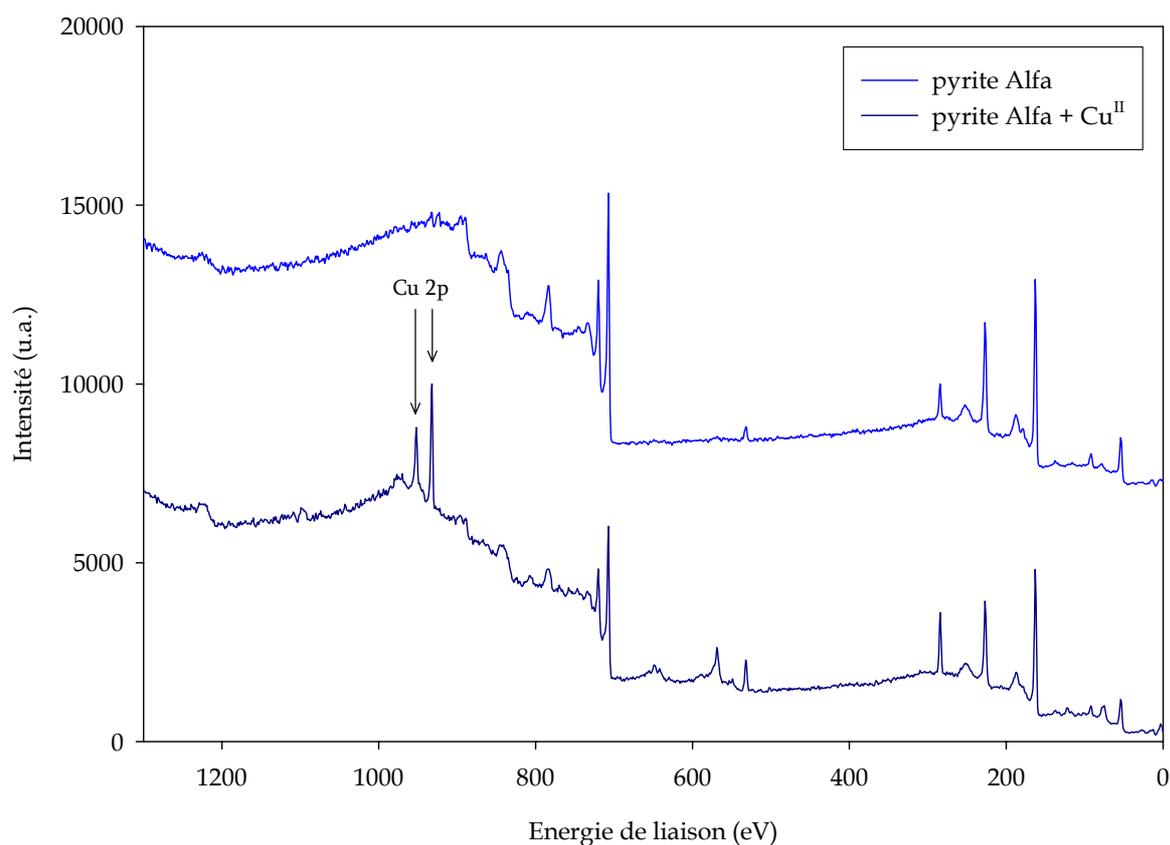


Figure n°49. Spectres généraux des échantillons de pyrite synthétique avant et après sorption de cuivre

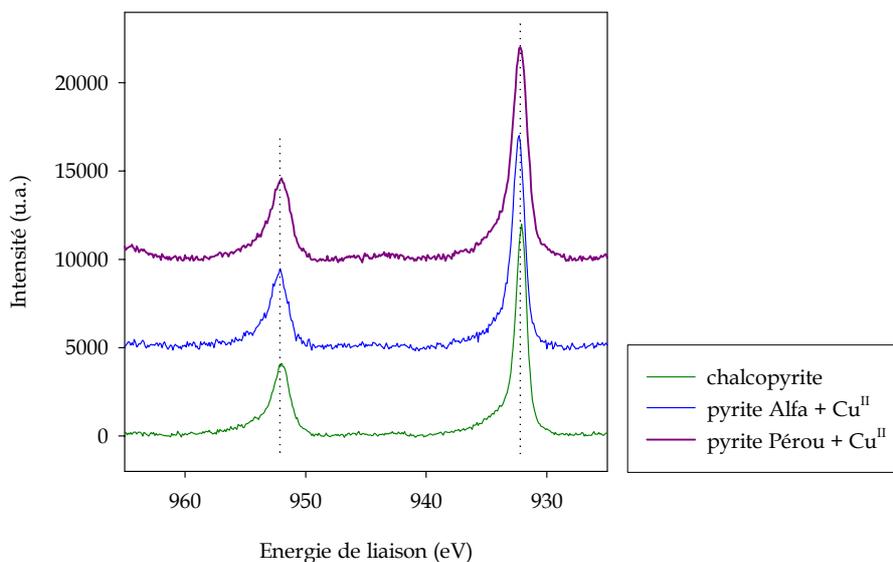


Figure n°50. Spectre haute résolution de la région du cuivre Cu 2p des échantillons de chalcopirite et de pyrites (synthétique et naturelle) après sorption de cuivre

V.3.b. Spectroscopie d'absorption X

Les échantillons ont été préparés dans des conditions expérimentales identiques à celles menées pour les études de sorption décrites dans le paragraphe § I.3. Deux échantillons de pyrite Alfa ont été mis en contact avec une solution de chlorure de cuivre (II). La concentration initiale en cuivre est égale à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et les pHs des filtrats sont égaux à 4,2 et 6,2.

V.3.b.1. XANES au seuil K du cuivre

Les conditions d'acquisition des spectres d'absorption au seuil K du cuivre sont reportées dans le Tableau 12. Les spectres expérimentaux (moyenne des différentes acquisitions) et

leurs dérivées première pour l'échantillon (pyrite Alfa + Cu^{II}; pH 6,2) et le composé référence (chalcopirite) sont présentés sur les Figures 51 et 52.

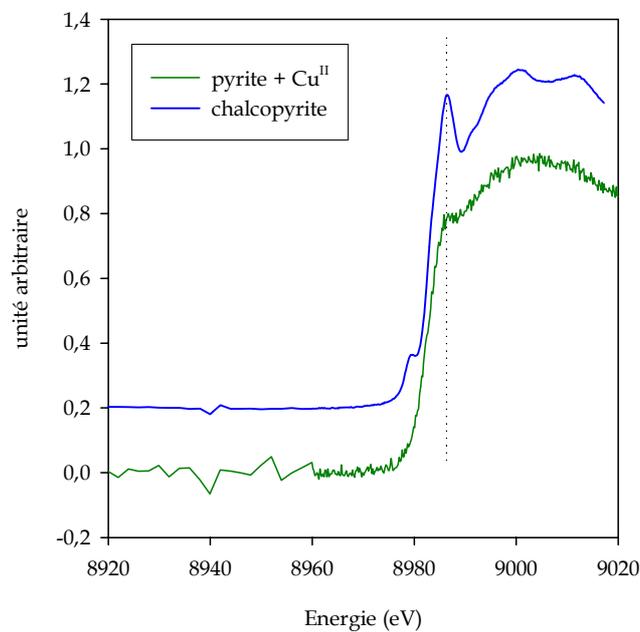


Figure n°51. Spectre XANES de la chalcopirite et de l'échantillon pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 6,2)

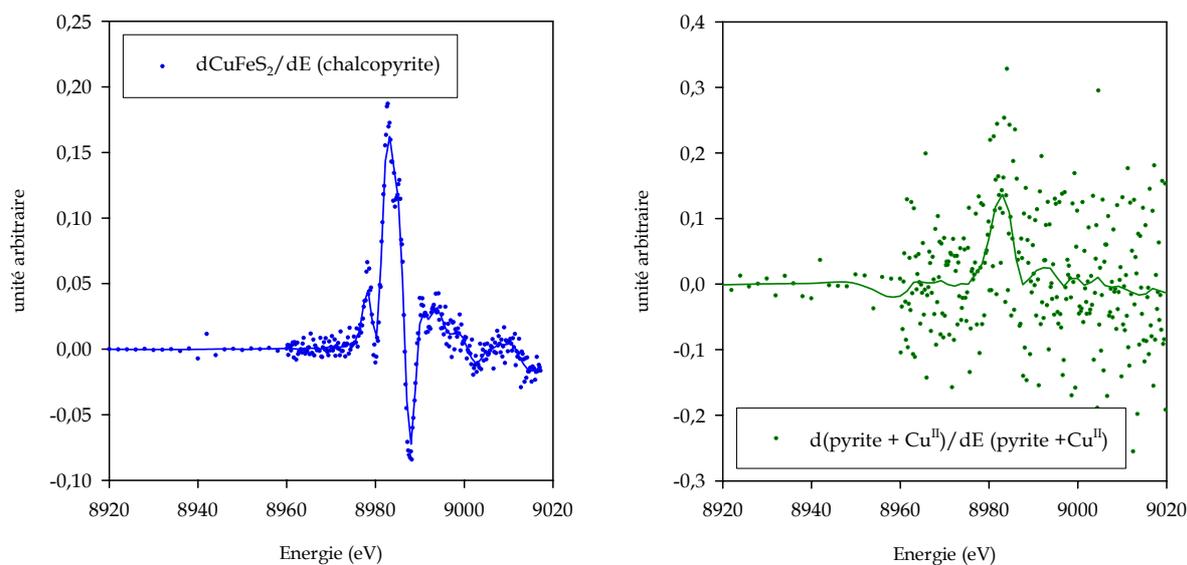


Figure n°52. Dérivées premières des spectres XANES de la chalcopirite et de l'échantillon pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 6,2)

Tableau n°12. *Gammes d'énergie et pas d'intégration des spectres d'absorption X au seuil K du cuivre*

Seuil K Cu théorique	8979 eV	
Acquisitions	Gamme d'énergie	pas
	8920-8960 eV	2 eV/1s
	8960-9020 eV	0,2 eV/1s
	9020-9080 eV	1 eV/1s

Les pics d'absorption de la chalcopirite et du cuivre dans l'échantillon de pyrite Alfa pH 6,2 sont situés respectivement à 8983,0 eV et 8983,2 eV. Les pics d'absorption dans le cas du cuivre élémentaire ($3d^{10}4s^1$) et du cuivre (I) ($3d^{10}$) sont attribués à des transitions $1s \rightarrow 4p$. Dans la littérature, les seuils d'absorption du cuivre élémentaire (Cu^0) sont observés vers 8979-8980 eV (Llabres, 2003 ; Fudjala, 2004), ceux du cuivre au degré d'oxydation (I) entre 8980,8 eV (Cu_2O , Fudjala, 2004) et 8982,8 eV ($CuCl$; Drake, 2004), Llabres (2003) attribuant la marque du cuivre (I) entre 8983 et 8984 eV sans préciser la nature des composés.

Dans le cas du cuivre au degré d'oxydation (II), deux contributions distinctes sont observées : l'une correspondant à une transition $1s \rightarrow 3d$ (interdite donc très faible) et l'autre correspondant à une transition $1s \rightarrow 4p$. La plupart des auteurs situent le premier seuil d'absorption entre 8976,0 eV et 8979,0 eV (pic faible) et le second entre environ 8984,5 eV (CuO ; symétrie carrée plan, Fudjala, 2004, Hsiao, 2001) et 8989,0 eV ($Cu(OH)_2$, symétrie octaédrique, Drake, 2004 ; Llabres, 2003, Floriano, 2001).

Il est à noter que la symétrie autour de l'atome de cuivre influe sur l'allure des seuils d'absorption et des énergies d'absorption.

Dans le cas du cuivre (II), le seuil d'absorption de l'atome avec un environnement parfaitement octaédrique ne présente d'épaulement dans la partie faible énergie des pics d'absorption alors que les seuils d'absorption d'atomes avec un environnement octaédrique distordu ou tétraédrique présentent des épaulements dus à la dégénérescence des orbitales 4p (Guillon, 2003).

Dans le cas du cuivre (I), il n'y a pas de préseuil. Dans le cas plus particulier des sulfures de cuivre (I), les seuils d'absorption d'atomes avec une symétrie triangulaire distordue (chalcocite) sont très arrondis alors que ceux d'atomes avec un environnement tétraédrique (chalcopyrite) sont très abrupts (Patrick, 1997).

Le seuil d'absorption de l'échantillon de cuivre sorbé à la surface de la pyrite Alfa étant très proche en énergie et en allure de celui de la chalcopyrite naturelle ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$), il est attribué à un atome de cuivre (I) dans un environnement tétraédrique. La sorption du cuivre à la surface de la pyrite est donc couplée à un processus d'oxydo-réduction du cuivre (II) en cuivre (I). Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature pour les espèces cationiques telles que l'argent Ag^{I} réduit partiellement en Ag^0 (Perdicakis, 1999), l'or (Au^{I} et Au^{III}) réduit en Au^0 (Jean, 1985 ; Schoonen, 1992), le palladium Pd^{II} réduit en Pd^0 (Hyland, 1990). La réduction de l'espèce métallique est associée par plusieurs auteurs à l'oxydation du soufre pyritique en polysulfures. Aucun produit d'oxydation n'étant observé à la surface des échantillons de pyrites (synthétique et naturelle) + Cu^{II} par XPS, ce mécanisme apparaît comme le plus vraisemblable.

V.3.b.2. EXAFS au seuil K du cuivre

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur le domaine d'énergie 8830-9830 eV avec un pas de 2eV/2s. La contribution EXAFS des spectres expérimentaux a été extraite pour les deux échantillons de cuivre avec le logiciel EXAFS98 développé par Michalowicz (1990) (voir § I.6.a.3). Les transformées de Fourier correspondantes ont été calculées en utilisant une fenêtre de Kaiser et la Fonction de Distribution Radiale a mis en évidence deux couches distinctes. Les bornes de la fenêtre de Kaiser et les limites de la première couche sont reportées dans le Tableau 13 pour les deux échantillons.

Tableau n°13. Limites de la première couche et bornes de la fenêtre de Kaiser pour les échantillons de pyrite $\text{Alfa} + \text{Cu}^{\text{II}}$

	1 ^{ère} couche	Fenêtre de Kaiser
Ech. Cu pH 4,2	1,03 → 2,60 Å	3,98 → 9,11 Å⁻¹
Ech. Cu pH 6,2	1,16 → 2,53 Å	3,95 → 9,04 Å⁻¹

Les paramètres structuraux relatifs au cuivre sorbé à la surface de la pyrite ont été obtenus par affinement du filtre de la première couche. Aucun affinement satisfaisant de la 2^{ème} couche et du spectre complet n'ont été obtenus, vraisemblablement en raison d'une mauvaise résolution spectrale liée à la faible concentration des échantillons en atome absorbeur.

Les fonctions de phase et amplitude de la chalcopyrite ont été déterminées par calcul *ab-initio* avec le logiciel FEFF7.0 et introduites pour simuler les modulations EXAFS de la première couche. La simulation ainsi obtenue est satisfaisante et les paramètres structuraux déterminés sont reportés dans le Tableau 14. Ils indiquent que l'atome de cuivre (atome absorbeur) serait entouré de 4 atomes de soufre à une distance de 2,29 Å. La Figure 53 représente les modulations EXAFS de la première couche de l'échantillon Cu pH 6,2 et la Fonction de Distribution Radiale correspondante dans l'hypothèse d'interactions Cu-S.

Cette géométrie n'est pas envisageable dans l'hypothèse d'une sorption à la surface de la pyrite mais serait parfaitement plausible dans l'hypothèse d'une précipitation de sulfure de cuivre.

Une simulation plus satisfaisante a été obtenue avec l'hypothèse d'interactions conjointes de type Cu-O et Cu-S dans la première sphère de coordination. Les paramètres structuraux et la qualité de l'ajustement sont reportés dans le Tableau 15. La Figure 54 représente les

modulations EXAFS, expérimentales et simulées, de la première couche de l'échantillon pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 6,2) et les Fonctions de Distribution Radiale correspondantes.

Remarque

L'hypothèse d'une interaction entre le cuivre et des groupements hydroxydes de surface (interaction Cu-O) dans la première sphère de coordination a été vérifiée en introduisant uniquement les paramètres électroniques issus des oscillations EXAFS expérimentales de l'hydroxyde de cuivre (II) (Cu(OH)₂). Les fonctions de phase et amplitude ne permettant pas d'ajuster les oscillations EXAFS des échantillons, une précipitation d'hydroxyde de cuivre (II) ou une complexation de surface avec des sites type ≡Y-OH ont été exclues.

Tableau n°14. Paramètres structuraux des deux échantillons de pyrite Alfa + Cu^{II} avec l'hypothèse d'interactions Cu-S dans la première sphère de coordination

Ech. Cu pH 4,2	Ech. Cu pH 6,2
Cu-S	Cu-S
N_{Cu-S} = 3,95	N_{Cu-S} = 3,58
R_{Cu-S} = 2,26 Å	R_{Cu-S} = 2,29 Å
σ_{Cu-S} = 0,093 Å⁻¹	σ_{Cu-S} = 0,077 Å⁻¹
Fit = 4,9 %	Fit = 1,6 %

Tableau n°15. Paramètres structuraux des deux échantillons de pyrite Alfa + Cu^{II} avec l'hypothèse d'interactions Cu-S et Cu-O dans la première sphère de coordination

Ech. Cu pH 4,2		Ech. Cu pH 6,2	
Cu-S	Cu-O	Cu-S	Cu-O
N_{Cu-S} = 2,23	N_{Cu-O} = 2,00	N_{Cu-S} = 2,01	N_{Cu-O} = 1,98
R_{Cu-S} = 2,22 Å	R_{Cu-O} = 2,39 Å	R_{Cu-S} = 2,25 Å	R_{Cu-O} = 2,38 Å
σ_{Cu-S} = 0,085 Å⁻¹	σ_{Cu-O} = 0,057 Å⁻¹	σ_{Cu-S} = 0,048 Å⁻¹	σ_{Cu-O} = 0,020 Å⁻¹
Fit = 1,5 %		Fit = 0,04 %	

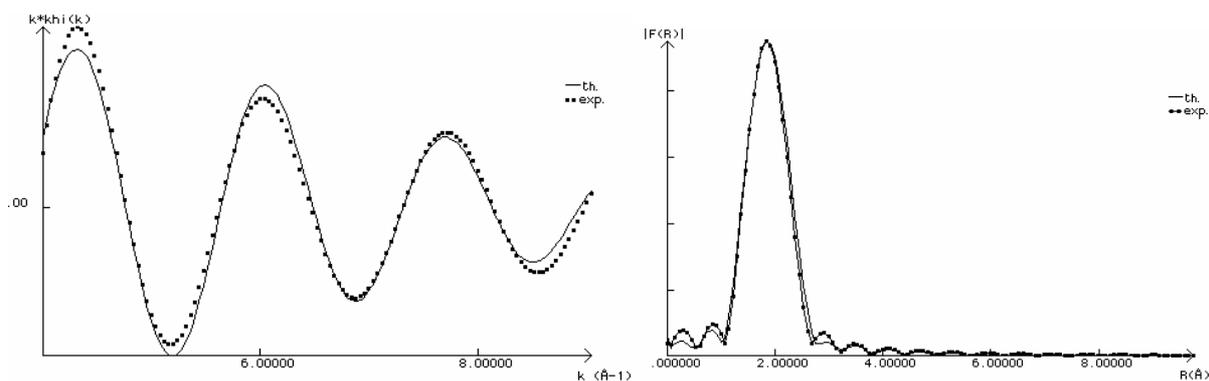


Figure n°53. Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées de l'échantillon de pyrite Alfa +Cu^{II} (pH 6,2) avec un environnement de 4 atomes de soufre

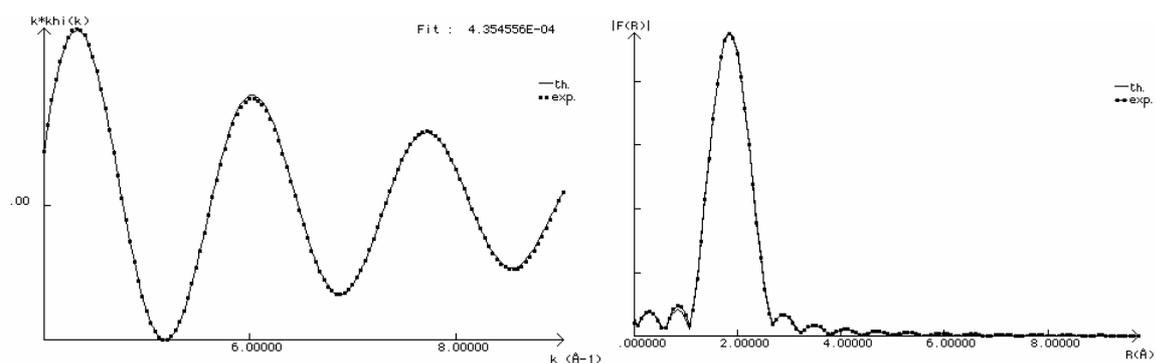


Figure n°54. Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées de l'échantillon de pyrite Alfa +Cu^{II} (pH 6,2) avec un environnement de 2 atomes de soufre et 2 atomes d'oxygène

L'incertitude sur le nombre d'atomes voisins et la distance entre les atomes absorbeur et rétrodiffuseur étant respectivement de 20 % et de 0,02 Å, l'environnement du cuivre à la surface de la pyrite est identique dans les deux échantillons pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 4,2 et pH 6,2).

La coordinence 4 est en accord avec les spectres XANES indiquant une géométrie tétraédrique. Une telle géométrie est fréquemment observée pour les sulfures de cuivre simples (covellite) ou mixtes (chalcopyrite) (England, 1999 ; Pattrick, 1997), mais peut également correspondre à la formation de complexes de surface bidentates de sphère interne.

Compte tenu de la qualité de l'affinement, cette seconde hypothèse sera favorisée dans le cadre de la modélisation du système pyrite/ Cu^{II} par les codes de calculs FITEQL3.2 et JCHESS2.0 utilisant le modèle de la double couche dans la théorie de la complexation de surface.

V.4. Sorption du sélénium

V.4.a. Spectroscopie de photoélectrons X

Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées sur des échantillons de pyrites synthétique et naturelle mis en contact avec une solution de sélénium (IV) et (-II) de concentration initiale 1.10^{-4} mol.L⁻¹ à pH 3,0.

Les spectres haute résolution Fe 2p et S 2p (non présentés ici) montrent que l'environnement du soufre et du fer n'est pas modifié par l'interaction de sélénium avec la surface des substrats.

Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont également été réalisées sur des échantillons de chalcopyrite naturelle mis en contact avec une solution de sélénium (IV) et (-II) de concentration initiale 1.10^{-4} mol.L⁻¹ à pH 3,0.

Les spectres haute résolution Cu 2p et S 2p montrent que l'environnement du soufre et du cuivre n'est pas modifié par l'interaction du sélénium avec la surface de la chalcopyrite.

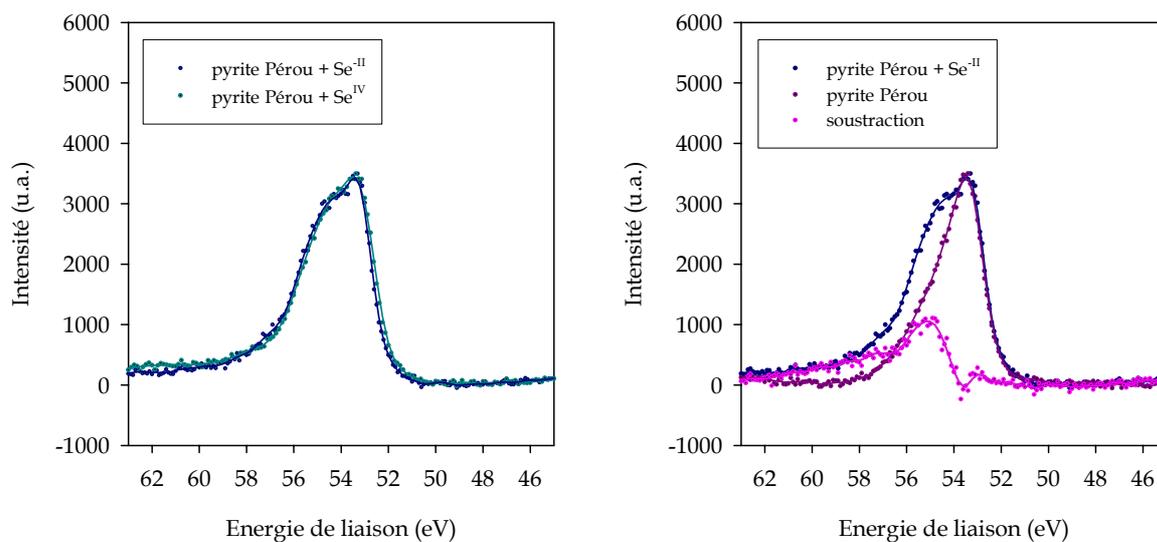


Figure n°55. spectres haute résolution de la région du sélénium Se 3d

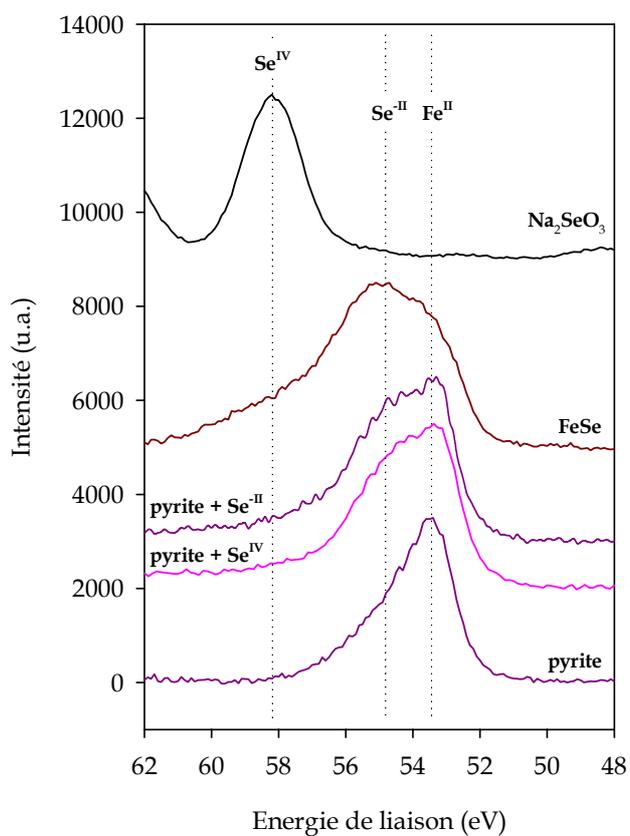


Figure n°56. Spectres haute résolution Se 3d des échantillons de pyrite avant et après sorption de sélénium et des composés références FeSe et Na₂SeO₃

Il est important de mentionner que les pics du fer et du soufre interfèrent avec tous les pics du sélénium. Des mesures sans interférence ont été effectuées avec la raie Auger du sélénium vers 134 eV mais les déplacements chimiques observés ne sont pas exploitables en raison de l'absence de littérature relative à ce pic. Nous avons donc choisi d'étudier les spectres haute résolution Se 3d et de les comparer aux spectres haute résolution des solides seuls (pics Fe 3p de la pyrite et de la chalcoppyrite).

La Figure 55 représente les spectres haute résolution Se 3d des échantillons des pyrites (synthétique et naturelle) + Se^{IV} ou Se^{II} et des échantillons de pyrite seule. La Figure 56 permet de comparer les différentes énergies de liaison des composés références, FeSe et Na₂SeO₃, et des échantillons. La Figure 57 représente les spectres haute résolution Se 3d des échantillons de chalcoppyrite + Se et des échantillons de chalcoppyrite seule.

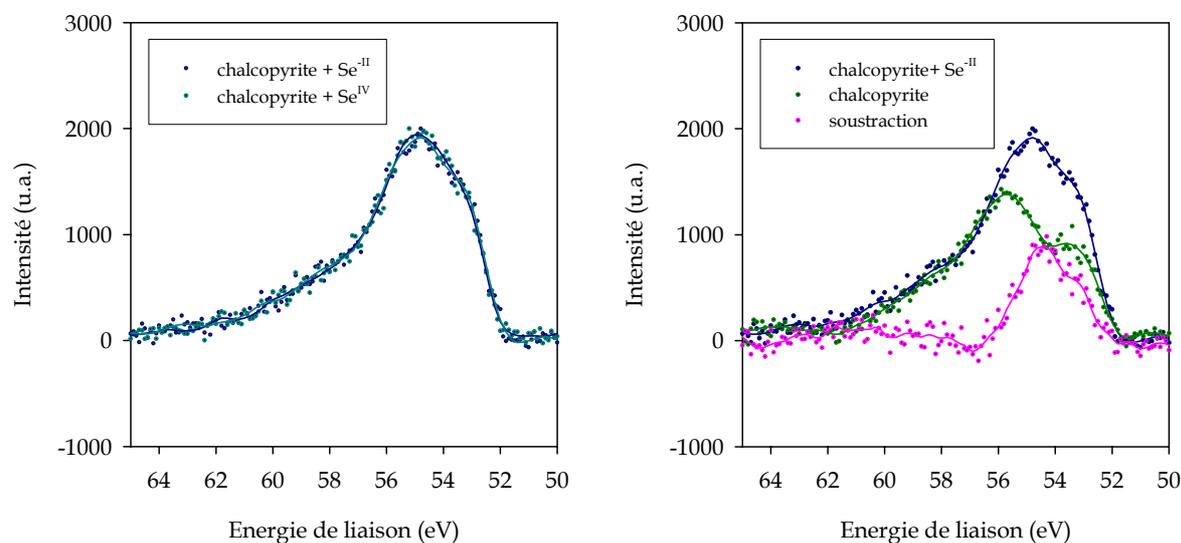


Figure n°57. Spectres haute résolution de la région Se 3d des échantillons de chalcoppyrite

Les spectres haute résolution des échantillons de pyrite et de chalcopryrite mis en contact avec des solutions de sélénium (IV) et (-II) mesurés entre 50 et 65 eV montrent que les espèces présentes à la surface du solide (pyrite ou chalcopryrite) sont identiques.

L'allure du signal des échantillons pyrite + Se^{IV} ou Se^{-II} indique la présence de plusieurs pics. Le signal de la pyrite seule (pic Fe 3p vers 53,4 eV) a été soustrait au signal de l'échantillon et révèle la présence d'un pic vers 54,9 eV attribué au sélénium Se 3d au degré d'oxydation (-II). L'allure du signal du séléniure de fer FeSe dans le même domaine d'énergie tend à montrer également la présence de plusieurs pics. La déconvolution du signal montre la présence de deux pics situés à 55,1 eV et 53,5 eV. Le pic à 53,5 eV est attribué au fer (Fe 3p) de degré d'oxydation (II) et le pic à 55,1 eV est attribué au sélénium (Se 3d) au degré d'oxydation (-II). Le pic situé vers 54,9 eV dans l'échantillon de pyrite + Se^{IV} est donc également attribué au sélénium au degré d'oxydation (-II), le pic du sélénium au degré d'oxydation (IV) dans le composé référence Na₂SeO₃ étant situé vers 58,2 eV. Une réaction d'oxydo-réduction du sélénium (IV) en sélénium (-II) accompagne donc le processus de sorption du sélénium à la surface de la pyrite.

Dans le cas de la chalcopryrite, le solide seul présente dans le domaine d'énergie compris entre 45 et 65 eV un signal déconvolué selon deux composantes centrées sur 55,9 eV et 53,4 eV. L'échantillon de chalcopryrite mis en contact avec une solution de sélénium (-II ou IV) présente un signal composé de plusieurs pics. La soustraction du signal propre à la chalcopryrite met en évidence la présence d'un signal déconvolué en deux composantes centrées respectivement sur 54,6 eV et 53,1 eV. La composante située à 54,6 eV est attribuée au sélénium (Se 3d) au degré d'oxydation (-II).

V.4.b. Spectroscopie d'absorption X

La capacité de sorption de la pyrite synthétique étant supérieure à celle de la pyrite naturelle pour le sélénium, nous avons choisi d'étudier des échantillons de pyrite Alfa par spectroscopie d'absorption X. Les échantillons ont été préparés dans des conditions expérimentales identiques à celles menées pour les études de sorption décrites dans le paragraphe § I.3. Deux échantillons ont été préparés par contact avec une solution de séléniure de sodium et une solution de sélénite de sodium. La concentration initiale en sélénium est de 10^{-4} mol.L⁻¹ et le pH du filtrat est égal à 3,0.

Les spectres des composés références Na₂SeO₃ (sélénium inorganique au degré d'oxydation (IV)) et FeSe (sélénium inorganique au degré d'oxydation (-II)) ont été également enregistrés.

La faible concentration en sélénium dans les échantillons (due à une faible capacité de sorption) nous a imposé d'utiliser la fluorescence comme mode de détection. Aucun spectre EXAFS exploitable n'a pu être extrait des spectres d'absorption.

Les conditions d'acquisition des spectres XANES au seuil K du sélénium sont reportées dans le Tableau 16. Les spectres expérimentaux (moyenne des différentes acquisitions) pour les deux échantillons et les deux composés références sont présentés sur les Figures 58 et 59.

Tableau n°16. Gamme d'énergie et pas d'intégration des spectres d'absorption X au seuil K du sélénium

Seuil K Se théorique	12658 eV	
Acquisitions	Gamme d'énergie	pas
	12580-12640 eV	2 eV/1s
	12640-12700 eV	0,2 eV/4s
	12700-12740 eV	1 eV/2s

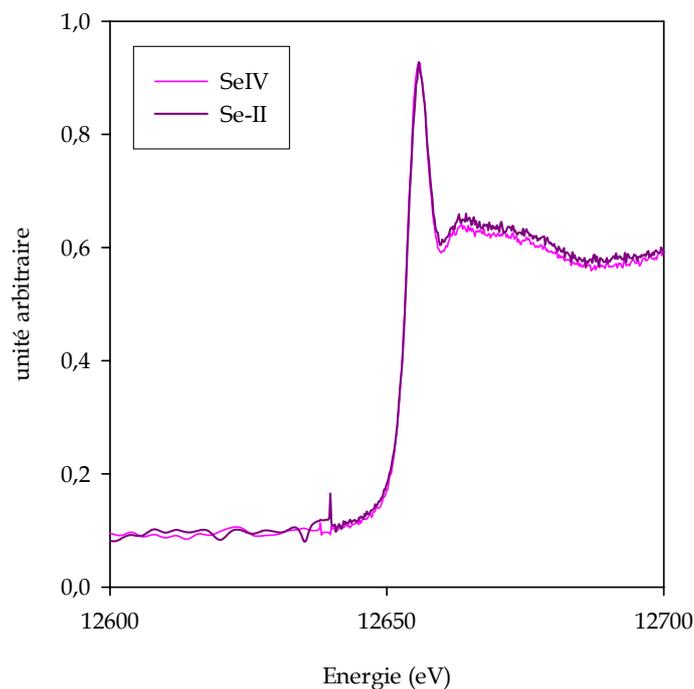


Figure n°58. Spectres XANES normalisés des échantillons de Se^{IV} et $\text{Se}^{\text{-II}}$ sorbés à la surface de la pyrite

Dans le cas du seuil K du sélénium (correspondant à une transition $1s \rightarrow 4p$), un décalage de plusieurs eV a été observé entre les différents degrés de valence formels du sélénium. De nombreuses études ont ainsi été menées avec les spectres XANES du sélénium au seuil K pour identifier la distribution du sélénium dans des systèmes environnementaux (Manceau, 1997 ; Oger, 2004, Tokunaga, 1998).

Le composé de référence FeSe (sélénium au degré d'oxydation (-II)) présente un seuil d'absorption à 12657,6 eV alors que le composé Na_2SeO_3 (sélénium au degré d'oxydation (IV)) présente un seuil d'absorption à 12660,5 eV. Sachant que la résolution en énergie des spectres d'absorption XANES est de 0,2 eV, le seuil d'absorption de FeSe est en adéquation avec la valeur obtenue (12658,0 eV) par Pickering et al. (1995) pour le même solide. Il est, comme attendu, légèrement inférieur aux valeurs d'énergie mentionnées pour le sélénium élémentaire (12658-12659 eV) par Oger et al (2004) et Tokanuga et al. (1998).

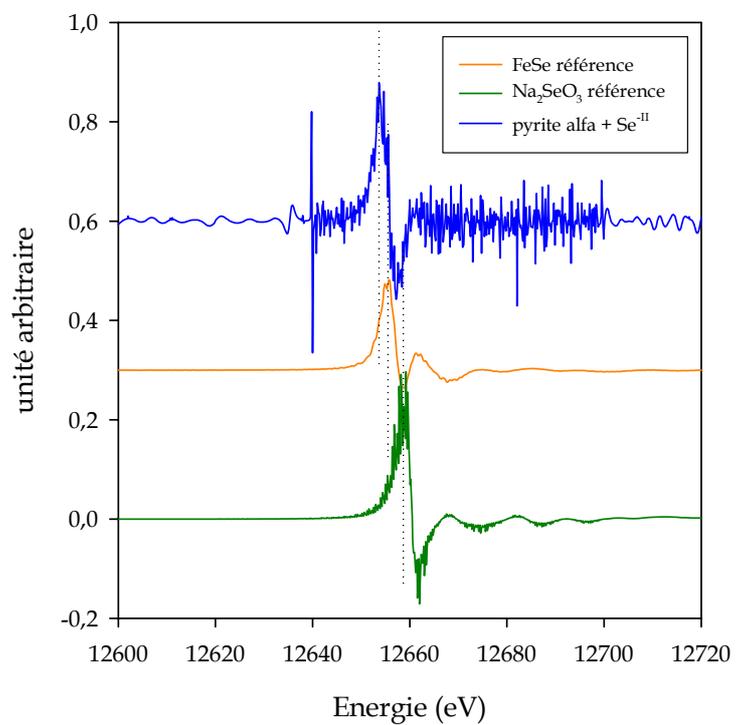
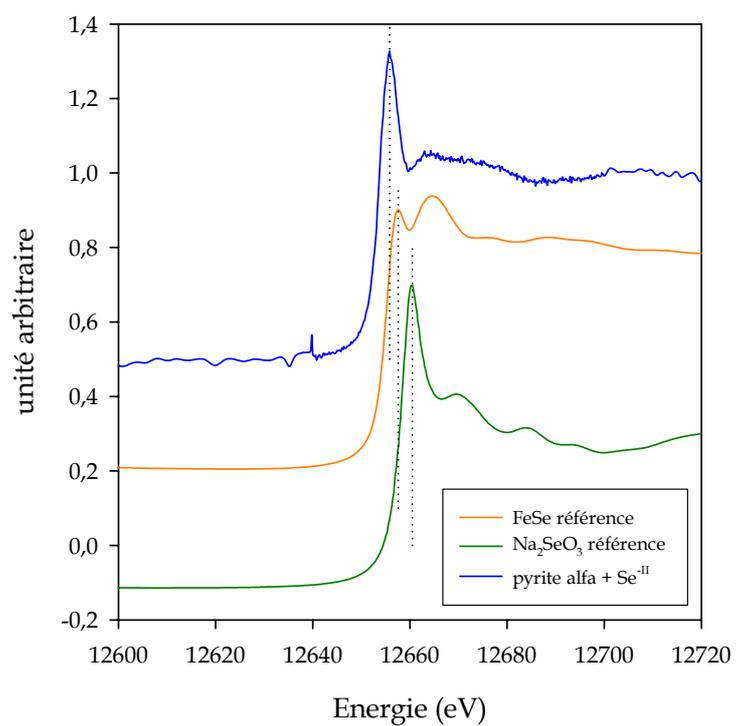


Figure n°59. spectres XANES des composés références FeSe et Na₂SeO₃ et de l'échantillon de pyrite Alfa + Se^{-II} et dérivées premières correspondantes

Le seuil d'absorption du sélénite de sodium (Se^{IV}) est cependant plus bas que la plupart des valeurs d'énergie publiées pour du Se^{IV} (12664-12668 eV) (Oger, 2004 ; Tokanuga, 1998) et correspond dans la littérature au seuil déterminé pour des composés organiques du sélénium de degré d'oxydation (II) (12661 eV, Oger 2004 ; Pickering, 1995). Une telle différence reste sans explication.

Les deux échantillons de pyrite synthétique après sorption de sélénium présentent des spectres XANES similaires, suggérant que le degré d'oxydation du sélénium à la surface des pyrites est identique. Le seuil d'absorption des échantillons situé à 12655,8 eV indique que le sélénium se trouve au degré d'oxydation (-II). Lors de la mise en contact d'une solution de sélénium (IV) avec la pyrite, un processus d'oxydo-réduction, déjà observé par XPS, accompagne donc le processus de sorption à la surface du solide. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature pour des espèces anioniques telles que le Tc^{VII} (réduction en Tc^{IV} (Bock, 1989)), l' U^{VI} (réduction en U^{IV} (Wersin, 1994)) ou le Cr^{VI} (réduction en Cr^{III} (Zouboulis, 1995)) mises en contact avec la pyrite ou différents sulfures métalliques. La réduction du sélénium à la surface de la pyrite est accompagnée d'une oxydation du soufre ou du fer pyritique. Aucun produit d'oxydation n'ayant été observé à la surface des échantillons de pyrite + Se^{IV} par XPS, il est fort probable que le soufre pyritique s'oxyde sous forme de sulfates ou de sulfites, très solubles en milieu aqueux.

Dans le cadre de la modélisation du système pyrite/ $\text{Se}(\text{IV}$ ou -II) par les codes de calculs FITEQL3.2 et JCHESS2.0 utilisant le modèle de la double couche dans la théorie de la complexation de surface, nous introduirons donc des complexes de surface mettant en jeu du sélénium au degré d'oxydation (-II).

Chapitre VI

Modélisation des Résultats Expérimentaux

VI. Modélisation des résultats expérimentaux

Les objectifs principaux de la modélisation sont la détermination des espèces formées à la surface des sulfures métalliques étudiés et des constantes thermodynamiques relatives à ces espèces en vue d'une description quantitative et qualitative des processus observés dans nos conditions expérimentales mais également dans des conditions plus complexes telles que les conditions de stockage en milieu géologique profond.

VI.1. Complexation de surface

Nous avons choisi de décrire les interfaces sulfures métalliques-solution avec le concept de complexation de surface, concept proposant une approche à l'échelle moléculaire des interactions solide-solution et décrivant de manière précise la répartition des ions à l'interface.

Nous rappelons que dans cette approche, la surface de la phase solide est composée d'un nombre fini de groupements réactifs de surface. Ces groupements de surface se comportent comme des acides et/ou des bases faibles induisant par protonation/déprotonation une charge de surface. Ces groupements se comportent également comme des ligands vis-à-vis des ions présents en solution.

VI.1.a. Charge de surface et potentiel de surface

La charge de surface est directement liée aux réactions acido-basiques de surface et aux réactions d'adsorption plus générale. Elle dépend ainsi de la nature et de la densité des groupements réactionnels de surface et de la spéciation en solution.

La présence d'une charge de surface génère une différence de potentiel entre la solution électriquement neutre et l'interface chargée. L'existence d'un gradient de potentiel entre la surface influence le comportement des ions s'approchant ou s'éloignant de la surface. Il engendre une énergie supplémentaire nécessaire à l'approche des ions de la solution (neutre) vers la surface (chargée). Deux composantes, chimique et coulombique, contribuent ainsi à l'énergie de fixation d'un ion sur une surface chargée. La composante chimique correspond à l'énergie de fixation de l'ion sur une surface neutre. La composante coulombique quantifie l'influence de la charge de surface sur l'énergie apparente de fixation. L'enthalpie de sorption s'exprime alors par :

$$\Delta G^{\text{sorp}} = \Delta G^{\text{chim}} + \Delta G^{\text{coul}} \quad \text{Eq. VI.1}$$

Il existe différents modèles de complexation de surface (capacité constante, double couche, triple couche) qui diffèrent par la description de l'évolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la charge de surface.

VI.1.a.1. Modèle de la couche diffuse ou double couche (DLM)

Ce modèle apparente les ions à des charges électriques ponctuelles qui se sorbent à la surface. Les ions sorbés participent ainsi à la charge de surface σ_0 . Cette charge est compensée par une charge σ_d dans la couche diffuse. Le respect de l'électroneutralité implique la relation suivante :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad \text{Eq. VI.2}$$

La description des ions de charge opposée présents au voisinage de la surface tient compte des forces électrostatiques et des mouvements thermiques. La relation entre la charge de surface et le potentiel est issue de la théorie de Gouy-Chapman et s'écrit pour un système à 25°C et pour un électrolyte symétrique de valence z :

$$\sigma_0 = 0,1147.I^{1/2} .\sinh(19,46z\Psi)$$

Eq. VI.3

- avec
- I la force ionique du milieu
 - z la valence de l'électrolyte
 - Ψ le potentiel de surface (en V)

Dans ce modèle, le potentiel de surface diminue au-delà de la première couche de manière exponentielle avec la distance (Figure 60). L'effet de la force ionique est pris en compte mais tous les complexes de surface sont considérés comme des complexes de sphère interne.

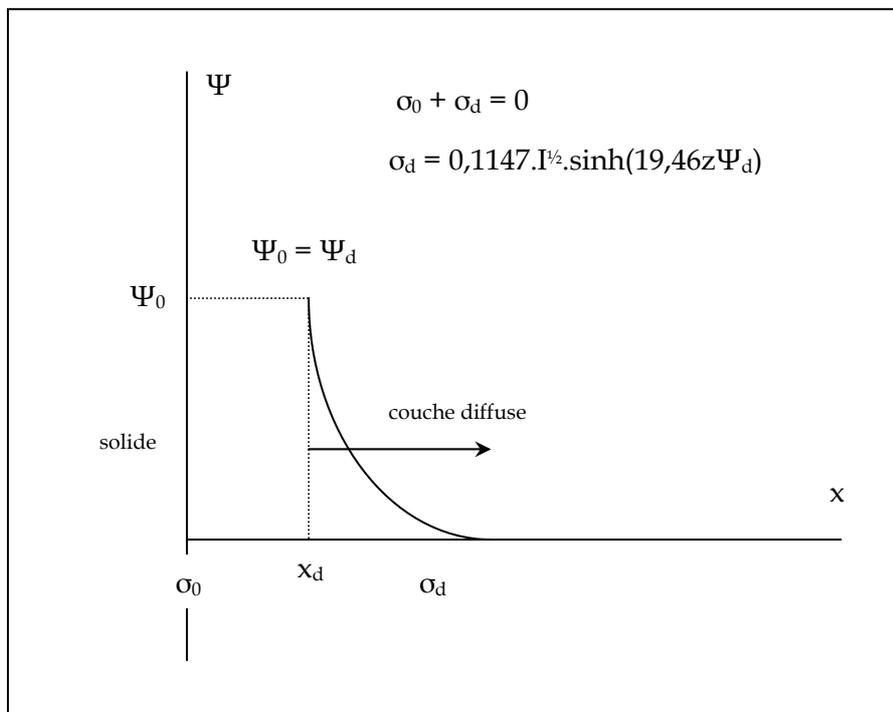


Figure n°60. Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle de la double couche

Ce modèle est généralement considéré comme applicable pour des forces ioniques inférieures à 0,1. Il présente l'avantage de ne comporter que deux types de paramètres ajustables : les constantes d'acidité de surface et le nombre total de sites de surface.

VI.1.a.2. Modèle à capacité surfacique constante (CCM)

Ce modèle est un cas simplifié du modèle de la couche diffuse où la double couche est assimilée à un condensateur plan de capacité C . Le potentiel de surface devient alors une fonction linéaire de la charge de surface :

$$\sigma = C.\Psi \quad \text{Eq. VI.4}$$

avec C la capacitance ($F.m^{-2}$), constante pour un système donné et pour une force ionique donnée (Figure 61).

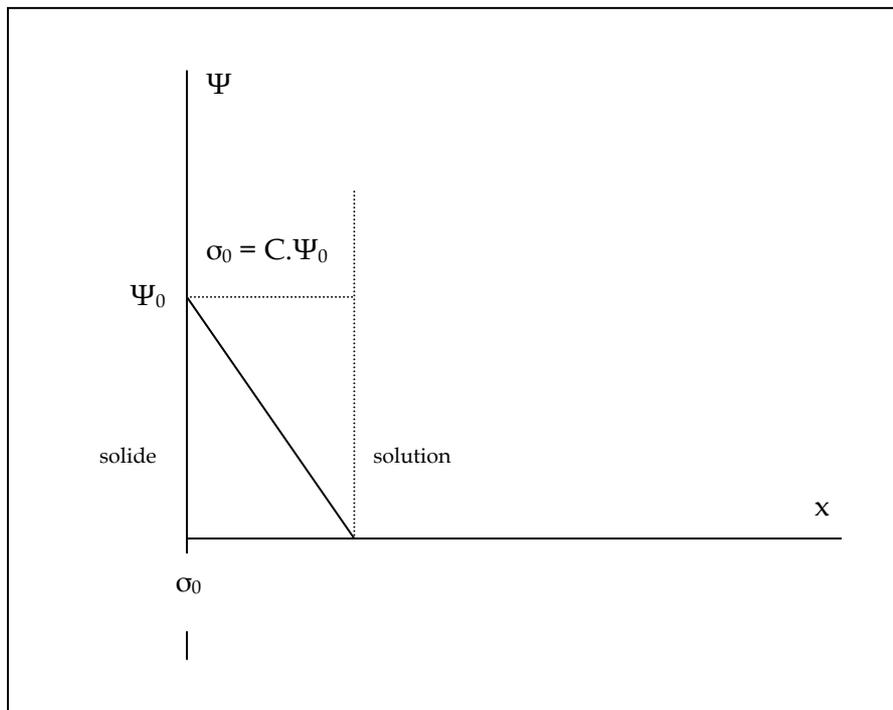


Figure n°61. Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle à capacité constante

Ce modèle comporte trois types de paramètres ajustables : les constantes d'acidité de surface, le nombre total de sites de surface et la capacité C . Il ne prend pas en compte l'effet de la force ionique et tous les complexes de surface sont localisés sur un même plan. Il est valable

pour des systèmes de force ionique élevée ($> 0,1$) ou ayant des valeurs de potentiel faible (< 25 mV).

VI.1.a.3. Modèle de la triple couche (TLM)

Le modèle de la triple couche postule l'existence de 3 plans au niveau de l'interface solide-liquide. Un plan de surface où se trouvent les complexes de sphère interne (ayant perdu leurs molécules d'eau de solvation), caractérisé par une charge σ_0 et un potentiel Ψ_0 , le plan interne de Helmholtz où se trouvent les complexes de sphère externe (solvatés) caractérisé par une charge σ_β et un potentiel Ψ_β et le plan externe de Helmholtz qui délimite la partie de la couche diffuse la plus proche de la surface et caractérisé par charge σ_d et un potentiel Ψ_d .

Les relations charge-potentiel dans les deux premières couches sont données par la théorie de Grahame, celle dans la couche diffuse étant toujours donnée par une relation type Gouy-Chapman (Figure 62). Le respect de l'électroneutralité dans le système implique :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \qquad \text{Eq. VI.5}$$

Ce modèle propose une description très complète de l'interface solide -solution mais est également très difficile à utiliser. Son principal inconvénient est le nombre élevé de paramètres ajustables qu'il nécessite : les constantes d'acidité de surface, le nombre total de sites, les capacités C_1 et C_2 et les constantes de formation des paires d'ions (complexes de sphère externe).

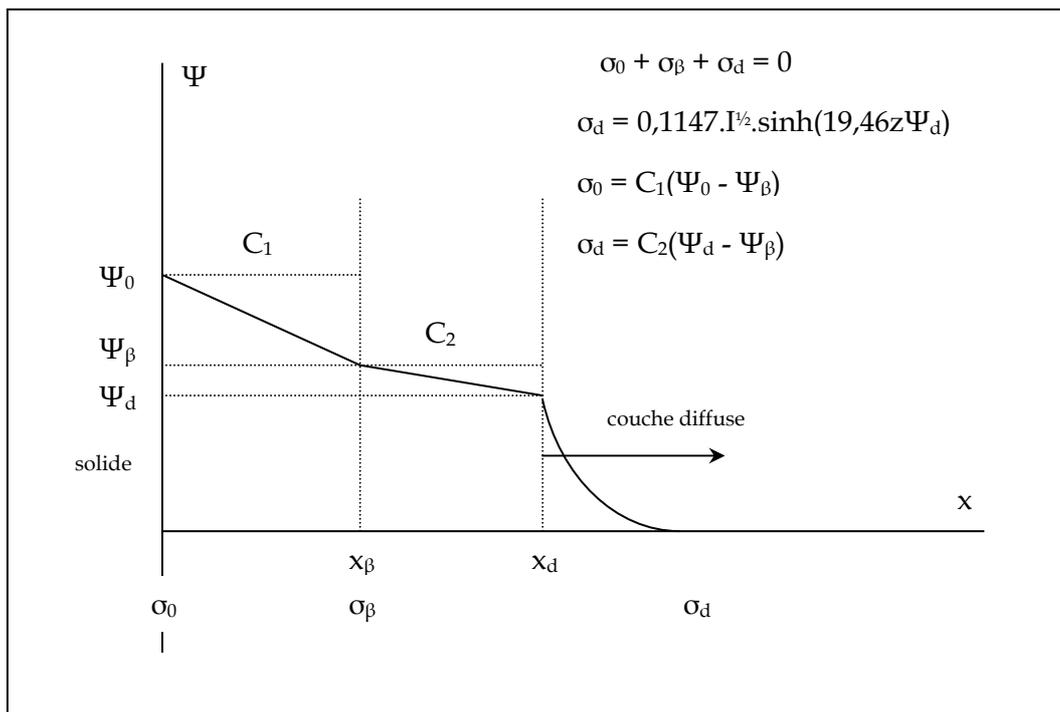


Figure n°62. Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle de la triple couche

Le modèle à capacité constante ne tenant pas compte des effets de la force ionique et n'étant utilisable qu'à force ionique élevée et/ou aux faibles valeurs de potentiel de surface, il apparaît peu adapté pour décrire les résultats expérimentaux décrits dans cette étude.

Le modèle de la triple couche décrit correctement la structure de l'interface mais nécessite un nombre de paramètres élevé, offrant ainsi un grand degré de liberté susceptible de diminuer la crédibilité des paramètres déterminés.

Nous avons donc choisi d'utiliser le modèle de la double couche (DLM) pour modéliser nos résultats expérimentaux. Les paramètres ajustables sont les constantes d'acidité de surface et le nombre total de sites de surface. Sachant que le nombre total de sites de surface peut être estimé expérimentalement et que les constantes d'acidité sont liées aux points de charge nulle et isoélectrique, le degré de liberté lors de la modélisation des données expérimentales est assez restreint.

VI.1.b. Constantes intrinsèques

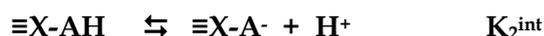
Les constantes intrinsèques correspondent aux constantes d'acidité ou de complexation dans le cas d'une surface non chargée et à force ionique nulle (composante chimique). Nous avons mentionné dans le paragraphe § VI.1.a. qu'une composante coulombique était générée par la différence de potentiel entre la surface chargée et la solution neutre. Les constantes apparentes de réactions de surface comportent les deux composantes, chimique et coulombique, et sont liées aux constantes intrinsèques par la relation :

$$K_{app} = K^{int} \cdot \exp(\Delta z \cdot F \cdot \Psi / RT)$$

- avec
- K_{app} la constante de complexation apparente
 - K^{int} la constante de complexation intrinsèque
 - Δz la variation de charge du complexe de surface
 - Ψ le potentiel de surface

VI.1.b.1. Constantes intrinsèques d'acidité de surface

Dans l'hypothèse que la surface du solide est composée d'un nombre fini de sites réactionnels notés $\equiv X-AH$ ayant un comportement amphotère c'est-à-dire pouvant fixer ou libérer des ions, les réactions d'ionisation de surface responsables du comportement amphotère de la surface peuvent être définies comme :



Les constantes d'acidité de surface intrinsèques K_i^{int} sont alors données à force ionique constante par :

$$K_1^{int} = \frac{\{=X-AH\} \cdot \{H_s^+\}}{\{=X-AH_2^+\}} = \frac{[=X-AH] \cdot \{H_s^+\} \cdot e^{-\Psi F/RT}}{[=X-AH_2^+]}$$

$$K_2^{int} = \frac{\{=X-A\} \cdot \{H_s^+\}}{\{=X-AH\}} = \frac{[=X-A] \cdot \{H_s^+\} \cdot e^{-\Psi F/RT}}{[=X-AH]}$$

avec - R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

- F la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- T la température absolue (K)

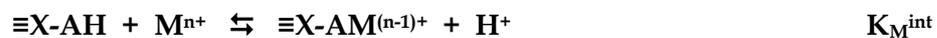
- Ψ le potentiel de surface (V)

- H_s^+ un proton libéré par la surface et non relargué dans la couche diffuse.

Les notations [] et { } représentent respectivement la concentration et l'activité de l'espèce considérée.

VI.1.b.2. Constantes intrinsèques de complexation de surface

Les réactions acido-basiques sont en réalité un cas particulier des réactions de sorption d'espèces M^{n+} en solution telles que :



La constante de complexation de surface intrinsèque K_M^{int} s'écrit alors :

$$K_M^{int} = \frac{\{=X-AM^{(n-1)+}\} \cdot \{H_s^+\}}{\{=X-AH\} \cdot \{M^{n+}\}} = \frac{[=X-AM^{(n-1)+}] \cdot \{H_s^+\} \cdot e^{-(n-1)\Psi F/RT}}{[=X-AH] \cdot [M^{n+}] \cdot \gamma_M}$$

avec γ_M le coefficient d'activité du cation M^{n+} .

VI.2. Présentation des codes de calcul

VI.2.a. FITEQL3.2 (Westall et Herbelin, 1996)

Le code de calcul FITEQL3.2 est utilisé pour déterminer les constantes intrinsèques d'acidité et de complexation de surface. Le code optimise par itération les valeurs des constantes intrinsèques en minimisant les différences entre les données calculées et les données expérimentales avec une procédure non linéaire d'optimisation des carrés des erreurs. La qualité de l'ajustement est donnée par le facteur $wsos/df$, correspondant à la variance, c'est-à-dire à la somme des carrés résiduels divisés par le degré de liberté et par la déviation standard σ_{std} pour chaque paramètre ajustable. Ces deux grandeurs sont reportées dans le fichier de sortie.

Dans le fichier d'entrée est définie une série de composants j intervenant dans les équilibres chimiques de surface et à partir desquels sont définies les espèces i produites dans des réactions impliquant uniquement les composants j , les réactions étant décrites sous forme matricielle.

VI.2.b. JCHESS2.0 (Van der Lee, 1999)

JCHESS est un code géochimique permettant de calculer l'état d'équilibre de systèmes complexes. Il n'a pas pour vocation d'optimiser des constantes thermodynamiques mais de décrire la spéciation d'un système défini via des bases de données thermodynamiques et le modèle de la double couche basé sur la théorie de la complexation de surface. Contrairement à FITEQL3.2, il permet de prendre en compte un ensemble de réactions 'secondaires' telles les réactions d'oxydo-réduction ainsi que les processus de précipitation et de dissolution.

VI.3. Procédures d'ajustement

VI.3.a. Propriétés acido-basiques

VI.3.a.1. Dissolution et potentiel rédox en fonction du pH

Nous avons observé, en suspension aqueuse, des comportements dissemblables entre les pyrites synthétique et naturelle, tant au niveau de la dissolution qu'au niveau du potentiel rédox du système solide-liquide. Le code géochimique JCHESS2.0 a été utilisé pour simuler la spéciation à l'équilibre thermodynamique des différents éléments présents dans les systèmes sulfure métallique-sel de fond en fonction du pH et le potentiel rédox régissant ces systèmes à l'équilibre.

La Figure 63 représente les teneurs en fer et en soufre dissous dosés expérimentalement et calculés par JCHESS2.0 en fonction du pH pour les systèmes de pyrites synthétique et naturelle et montre que les résultats expérimentaux présentent un décalage avec les équilibres calculés avec JCHESS2.0.

Les deux pyrites, synthétique et naturelle, ont des comportements différents en milieu aqueux dus à un ensemble de paramètres tels que les impuretés présentes dans leur réseau cristallin, la voie de synthèse pour la pyrite Alfa, la cristallisation, le mode de broyage ou encore le mode de lavage. Ces paramètres, très délicats à inclure dans les bases de données, impliquent que les substrats étudiés n'ont pas un comportement idéal. Il n'est donc pas surprenant que les dosages expérimentaux et calculés ne se superposent pas. Les comportements simulés et observés sont par ailleurs qualitativement proches en fonction du pH.

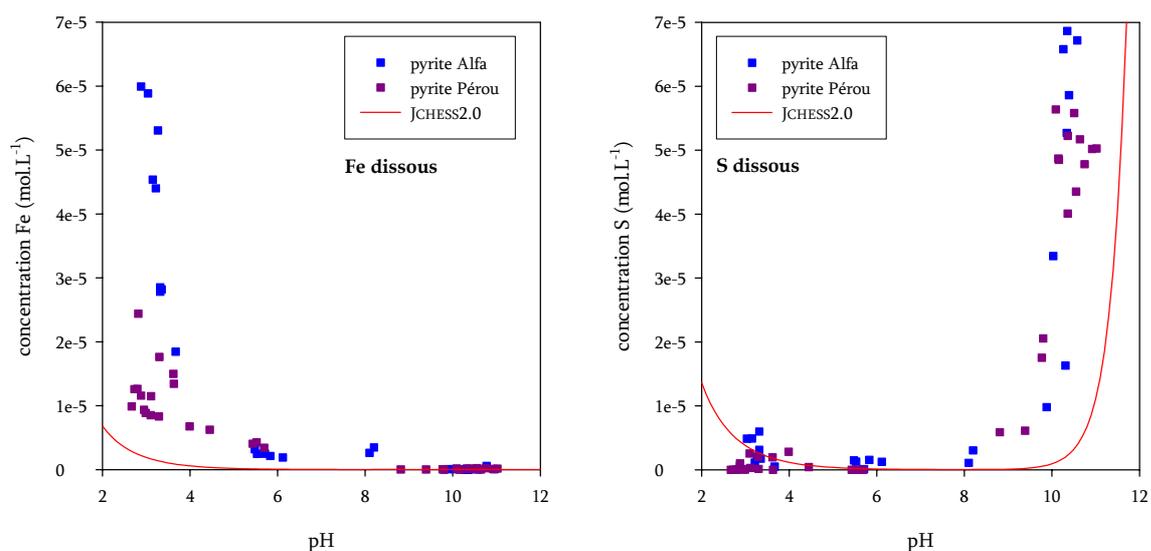


Figure n°63. Concentration en fer et en soufre dissous pour la pyrite : comparaison entre les dosages expérimentaux et les teneurs calculées avec JCHESS2.0

En milieu acide, une partie de la pyrite se dissout de manière congruente, le fer dissous se trouve alors sous forme Fe^{2+} alors que le soufre dissous consiste en un mélange de sulfures et de sulfates.

En milieu neutre, la dissolution de la pyrite est très faible et augmente de nouveau en milieu très basique. Dans ce domaine de pH, la teneur en soufre dissous est très importante dans le milieu aqueux alors que le fer dissous forme des composés insolubles.

Contrairement au système pyrite-solution, le comportement du système chalcopryrite-solution n'est pas qualitativement proche de celui calculé par JCHESS2.0 (Figure 64). Expérimentalement, la teneur en fer dissous est très importante en milieu acide puis diminue avec le pH, vraisemblablement pour former des composés insolubles ou en raison d'une dissolution quantitativement moindre de la chalcopryrite en milieu neutre.

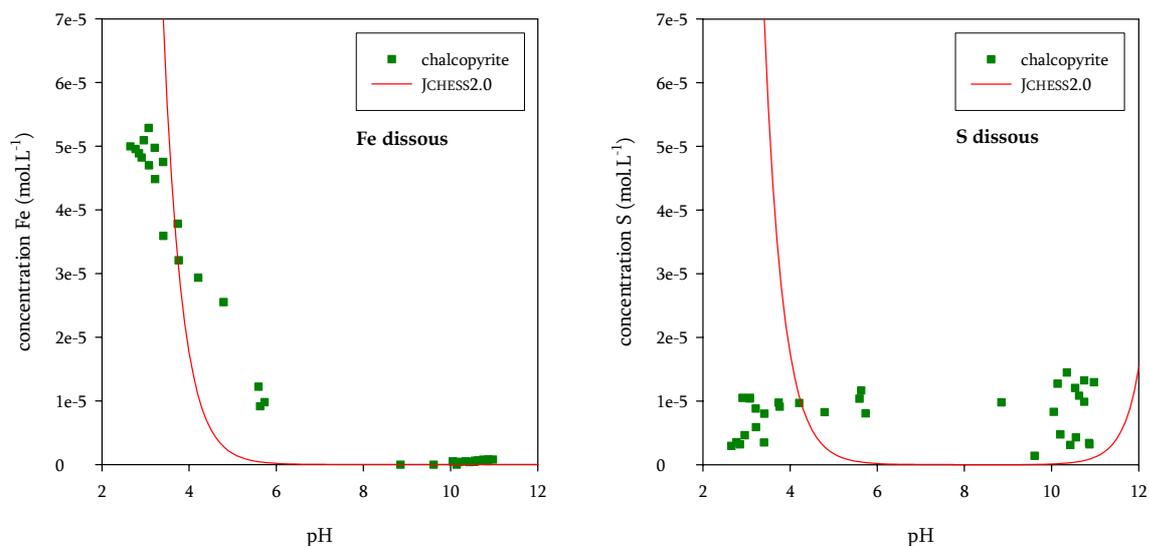


Figure n°64. Concentration en fer et en soufre dissous pour la chalcopyrite : comparaison entre les dosages expérimentaux et les teneurs calculées avec JCHESS2.0

Par ailleurs, la teneur en soufre dissous est relativement constante sur l'ensemble du domaine de pH étudié et aucune teneur significative en cuivre dans le milieu aqueux n'a été observée également sur l'ensemble du domaine de pH étudié.

Si l'absence de cuivre dissous dans le système simulé a également été observée, la teneur en soufre calculée dépend fortement du pH. Elle est égale à la teneur en fer dissous en milieu acide, diminue jusqu'à des concentrations négligeables en milieu neutre et augmente de nouveau en milieu basique. Le comportement qualitatif de la chalcopyrite naturelle n'est donc pas simulé par JCHESS2.0.

Les potentiels rédox des suspensions d'étude sont principalement régis par les espèces du fer et du soufre dissous dans le milieu aqueux. La spéciation des systèmes expérimentaux et calculés n'étant pas concordante, les potentiels rédox calculés (Figures 65 et 66) sont décalés de plusieurs centaines de mV par rapport aux systèmes expérimentaux.

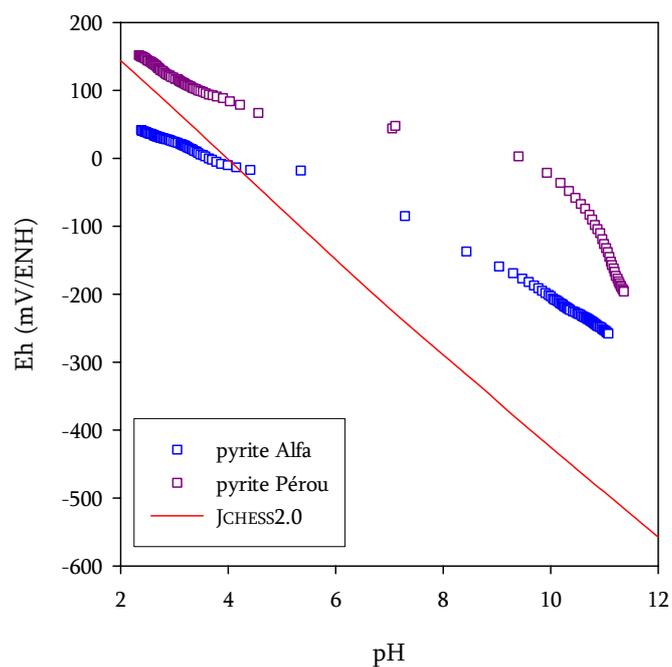


Figure n°65. Comparaison entre les mesures de potentiel rédox expérimentales de suspensions de pyrites synthétique et naturelle et les potentiels rédox calculés par JCHESS2.0

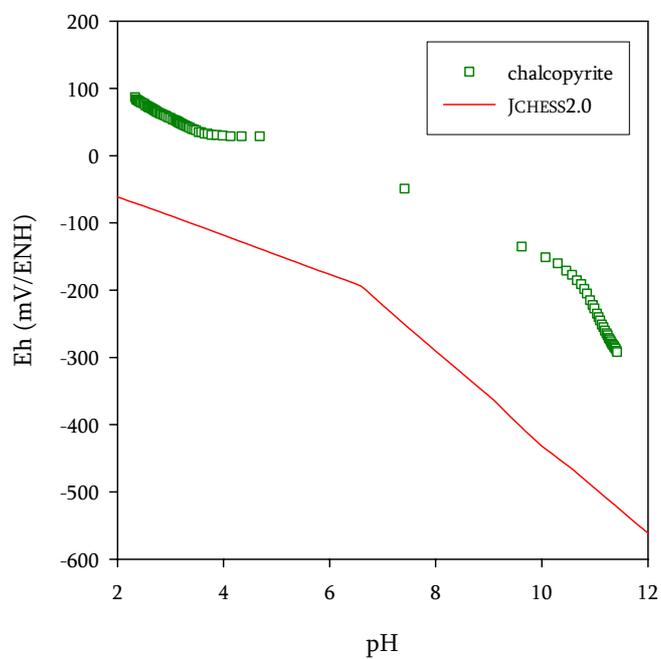


Figure n°66. Comparaison entre les mesures de potentiel rédox expérimentales de suspensions de chalcopyrite et les potentiels rédox calculés par JCHESS2.0

VI.3.a.2. Constantes d'acidité de surface

Les études cristallographiques et les analyses de surface par XPS nous ont donné quelques indications quant à la nature des sites réactionnels de surface. En admettant que la phase d'hydratation des sulfures s'apparente à celle des oxydes métalliques, deux types de sites réactionnels se forment potentiellement en surface :

- l'un issu de l'adsorption d'un proton au niveau d'un atome de soufre, noté formellement $\equiv\text{X-SH}$,
- l'autre issu de l'adsorption d'un hydroxyde au niveau d'un atome métallique, noté formellement $\equiv\text{Y-OH}$.

Nous avons également montré que la stoechiométrie de surface différait légèrement de la stoechiométrie du solide massif. Un déficit en cation métallique est observé en surface, d'où une prédominance probable de sites $\equiv\text{X-SH}$. Nous avons également montré la présence de plusieurs types d'atomes de soufre de surface pouvant potentiellement avoir des propriétés acido-basiques différentes.

En outre, l'électronégativité de l'atome de soufre étant plus faible que celle de l'atome d'oxygène, les sites $\equiv\text{X-SH}$ sont potentiellement plus acides que les sites $\equiv\text{Y-OH}$ et la formation d'espèces telles que $\equiv\text{X-SH}_2^+$ est peu probable, l'atome de soufre n'étant pas suffisamment électro-négatif pour attirer deux protons.

Les simulations de dissolution par JCHESS2.0 ont montré que les systèmes expérimentaux et thermodynamiques étaient relativement éloignés. Nous avons donc choisi de déterminer les constantes intrinsèques d'acidité de surface avec le code FITEQL3.2 à partir d'un nombre d'équilibres limité.

Dans un premier temps, un seul site de surface noté $\equiv\text{X-AH}$ a été introduit dans le code de calcul FITEQL3.2. L'écriture d'un site de surface étant purement formelle dans le code de calcul FITEQL3.2, cette notation ne suppose pas l'existence d'un site issu de la protonation

d'un atome de soufre plutôt que celle d'un site de l'hydroxylation d'un atome métallique. Ensuite, compte tenu de la description théorique de la surface d'un sulfure métallique, d'autres sites ont été introduits dans le code de calcul, correspondant à la coexistence de deux ou trois types de sites différents.

Les paramètres suivants sont introduits dans le code de calcul FITEQL3.2 afin de déterminer les constantes intrinsèques d'acidité de surface :

- la surface spécifique du solide ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$),
- la concentration en solide ($\text{g}.\text{L}^{-1}$),
- la concentration en protons libres (pH de la suspension),
- la concentration en sites de surface ($\text{mol}.\text{L}^{-1}$),
- la force ionique.

Les valeurs des constantes extraites du fichier de sortie sont calculées à la force ionique introduite dans le fichier d'entrée. Les constantes intrinsèques ont donc été obtenues en appliquant l'équation de Davies (Sigg, 2000) aux constantes calculées par FITEQL3.2.

VI.3.b. Constantes de complexation de surface

Pour la détermination des équilibres de complexation de surface et les constantes associées, nous avons supposé que les groupements de surface intervenant dans les processus de complexation étaient les mêmes que ceux déterminés pour les titrages acido-basiques.

Bartschat et al. (1992) ont introduit des sites de complexation différents pour les protons et les cations métalliques avec l'idée que les cations de rayon ionique élevé ne pouvaient accéder à la totalité des sites. Nous avons montré par ailleurs dans cette étude que, dans le cas de la pyrite Alfa, la concentration en cuivre introduit avait une influence sur la concentration en fer en solution, suggérant ainsi des processus d'interface autres que de la complexation de surface. Ces processus peuvent alors générer d'autres sites de surface ou

modifier la concentration en sites de surface déterminée à partir des titrages potentiométriques. Des groupements de surface spécifiques à la complexation de surface peuvent de ce fait être envisagés. Malgré cela, afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, nous avons principalement utilisé les sites de surface déterminés pour les titrages potentiométriques.

De nombreux équilibres de complexation de surface peuvent être introduits dans les codes de calcul : des complexes monodentates ou bidentates, des complexes binaires ou ternaires, des complexes avec des groupements de surface protonés, déprotonés ou neutres ou encore des complexes avec des espèces hydrolysées pour les espèces cationiques.

Plusieurs outils nous ont permis de limiter la nature des complexes de surface possibles. Premièrement, les spectres haute résolution obtenus par spectroscopie de photoélectrons X et les spectres d'absorption XANES nous ont fourni des informations importantes sur le degré d'oxydation de l'espèce sorbée. Les analyses XPS nous ont fourni également des informations sur la présence d'hydroxydes ou de sulfates de surface.

Deuxièmement, des simulations par JCHESS2.0 ont été effectuées afin de déterminer la nature des espèces en solution et la répartition des espèces de surface en absence d'adsorption spécifique en fonction du pH. Les complexes de surface les plus probables sont alors introduits dans la base de donnée JCHESS et les constantes associées sont ajustées grossièrement à l'aide de l'interface graphique JPLOT.

Les équilibres et les constantes ainsi définis sont ensuite introduits dans le code de calcul FITEQL3.2 et les constantes de complexation de surface sont ajustées par itération.

Il est à noter que l'ensemble des modélisations ont été effectuées avec un nombre limité de complexes de surface, l'objectif d'une modélisation étant de représenter les processus de surface de manière simplifiée avec des espèces jouant un rôle significatif.

VI.4. Résultats expérimentaux

Nous avons choisi de décrire le comportement de chaque solide séparément afin de mettre en évidence leurs comportements et leurs particularités.

VI.4.a. Pyrite synthétique Alfa et pyrite naturelle du Pérou

VI.4.a.1. Acidité de surface

L'ajustement des données expérimentales a été correctement effectué avec un seul site de surface. Toutefois, nous avons choisi de décrire les propriétés de surface de la pyrite synthétique Alfa et de la pyrite naturelle du Pérou avec, pour chacune, deux groupements différents, $\equiv\text{X-AH}$ et $\equiv\text{Y-AH}$ afin d'être en accord avec la description de la surface d'un sulfure métallique.

Le premier groupement $\equiv\text{X-AH}$ a un comportement amphotère, tel que fréquemment observé dans le cas d'oxydes métalliques alors que pour le second groupement $\equiv\text{Y-AH}$, l'espèce protonée $\equiv\text{Y-AH}_2^+$ est négligeable dans tous les calculs. Les propriétés acido-basiques de la pyrite synthétique Alfa et de la pyrite naturelle du Pérou ont été décrites avec deux sites distincts de surface.

En accord avec la faible électronégativité de l'atome de soufre par rapport à un atome d'oxygène, le site réactionnel $\equiv\text{Y-AH}$ pourrait être issu de la protonation d'un atome de soufre de surface, le site réactionnel $\equiv\text{X-AH}$ étant ainsi attribué à un groupement issu de l'hydroxylation de l'atome de fer de surface.

Il est à noter que les différents types d'atomes de soufre mis en évidence par XPS à la surface de la pyrite par certains auteurs ne forment pas tous des sites réactionnels de surface ou forment des sites réactionnels de surface aux propriétés acido-basiques trop proches pour être différenciées par calcul.

Les Figures 67 et 69 présentent les titrages expérimentaux et les courbes calculées par le code FITEQL3.2 du système pyrite (synthétique ou naturelle)/milieu NaClO_4 . Les Figures 68 et 70 présentent l'évolution des concentrations des différentes espèces de surface et de la charge de surface en fonction du pH. Les Tableaux 17 et 18 présentent la concentration en sites réactionnels et les constantes intrinsèques d'acidité de surface des pyrites synthétique et naturelle ainsi que le facteur w_{sos}/df représentatif de la qualité de l'ajustement.

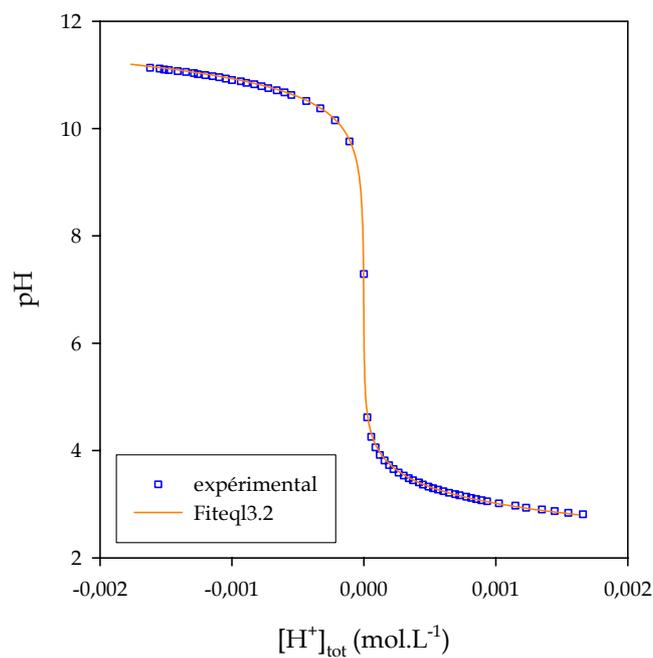


Figure n°67. Titrage potentiométrique expérimental de la pyrite synthétique Alfa et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2

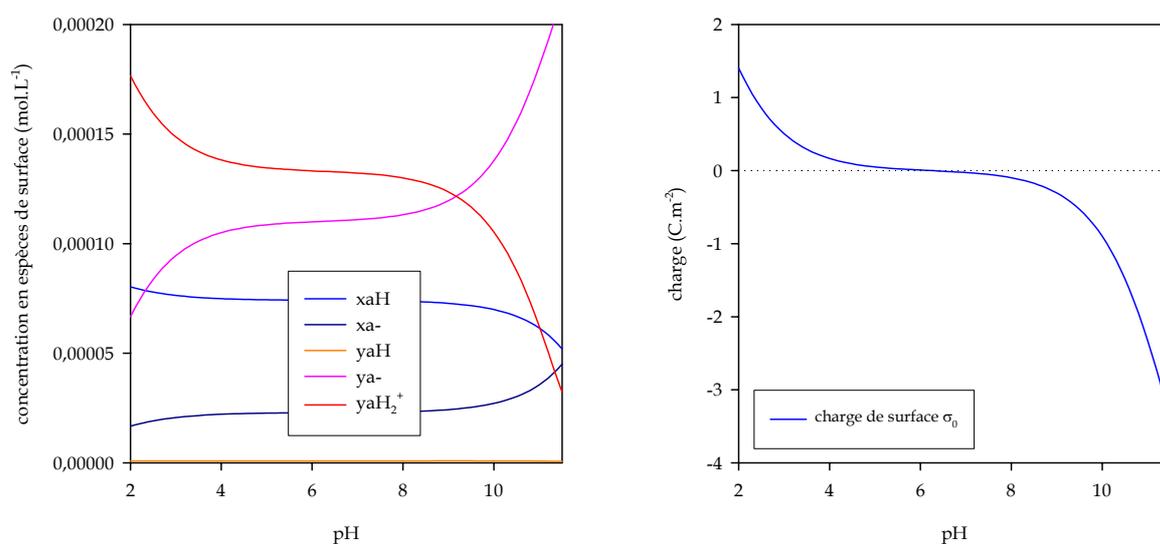


Figure n°68. Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH

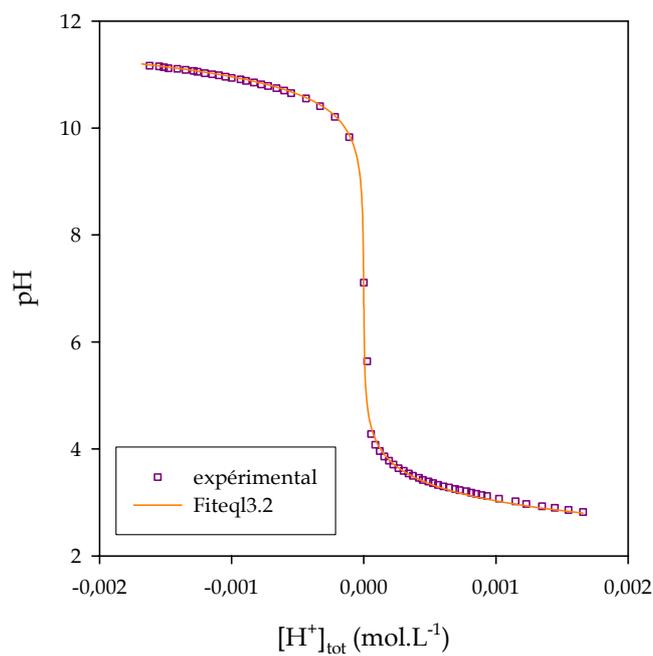


Figure n°69. Titrage potentiométrique expérimental de la pyrite naturelle du Pérou et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2

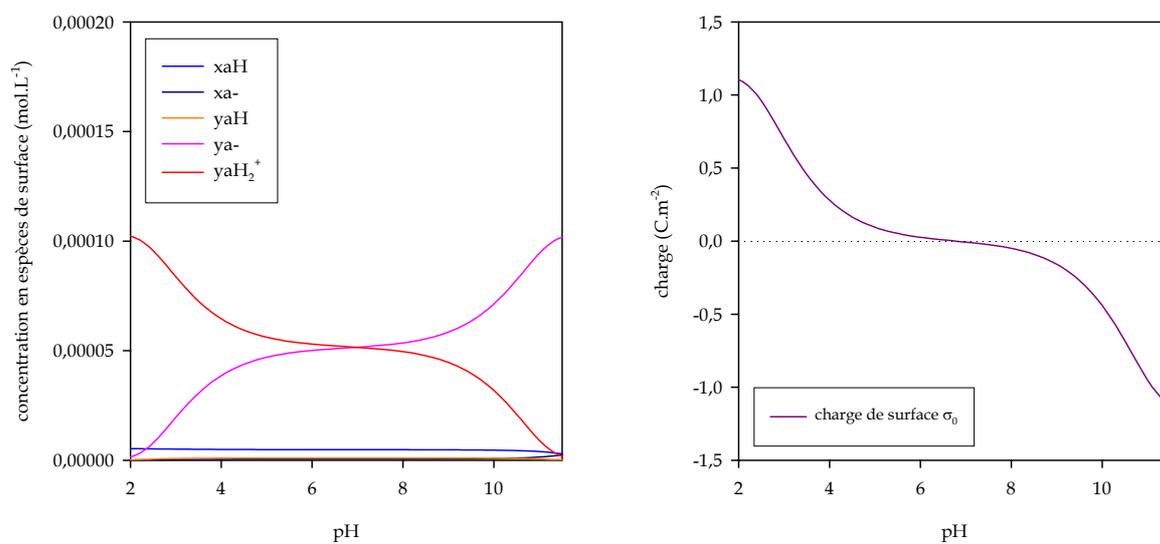


Figure n°70. Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH

Tableau n°17. Paramètres acido-basiques de la pyrite synthétique Alfa

	densité (sites.nm ⁻²)	logK ₁ ^{int}	logK ₂ ^{int}	wsos/df
≡X-AH	70 ± 5	-5,67 ± 0,10	-6,40 ± 0,05	5,8
≡Y-AH	9,6 ± 1,8	-	-5,7 ± 0,6	

Tableau n°18. Paramètres acido-basiques de la pyrite naturelle du Pérou

	densité (sites.nm ⁻²)	logK ₁ ^{int}	logK ₂ ^{int}	wsos/df
≡X-AH	32	-6,89 ± 0,06	-6,95 ± 0,05	13,1
≡Y-AH	5,8	-	-6,6 ± 0,7	

La densité de sites déterminée par calcul est très élevée par rapport à celle déterminée expérimentalement et n'a pas de réalité chimique. Une telle densité résulte des processus de dissolution venant interférer (hydrolyse des ions Fe²⁺, protonation et déprotonation des espèces soufrées en solution) dans les processus de protonation/déprotonation des sites de surface.

La charge de surface calculée est globalement nulle entre pH 5 et pH 9, les groupements de surface se protonant et se déprotonant uniquement dans les domaines de pH extrêmes. Cette charge calculée n'est pas en adéquation avec les mesures électrocinétiques et correspond plus à un comportement d'oxyde métallique que de sulfure métallique.

Plusieurs auteurs ont déjà comparé les résultats obtenus par méthode électrocinétique et méthode potentiométrique pour des sulfures métalliques (Fornasiero, 1992 ; Kornicker, 1991) et ont montré que les résultats obtenus par potentiométrie correspondaient à des points isoélectriques d'oxydes métalliques.

Remarque

Nous n'avons pas réussi à ajuster ces titrages expérimentaux avec le code de calcul JCHESS2.0 en raison de l'écart entre les comportements de dissolution expérimental et simulé ainsi que la complexité de la spéciation du système.

VI.4.a.2. Sorption d'euporium

Les fronts de sorption déterminés expérimentalement avec les pyrites synthétique et naturelle sont superposables, suggérant un mécanisme similaire à la surface des deux solides. Les spectres haute résolution de l'euporium Eu 3d montrent que l'euporium est au degré d'oxydation (III) à la surface des deux solides. Les spectres haute résolution du soufre S 2p et de l'oxygène O 1s montrent la présence d'espèces hydroxylées et/ou de sulfates insolubles à la surface du solide.

L'allure du front de sorption tend à montrer de nouveau qu'un seul type de complexe de surface se forme à la surface des pyrites. Des complexes de surface monodentates et bidentates avec des espèces d'euporium (III) ont été introduits dans le code de calcul FITEQL3.2 pour modéliser le comportement de l'euporium à la surface des solides. Le complexe $\equiv X-AEu(OH)_2$ a permis d'obtenir le meilleur ajustement des points expérimentaux de sorption. La Figure 71 présente les points expérimentaux de la sorption de l'euporium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH. Les équilibres et les valeurs de constantes intrinsèques sont reportés dans le Tableau 19.

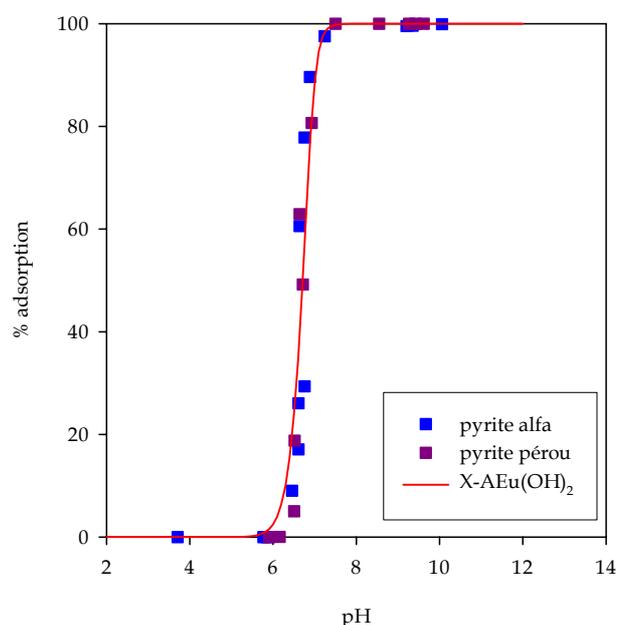


Figure n°71. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption d'euporium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'un complexe de surface $\equiv X-AEu(OH)_2$

Tableau n°19. Equilibres et constantes de complexation de surface d'euporium à la surface des pyrites synthétique et naturelle

		$\log K_{se}^{int}$	wsos/df
Pyrite Alfa	$\equiv X-AH + Eu^{3+} - 3 H^+ + 2 H_2O \rightleftharpoons \equiv X-AEu(OH)_2$	$-16,29 \pm 0,02$	15,3
Pyrite Pérou	$\equiv X-AH + Eu^{3+} - 3 H^+ + 2 H_2O \rightleftharpoons \equiv X-AEu(OH)_2$	$-15,87 \pm 0,02$	15,7

L'allure du front de sorption d'euporium à la surface des pyrites est très proche de l'allure d'un front de précipitation. L'ajustement des points expérimentaux par un seul complexe de surface non chargé tend également à montrer que le processus observé est une précipitation. Il est par ailleurs troublant que le comportement des deux pyrites ne soit pas distinct.

En outre, comme les spectres haute résolution des régions du soufre S 2p et de l'oxygène O 1s des échantillons de pyrite mis en contact avec de l'euporium ont montré la présence

d'espèces insolubles contenant des sulfates et/ou la présence d'oxygène sous forme d'hydroxydes, nous avons effectué des simulations avec le code JCHESS2.0 avec l'hypothèse d'une précipitation d'hydroxyde d'euporium $\text{Eu}(\text{OH})_3$ et/ou de sulfate d'euporium $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.

Le sulfate d'euporium $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ne se forme pas dans les conditions d'étude alors que la précipitation d'hydroxyde d'euporium décrit correctement l'allure du front de sorption formé par les points expérimentaux (Figure 72). La constante de précipitation introduite dans la base de donnée a été légèrement modifiée pour ajuster les points expérimentaux. Cette modification de la constante de formation de l'hydroxyde d'euporium peut se justifier par la présence d'espèces sulfatées ($\text{Eu}(\text{SO}_4)^+$ et $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2^-$) de concentration non connue, ces espèces étant complexantes pour les ions euporium dans le milieu aqueux.

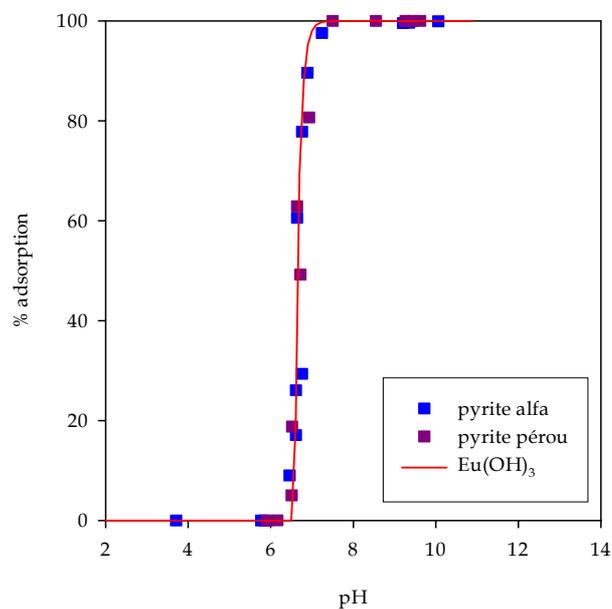


Figure n°72. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption d'euporium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation d'hydroxyde d'euporium

En conclusion, les points expérimentaux de sorption de l'euporium à la surface des pyrites peuvent être décrits soit par la précipitation d'hydroxyde d'euporium soit par la formation d'un seul complexe de surface non chargé $\equiv X-AEu(OH)_2$.

VI.4.a.3. Sorption de sélénium

Les spectres haute résolution du sélénium Se 3d et les spectres XANES ont permis de montrer que le sélénium était présent au degré d'oxydation (-II) à la surface de la pyrite. En conséquence, les points expérimentaux obtenus respectivement par sorption de Se^{IV} et de Se^{II} à la surface de la pyrite (synthétique ou naturelle) ont été regroupés dans un même système pour la modélisation.

Les allures des fronts de sorption pour les pyrites synthétique et naturelle ne sont pas comparables.

VI.4.a.3.1. Pyrite Alfa

L'allure du front de sorption tend à montrer qu'un seul type de complexe de surface se forme à la surface de la pyrite. Différents complexes de surface bidentates et monodentates formés entre les sites de surface et des espèces de sélénium (-II) ont été introduits dans le code de calcul pour modéliser le comportement du sélénium à la surface de la pyrite synthétique. Le complexe de surface $\equiv X-AH-SeH_2$ a permis d'obtenir le meilleur ajustement des points expérimentaux de sorption. La Figure 73 présente les points expérimentaux de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH. Les équilibres et les valeurs de constantes intrinsèques sont reportés dans le Tableau 20.

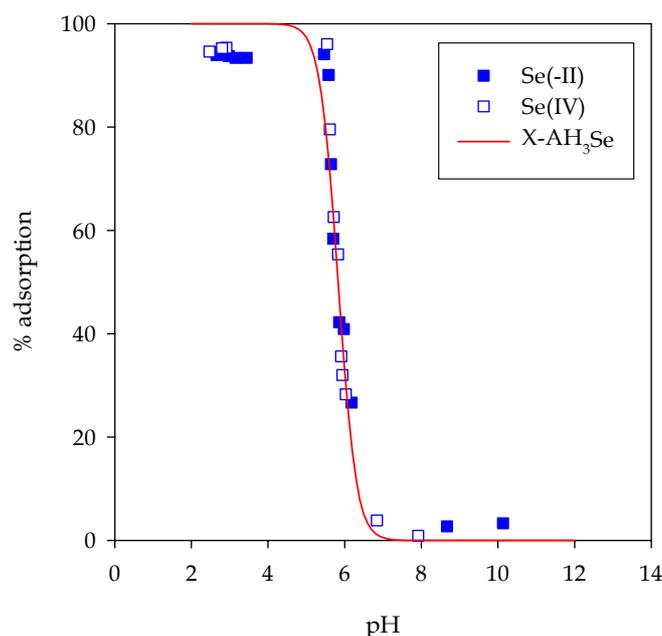


Figure n°73. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'un complexe de surface $\equiv\text{X-AH-}\text{SeH}_2$

Tableau n°20. Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite synthétique

	$\log K_{\text{Se}^{\text{int}}}$	wsos/df
$\equiv\text{X-AH} + \text{Se}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{X-AH-}\text{SeH}_2$	$16,08 \pm 0,01$	15,7

Nous avons montré que la charge de surface déterminée pour les sulfures métalliques à partir de la modélisation des études potentiométriques n'était pas en accord avec les mesures électrocinétiques et que les constantes d'acidité de surface correspondaient plus à un comportement d'oxyde métallique qu'à celui d'un sulfure métallique. Nous avons alors choisi d'introduire dans le code de calcul FITEQL3.2 les constantes d'acidité de surface et/ou

les concentrations en sites réactifs de surface comme paramètres ajustables. En raison d'un degré de liberté trop élevé, aucune simulation satisfaisante n'a été obtenue.

L'allure du front de sorption du sélénium à la surface de la pyrite synthétique est très proche de l'allure d'un front de précipitation. L'ajustement des points expérimentaux par un seul complexe de surface non chargé tend également à montrer que le processus observé est une précipitation.

Les calculs effectués avec le code de calcul FITEQL3.2 ne prennent en compte ni la dissolution de la pyrite ni la précipitation de phases minérales à partir des espèces introduites dans le fichier d'entrée. Des simulations ont ainsi été effectuées avec le code JCHESS2.0 et ont montré que le fer issu de la dissolution de la pyrite (ions Fe^{2+}) formait de la ferrosérite (FeSe_2) avec le sélénium au degré d'oxydation (-II) en milieu acide. Lorsque le pH augmente, la ferrosérite est redissoute au profit d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'oxydes de fer.

La concentration en fer dissous initialement dans le milieu aqueux n'est pas connue, la dissolution étant dépendante du pH et probablement de la présence de sélénium dans le milieu aqueux. Par ailleurs, le code JCHESS2.0 utilisant une base de données thermodynamique, les phases minérales à base de fer formées par calcul (magnétite, hématite) sont thermodynamiquement les plus stables mais ne correspondent pas forcément aux phases minérales précipitées. De nombreux auteurs mentionnent en effet la présence de phases d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou de sulfates de fer (II) et (III) coexistant avec des oxydes ou des sulfures de fer (II) (FeO , FeS) à la surface de la pyrite mise en contact avec un milieu aqueux en conditions oxiques (Brion, 1980 ; De Donato, 1993 ; Hacquard, 1999). Nous n'avons trouvé aucune donnée bibliographique concernant les phases formées en milieu aqueux en conditions anoxiques strictes. Nous supposons que les phases précipitées sont des hydroxydes de fer (II), des sulfates et/ou des sulfures de fer (II).

La Figure 74 représente la fraction minérale du sélénium dans l'hypothèse d'une précipitation de ferrosélide en milieu acide puis d'une précipitation d'hydroxyde de fer (II) avec une teneur initiale en fer dissous égale à 1.10^{-4} mol.L⁻¹.

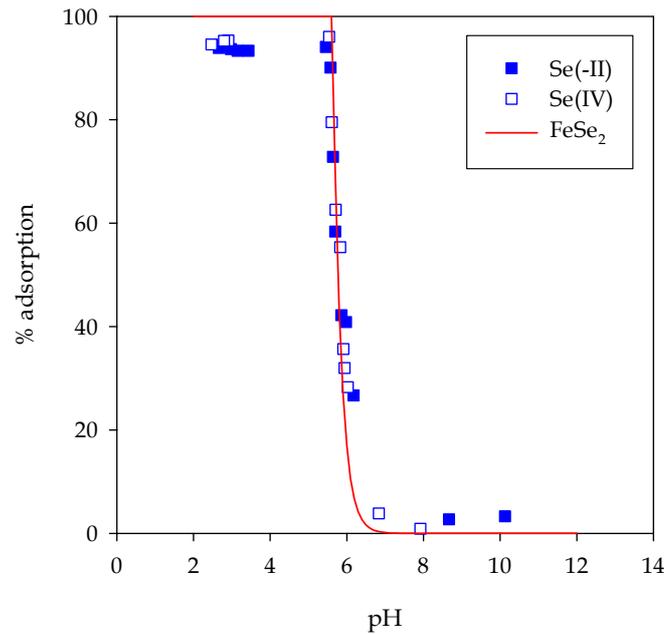


Figure n°74. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation de ferrosélide

Ne connaissant ni la teneur initiale en fer dissous ni la nature des phases minérales formées, cette description est très schématique et n'a pour seul objectif que de montrer que le phénomène observé expérimentalement peut correspondre à une précipitation.

VI.4.a.3.2. Pyrite du Pérou

Le front de sorption s'étend sur plusieurs unités pH, suggérant la coexistence de plusieurs complexes de surface et l'absence de précipitation. Différents complexes de surface

bidentates et monodentates formés entre les sites de surface et des espèces de sélénium (-II) ont été introduits dans le code de calcul pour modéliser le comportement du sélénium à la surface de la pyrite naturelle. L'introduction de deux complexes de surface $\equiv\text{X-AH-SeH}_2$ et $\equiv\text{X-AHSe}^{2-}$ a permis d'obtenir un ajustement satisfaisant des points expérimentaux de sorption. Aucun complexe mettant en jeu le site de surface $\equiv\text{Y-AH}$ et des espèces de sélénium n'a permis d'améliorer l'ajustement. La Figure 75 présente les points expérimentaux de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH. Les équilibres et les valeurs de constantes intrinsèques sont reportés dans le Tableau 21.

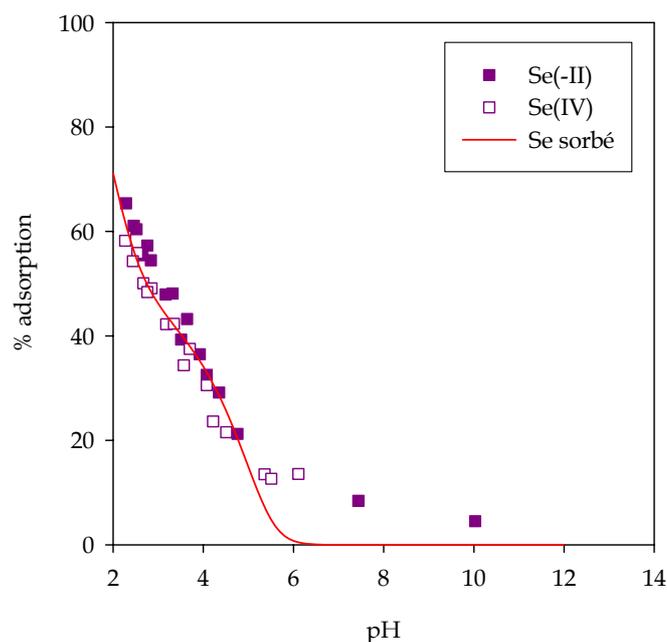


Figure n°75. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv\text{X-AH-SeH}_2$, $\equiv\text{X-AHSe}^{2-}$

Tableau n°21. Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite naturelle

	$\log K_{\text{Se}^{\text{int}}}$	wsos/df
$\equiv\text{X-AH} + \text{Se}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{X-AH-SeH}_2$	$10,71 \pm 0,07$	
$\equiv\text{X-AH} + \text{Se}^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{X-AHSe}^{2-}$	$0,67 \pm 0,09$	9,6

La sorption de sélénium de l'ordre de 10% observée au-delà de pH 5 n'est pas décrite par cette modélisation et reste sans explication.

VI.4.a.3.3. Conclusion

Les comportements des solides synthétique et naturel vis-à-vis du sélénium sont très différents. Alors que le processus de sorption du sélénium à la surface de la pyrite synthétique peut être attribué à une précipitation de ferrosélite, le comportement du sélénium à la surface de la pyrite naturelle est correctement décrit par une complexation de surface mettant en jeu deux espèces distinctes. Cette différence est attribuée à une dissolution quantitativement plus élevée de la pyrite synthétique par rapport à la pyrite naturelle.

VI.4.a.4. Sorption de cuivre

VI.4.a.4.1. Pyrite Alfa

Les spectres XANES indiquent que le cuivre est au degré d'oxydation (I) à la surface de la pyrite synthétique Alfa. Le traitement des modulations EXAFS du système pyrite Alfa + Cu^I montre que le cuivre présent à la surface de la pyrite a un environnement tétraédrique composé de deux atomes de soufre et deux atomes d'oxygène.

Différents complexes de surface bidentates tels que $(\equiv X-SH)_2Cu^+$, $(\equiv X-SH)_2CuOH$ ou $(\equiv X-S)_2Cu^+$ ont été introduits dans le code de calcul FITEQL3.2. Aucun de ces complexes n'a permis de simuler le comportement du cuivre à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH ni qualitativement (allure de la courbe expérimentale) ni quantitativement (concentration en sites de surface trop faible). Aucun complexe monodentate n'a par ailleurs permis d'ajuster les points expérimentaux.

Des simulations par le code de calcul JCHESS2.0 ont montré que des phases minérales telles que la cuprite Cu_2O et/ou la chalcocite Cu_2S pouvaient se former thermodynamiquement dans nos conditions expérimentales. La chalcocite peut se former en présence d'espèces de soufre réduites issues de la dissolution de la pyrite synthétique et sa concentration est indépendante du pH alors que la formation de cuprite est dépendante du pH.

La Figure 76 présente le comportement expérimental du cuivre en fonction du pH à la surface de la pyrite synthétique et la courbe calculée par le code de calcul JCHESS2.0 correspondant à une précipitation de chalcocite et de cuprite.

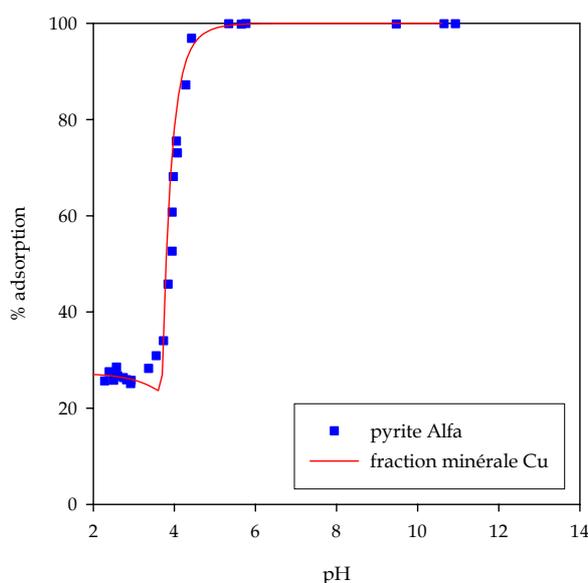


Figure n°76. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de cuivre à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation de chalcocite et de cuprite

Le comportement du cuivre à la surface de la pyrite synthétique est correctement décrit par une précipitation sans complexation de surface.

Cette description est très schématique et n'a pour seul objectif que de montrer que le phénomène observé peut correspondre à une précipitation.

Le traitement des modulations EXAFS a montré que le cuivre à la surface de la pyrite synthétique avait une géométrie tétraédrique et était entouré de deux atomes de soufre et deux atomes d'oxygène. L'hypothèse d'une complexation de surface bidentate a été exclue d'une part parce que la densité de sites de surface requise pour sorber la totalité du cuivre était trop élevée et d'autre part parce qu'aucun complexe de surface ne permettait de décrire le comportement du cuivre à la surface de la pyrite synthétique.

La précipitation de chalcocite Cu_2S et de cuprite Cu_2O pourrait expliquer la présence d'interactions Cu-S et Cu-O dans la première sphère de coordination autour de l'atome de cuivre. Cependant, la géométrie autour de l'atome de cuivre dans la chalcocite est triangulaire distordue (Patrick, 1997).

Bushell (1952) avait proposé un mécanisme d'échange entre les ions Fe^{2+} et les ions Cu^{2+} pour expliquer la sorption de cuivre par la pyrite, mécanisme impliquant la formation de covellite CuS et de soufre élémentaire. Nous avons observé une relation inversement proportionnelle entre la concentration en cuivre et la concentration en fer dans le milieu aqueux confirmant ce mécanisme. De plus, le cuivre dans la covellite a un environnement tétraédrique en accord avec le traitement des modulations EXAFS. Cependant, cette idée est en désaccord avec l'énergie du pic d'absorption du spectre XANES du cuivre qui indique un degré d'oxydation (I).

Des études plus récentes ont montré que le cuivre au contact de la pyrite (Voigt, 1994 ; Weisener, 2000) et de nombreux sulfures métalliques (Finkelstein, 1997 ; Gerson, 1999 ; Prestidge, 1996) était réduit au degré d'oxydation (I) appuyant l'idée d'une précipitation de chalcocite.

Par ailleurs, Lefèvre et al. (2000, 2003) ont montré que la cuprite et la chalcocite sorbaient des iodures en conditions anoxiques. Dans cette étude, nous n'avons pas observé de sorption significative d'iodures par la pyrite synthétique ayant préalablement sorbé du cuivre à sa surface, ce qui contredit la présence de ces deux phases précipitées à la surface de la pyrite synthétique.

Des études de surface plus approfondies devraient permettre d'identifier la nature des phases de cuivre précipitées à la surface de la pyrite synthétique.

VI.4.a.4.2. Pyrite du Pérou

Les spectres XANES indiquent que le cuivre est au degré d'oxydation (I) à la surface de la pyrite synthétique Alfa. Nous avons supposé que le cuivre était également au degré d'oxydation (I) à la surface de la pyrite naturelle du Pérou. Le front de sorption s'étend sur plusieurs unités pH, suggérant la coexistence de plusieurs complexes de surface. L'existence d'un plateau à environ 30% de sorption est attribuée à la précipitation de chalcocite, indépendante du pH. Différents complexes de surface bidentates et monodentates ont été introduits dans le code de calcul FITEQL3.2 pour modéliser le comportement du cuivre à la surface de la pyrite naturelle. Aucun complexe bidentate n'a permis de simuler le comportement du cuivre à la surface de la pyrite naturelle en raison d'une concentration en sites de surface insuffisante. L'introduction de deux complexes de surface $\equiv X-ACu$ et $\equiv Y-ACu$ a permis d'obtenir le meilleur ajustement des points expérimentaux de sorption. La Figure 77 présente les points expérimentaux de la sorption de cuivre à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH. Les équilibres et les valeurs de constantes intrinsèques sont reportés dans le Tableau 22.

Le comportement du cuivre à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH est correctement décrit par une précipitation de chalcocite Cu_2S couplée à une complexation de surface du cuivre non précipité.

Il est à noter que la présence de complexes de surface non chargés peut expliquer l'absence de sorption d'iodures à la surface de la pyrite naturelle ayant préalablement sorbé du cuivre.

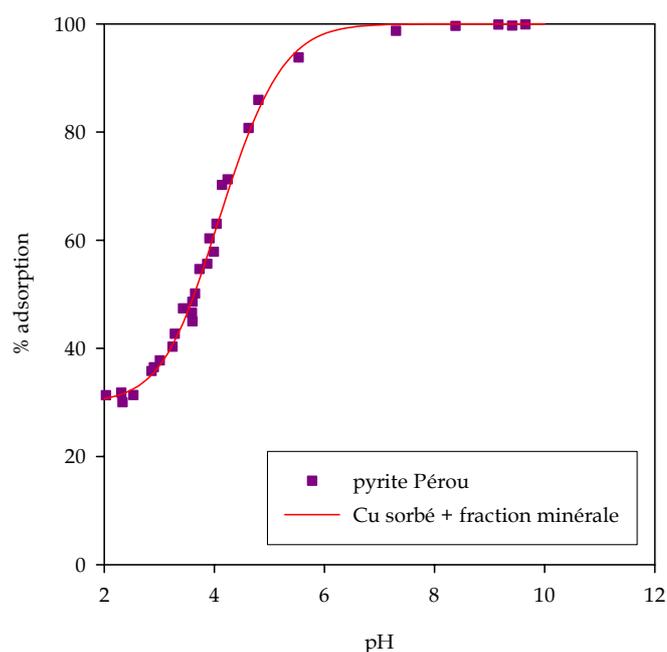


Figure n°77. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de cuivre à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv\text{X-ACu}$ et $\equiv\text{Y-ACu}$

Tableau n°22. Equilibres et constantes de complexation de surface du cuivre à la surface de la pyrite naturelle

	$\log K_{\text{se}}^{\text{int}}$	wsos/df
$\equiv\text{X-AH} + \text{Cu}^+ - 1 \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{X-ACu}$	$0,23 \pm 0,04$	
$\equiv\text{Y-AH} + \text{Cu}^+ - 1 \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Y-ACu}$	$0,3 \pm 0,2$	5,1

VI.4.a.4.3. Conclusion

Les comportements des solides synthétique et naturel vis-à-vis du cuivre sont, de nouveau, très différents. Alors que le processus de sorption du cuivre à la surface de la pyrite synthétique peut être exclusivement attribué à des processus de précipitation, le comportement du cuivre à la surface de la pyrite naturelle est correctement décrit par une complexation de surface mettant en jeu deux espèces distinctes couplée à un processus de précipitation de sulfure de cuivre. De nouveau, cette différence de comportement peut s'expliquer par une dissolution plus importante de la pyrite synthétique.

VI.4.b. Chalcopyrite naturelle

VI.4.b.1. Acidité de surface

Contrairement aux systèmes pyrite-solution, les propriétés acido-basiques de la chalcopyrite naturelle ont été décrites avec un seul site de surface ayant un comportement amphotère. La présence de deux groupements de surface n'a pas permis l'ajustement des données expérimentales bien que cette hypothèse soit plus en adéquation avec la description de la surface d'un sulfure métallique.

La Figure 78 présente le titrage expérimental et la courbe calculée par le code FITEQL3.2 du système chalcopyrite naturelle/milieu NaClO_4 . La Figure 79 présente l'évolution des concentrations des différentes espèces de surface déterminées et de la charge de surface en fonction du pH. Le Tableau 23 présente la concentration en sites réactionnels et les constantes intrinsèques d'acidité de surface de la chalcopyrite naturelle ainsi que le facteur w_{sos}/d_f représentatif de la qualité de l'ajustement.

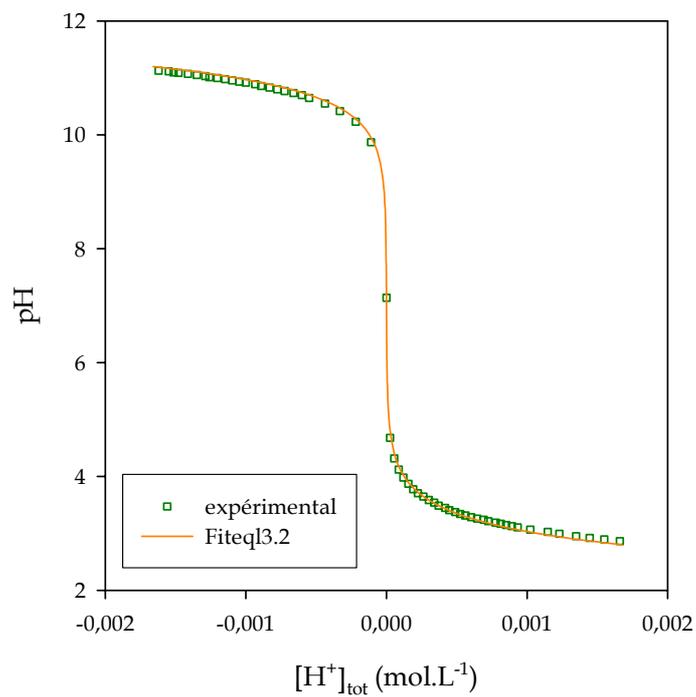


Figure n°78. Titration potentiométrique expérimental de la chalcopyrite naturelle et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2

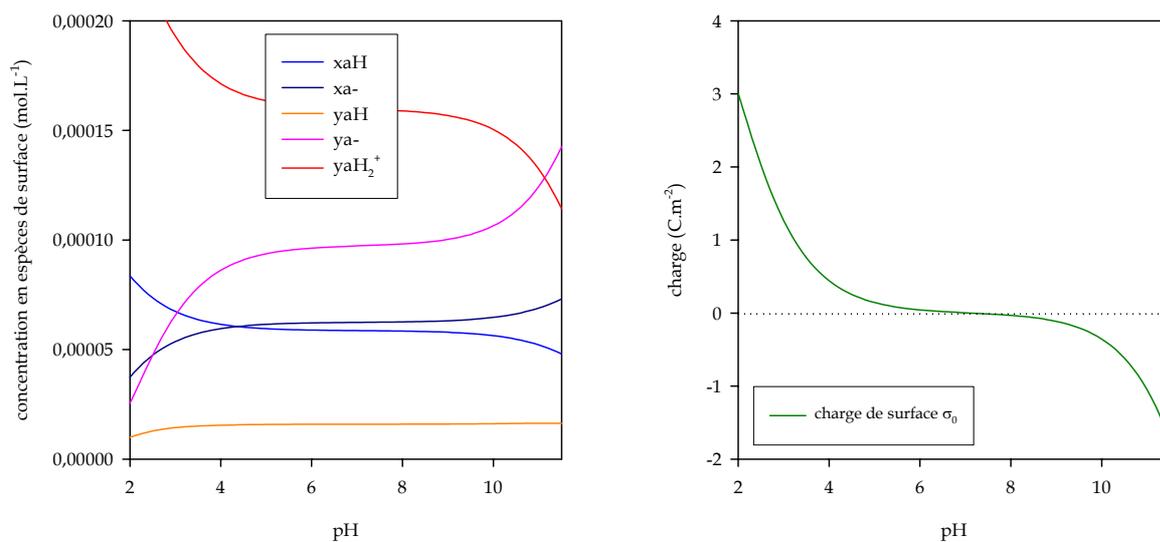


Figure n°79. Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH

Tableau n°23. Paramètres acido-basiques de la chalcopirite naturelle

	densité (sites.nm ⁻²)	logK ₁ ^{int}	logK ₂ ^{int}	wsos/df
≡X-AH	58	-6,60 ± 0,05	-6,61 ± 0,05	37,8

Comme dans le cas des pyrites synthétique et naturelle, la densité de sites calculée est plus élevée que celle déterminée expérimentalement et est surévaluée en raison de processus de dissolution. L'évolution de la charge de surface en fonction du pH est de nouveau qualitativement très proche de celle des pyrites synthétique et naturelle.

VI.4.b.2. Sorption de sélénium

Les spectres haute résolution du sélénium Se 3d ont permis de montrer que le sélénium était présent au degré d'oxydation (-II) à la surface de la chalcopirite naturelle. Comme dans le cas des échantillons de pyrites, les points expérimentaux obtenus respectivement par sorption de Se^{IV} et de Se^{-II} à la surface de la chalcopirite ont été regroupés dans un même système pour la modélisation.

Le front de sorption s'étend sur plusieurs unités pH, suggérant la coexistence de plusieurs complexes de surface et l'absence de précipitation. Différents complexes de surface bidentates et monodentates formés entre les sites de surface et des espèces de sélénium (-II) ont été introduits dans le code de calcul pour modéliser le comportement du sélénium à la surface de la chalcopirite. L'introduction de deux complexes de surface $\equiv\text{X-AH-SeH}_2$ et $\equiv\text{X-AHSe}^{2-}$ permet d'obtenir un ajustement satisfaisant des points expérimentaux de sorption. La Figure 80 présente les points expérimentaux de la sorption de sélénium à la surface de la

chalcopyrite en fonction du pH. Les équilibres et les valeurs de constantes intrinsèques sont reportés dans le Tableau 24.

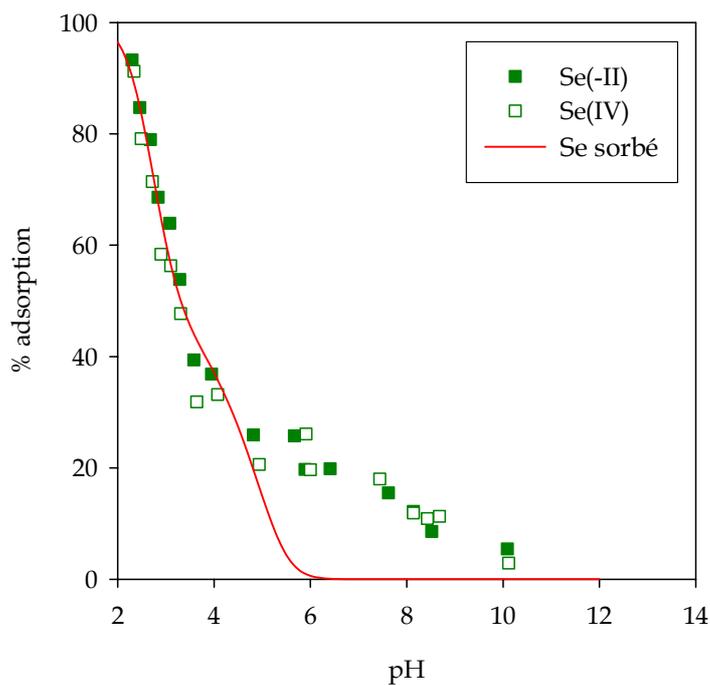


Figure n°80. Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv\text{X-AH-SeH}_2$, $\equiv\text{X-AHSe}^{2-}$

Tableau n°24. Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite naturelle

	$\log K_{\text{Se}^{\text{int}}}$	wsos/df
$\equiv\text{X-AH} + \text{Se}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{X-AH-SeH}_2$	$10,45 \pm 0,04$	
$\equiv\text{X-AH} + \text{Se}^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{X-AHSe}^{2-}$	$-0,21 \pm 0,03$	50,9

De nouveau, la sorption de sélénium de l'ordre de 20% observée au-delà de pH 5 n'est pas décrite par cette modélisation et reste sans explication.

VI.4.b.3. Conclusion

Le comportement du sélénium à la surface de la chalcopyrite est correctement décrit par la formation de deux complexes de surface. Le comportement de la chalcopyrite naturelle apparaît très proche de celui de la pyrite naturelle.

VI.4.c. Conclusion

Le comportement de la surface de la pyrite naturelle est correctement décrit par des processus de complexation de surface mettant en jeu les sites de surface définis par les études potentiométriques et les ions étudiés.

Les propriétés de complexation de surface de la pyrite synthétique, si elles existent, sont masquées par la formation de précipités entre les ions étudiés et les espèces présentes dans le milieu aqueux issues de la dissolution du solide.

Il est tentant d'affirmer que le comportement de la pyrite synthétique Alfa n'est pas représentatif des processus se produisant en conditions naturelles mais plusieurs données de la littérature obtenues avec des pyrites naturelles mentionnent également que celles-ci seraient impliquées dans des processus de précipitation.

Ainsi, Bostick et al. (2000) et Hyland et al. (1990) ont attribué la sorption à la surface de la pyrite de cadmium et de mercure à des processus d'échange entre les cations ferreux à la surface de la pyrite et les cations métalliques étudiés (ici Cd^{2+} et Hg^{2+}) générant une précipitation de sulfures CdS et HgS et une dismutation des ions S_2^{2-} en sulfures S^{2-} et soufre élémentaire S^0 .

D'autres auteurs ont décrit le comportement de la surface de la pyrite avec des processus de complexation de surface, Kornicker et al. (1991) pour la sorption de cations divalents (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}), Hacquard (1999) et Behra (1999) pour la sorption respectivement du nickel Ni^{2+} et du mercure Hg^{2+} .

Concernant la sorption du cuivre, Weisener (2000) a décrit la sorption du cuivre comme un phénomène de complexation de surface couplé d'une réduction du cuivre (II) en cuivre (I) et d'une oxydation du soufre pyritique. Ce mécanisme est en accord avec les résultats de notre étude avec la pyrite naturelle et génère vraisemblablement la formation de polysulfures.

Concernant la sorption du sélénium, Yllera de Llano (1996) a expliqué la sorption de sélénium par la pyrite et la pyrrhotite par une substitution des atomes de soufre du solide par les atomes de sélénium afin de former des phases telles que l'achavalite ($FeSe$), la ferrosélite ($FeSe_2$) ou des phases mixtes type $FeSSe$.

Un mécanisme d'échange entre des sulfures et des séléniures générant une précipitation de phases de séléniures de fer décrit correctement le comportement observé avec la pyrite synthétique. Il n'est pas en accord avec les comportements de la pyrite et de la chalcopyrite naturelles observés dans cette étude.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le but de déterminer si des phases de sulfures métalliques peuvent retarder la migration de radioéléments labiles, nous nous sommes attachés au cours de ce travail à définir et à quantifier les mécanismes de sorption de l'iode et du sélénium par la pyrite et la chalcopryrite à l'aide de techniques spectroscopiques complétée d'une analyse théorique fondée sur la complexation de surface et le modèle de la double couche diffuse.

La première étape de ce travail a consisté à caractériser les solides sélectionnés par un ensemble de techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin de vérifier leurs puretés cristalline et élémentaire et de définir leur surface spécifique. Des analyses complémentaires de surface (XPS) ont permis de vérifier l'état d'oxydation de surface des sulfures métalliques étudiés et ainsi de valider les protocoles mis en place pour limiter leur dégradation par oxydation.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la nature et à la concentration des sites réactifs de surface susceptibles d'intervenir dans les processus de complexation de surface. Nous avons montré que la réactivité des surfaces de pyrites et de chalcopryrite était très faible, en accord avec la faible surface spécifique définie dans la première étape. Nous avons également montré que la charge de surface des pyrites et chalcopryrite était négative pour des pHs supérieurs à 2 environ.

Nous avons montré dans une troisième étape l'absence d'affinité entre les iodures et les surfaces de sulfures métalliques exemptes de produits d'oxydation, vraisemblablement par simple répulsion électrostatique. Plusieurs études et rapports de la littérature mentionnaient pourtant des capacités de sorption non négligeables (Rançon, 1988 ; Strickert, 1980, Huie, 1988) entre les iodures et des sulfures à base de métaux susceptibles de former des composés insolubles avec les iodures. Ces travaux généralement menés en conditions oxydantes avec des

traceurs et avec des phases minérales naturelles ont vraisemblablement mis en évidence la rétention d'iode par des produits d'oxydation de la pyrite ou de la chalcopyrite ou des impuretés.

Des études complémentaires visant à inverser la charge de surface de la pyrite par sorption de cations de valence (II) ou (III) et former ainsi des complexes ternaires de surface (solide/cation/iodures) ont montré que ni le strontium ni l'euprotium n'avaient d'affinité pour la surface de la pyrite. Le comportement du cuivre (II) à la surface de la pyrite est plus complexe.

Dans le cas de la pyrite synthétique, le cuivre initialement au degré d'oxydation (II) est réduit en cuivre (I) et forme des oxydes (cuprite) et des sulfures insolubles avec les espèces de soufre issues de la dissolution du solide (chalcocite). Dans le cas de la pyrite naturelle, une partie du cuivre précipite également sous forme de sulfures de cuivre (chalcocite) et une partie est complexée à la surface de la pyrite sous forme d'espèces neutres type $\equiv X-ACu$.

Bien que certaines phases minérales à base de cuivre (chalcocite, cuprite, ...) aient des affinités pour les iodures (Lefevre, 2000 ; Lefevre, 2003), aucune sorption significative d'iodures n'a été observée à la surface des précipités de cuivre formés à la surface des pyrites. Les complexes de surface neutres définis à la surface de la pyrite naturelle n'ont par ailleurs aucune affinité pour les iodures.

La troisième étape a également permis de montrer qu'en dépit d'une charge de surface globalement négative, la pyrite et la chalcopyrite sorbent de manière significative les espèces anioniques du sélénium, SeO_3^{2-} et Se^{2-} , en milieu acide ($pH < 6$). Les études spectroscopiques ont mis en évidence que le sélénium était au degré d'oxydation (-II) à la surface de la pyrite et de la chalcopyrite. Yllera de Llano et al. (1996) avaient déjà montré une réduction partielle du sélénium dans des colonnes de granite contenant de la pyrite et de la pyrrhotite en faible quantité. La labilité du sélénium étant directement liée à son degré d'oxydation, la réduction

du sélénium au degré d'oxydation (-II) au contact de la pyrite ou de la chalcopryrite présente un intérêt pour limiter la migration de ce radioélément dans la géosphère.

Ainsi, bien que les sulfures métalliques aient une capacité de complexation de surface limitée en raison d'une faible surface spécifique, ils sont impliqués dans les processus d'échange générant la formation de composés insolubles et/ou des processus d'oxydo-réduction. Les propriétés réductrices des sulfures métalliques sont particulièrement intéressantes pour les éléments, tels que le sélénium, dont la mobilité est fortement réduite avec la baisse du degré d'oxydation. En revanche, la présence de sulfures métalliques ne semble pas pouvoir retarder la migration des iodures. Ces derniers n'ayant d'affinité ni pour les phases majoritaires d'un milieu argileux ni pour des phases minoritaires telles que la pyrite ou la chalcopryrite, il est impératif, pour assurer la pérennité d'un stockage en milieu géologique profond, de trouver une barrière adaptée à cet élément. De nombreuses études menées en conditions oxiqes ont montré que l'iode était retenu dans des sols riches en matière organique. Des substrats organiques présents en milieu géologique profond pourraient s'avérer intéressants pour retarder la migration des iodures issus des colis de déchets.

Finalement, l'échauffement thermique dû aux colis de déchets est responsable de l'altération chimique des roches dans le champ proche mais également dans une partie du champ lointain. Celui-ci pourrait ainsi modifier les propriétés de surface des substrats mais également jouer un rôle dans la spéciation en solution ou encore dans la cinétique des réactions d'interface. Il serait intéressant de montrer si les propriétés réductrices des sulfures métalliques s'appliquent dans des conditions de températures plus élevées (> 50°C typiquement).

Bibliographie

Bibliographie

Allard B., Beall G.W., Sorption of americium on geologic media, *J. Environ. Sci. Health* (1979), A14(6), 507-518.

Aloysius D., Fuhmann M., *Testing and characterization of glacial deposits: geochemical and radionuclide adsorption data*, West Valley demonstration Project, Dames and Moore, West Valley, New York, 1995.

ANDRA. *Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue*. Bilan des Etudes et Travaux 2001. Collection Les Rapports, 2001.

ANDRA. *Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue*. Bilan des Etudes et Travaux 2003. Collection Les Rapports, 2003.

Bartschat B.M., Cabaniss S.E., Morel M.M., Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.* (1992), 26, 284-294.

Bebie J., Schoonen M.A.A., Fuhmann M., Strongin D.R., Surface charge development on transition metal sulphides: an electrokinetic study, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1998), 62(4), 633-642.

Behra P., Bonnissel-Gissing P., Alnot M., Revel R., Ehrhardt J.J., XPS and SAX study of the sorption of Hg(II) onto pyrite, *Langmuir* (1999), 17, 3970-3979.

Benes, P.; Stamberg, K.; Siroky, L.; Mizera, J., Radiotracer study of sorption of europium on Gorleben sand from aqueous solutions containing humic substances, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2002), 254(2), 231-239.

Bock W.D., Brühl H., Trapp C., Winkler A., Sorption properties of natural sulfides with respect to technetium, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1989), 127, 973-977.

Bonnissel-Gissing P., Alnot M., Ehrhardt J.J., Behra P., Surface oxidation of pyrite as a function of pH, *Environ. Sci. Technol.* (1998), 32, 2839-2845.

Bostick B.C., Fendorf S., Fendorf M., Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS₂, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2000), 64(2), 247-255.

Bostick B.C., Fendorf S., Bowie B.T., Griffiths P.R., Influence of cadmium sorption on FeS₂ oxidation, *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 1494-1499.

Boult K.A., Cowper M.M., Heath T.G., Sato H., Shibutani T., Yui M., Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite, *J. Contam. Hydrol.* (1998), 35, 141-150.

Bradbury, M. H.; Baeyens, B., Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2002), 66(13), 2325-2334.

Briggs D., Seah M.P., *Practical surface analysis*, 2nd edition, Vol.1, John Wiley and Sons, 1993.

Brion D., Etude par spectroscopie de photoélectrons X de la dégradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau, *Applications Surf. Sci.* (1980), 5, 133-152.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Soc.* (1938), 60, 309-319.

Bushell C.G., Krauss C.J., Brown G., *CIM Bull* (1952), 55, 314.

Catalette H., *Sorption de cations d'intérêt nucléaire à la surface de produits de corrosion*, Thèse Université Paris XI, 2004.

Catalette H., Dumonceau J., Ollar Ph., Sorption of cesium, barium and europium on magnetite, *J. Contam. Hydr.* (1998), 35, 151-159.

Couture R.A., Seitz M.G., Sorption of anions of iodine by iron oxides and kaolinite, *Nucl. Chem. Waste Manag.* (1983), 4, 301-306.

De Donato Ph., Mustin C., Benoit R., Erre R., Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite, *Appl. Surf. Sci.* (1993), 68, 81-93.

Den Auwer C., *Stage de spectroscopie d'absorption X*, INSTN, 1999.

Descostes M. Mercier F., Thromat N., Beaucaire C., Gautier-Soyer M., Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulphur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and

applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in carbonate medium, *Appl. Surf. Sci.* (2000), 165, 288-302.

Devivier K., Devol-Brown I., Savoye S., Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media, *Appl. Clay Sci.* (2004), 26 (1-4), 171-179.

Drake I.J., Fudjala K.L., Baxamusa S., Bell A.T., Tilley T.D., Effect of precursor composition on the local structure of Cu dispersed on mesoporous silica: a detailed X-ray absorption spectroscopy study, *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 18421-18434.

Drot R., Simoni E., Alnot M., Ehrhardt J.J., Structural environment of uranium (VI) and europium (III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and optical spectroscopy studies, *J. Coll. Interf. Sci.* (1998), 205, 410-416.

Drot R., *Sorption des ions U(VI) et Eu(III) à l'interface solution-solides phosphates : etude structurale et mécanismes*, Thèse Université Paris XI, 1998.

Duc M., Lefevre G., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J.C., Monteil-Rivera F., Dumonceau J., Milonjic S., Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions, *J. Environ. Radioactivity* (2003), 70, 61-72.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., *Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide*, Wiley & Sons, New York, 1990.

Edelbro R., Sandström A., Paul J., Full potential calculations on the electron band structures of Sphalerite, Pyrite and Chalcopyrite, *Appl. Surf. Sci.* (2003), 206, 300-313.

Eggleston C.M., Ehrhardt J.J., Stumm W., Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: an XPS-UPS, STM and modelling study, *Am. Miner.* (1996), 81, 1036-1056.

England K.E.R., Patrick R.A.D., Charnock J.M., Mosselmans J.F.W., Zinc and lead sorption on the surface of CuFeS₂ during flotation: a fluorescence REFLEXAFS study, *Int. J. Miner. Process.* (1999), 57, 59-71.

Fang L.Y., Von Gunten H.R., Migration chemistry and behaviour of iodine relevant to geological disposal of radioactive wastes – a literature review with a compilation of sorption data, *P51-Bericht*, Nr. 16, 1988.

Farquhar M.L., Charnock J.M., Livens F.R., Vaughan D.J., Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solutions by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray Absorption spectroscopy study, *Environ. Sci. Technol.* (2002), 36(8), 1757-1762.

Finkelstein N.P., The activation of sulphide minerals for flotation: a review, *Int. J. Miner. Proc.* (1997), 52, 81-120.

Floriano P.N., Noble C.O., Schoonmaker J.M., Poliakoff E.D., McKarley R.L., Cu(0) nanoclusters from poly(propylene imine) dendrimer complexes of Cu(II), *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123, 10545-10553.

Fornasiero D., Eijt V., Ralston J., An electrokinetic study of pyrite oxidation, *Coll. Surf.* (1992), 62, 63-73.

Fudjala K.L., Drake I.J., Bell A.T., Tilley T.D, Atomic level control over surface species via a molecular precursor approach: Isolated Cu(I) sites and Cu nanoparticles supported on mesoporous silica, *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 10864-10866.

Fuhrmann M., Bajt S., Schoonen M.A.A., Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (EXAFS) and ¹²⁵I tracer sorption experiments, *Appl. Geochem.* (1998), 13, 127-141.

Garnier-Laplace J., Fournier-Vidoz V., Baudin J.P., Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et des sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires, *Radioprotection* (1997), 32(1), 49-71.

Gerson A.R., Lange A.R., Prince K.E., Smart R.S.C., The mechanism of copper activation of sphalerite, *Appl. Surf. Sci.* (1999), 137, 207-233.

Guevremont J.M., Bebie J., Elsetinow A.R., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Reactivity of the (100) plane of pyrite in oxidizing gaseous and aqueous environments: effects of surface imperfections, *Environ. Sci. Technol.* (1998), 32, 3743-3748.

Guillon E., Merdy P., Aplincourt M., Molecular scale speciation of first row transition elements bound to ligneous material by using X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Eur. J.* (2003), 9, 4479-4484.

Hacquard E., Bessière J., Alnot M., Ehrhardt J.J., Surface spectroscopic study of the adsorption of Ni(II) on pyrite and arsenopyrite at pH 10, *Surf. Interf. Anal.* (1999), 27, 849-860.

Handbook of Chemistry and Physics, 80th edition, CRC Press, New York, 1999-2000.

Hansmann D.D., Anderson M.A., Using electrophoresis in modelling sulphate, selenite and phosphate adsorption onto goethite, *Environ. Sci. Technol.* (1985), 19, 544-551.

Holland T.R., Lee D.J., Radionuclide getters in cement, *Cement and Concrete Res.* (1992), 22, 247-258.

Hsiao M.C., Wang H.P., Yang Y.W., EXAFS and XANES studies of copper in a solidified fly ash, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35, 2532-2535.

Huie Z., Jishu Z., Lanying Z., Sorption of radionuclides technetium and iodine on minerals, *Radiochim. Acta* (1988), 44/45, 143-145.

Hyland M.M., Bancroft G.M., Palladium sorption and reduction on sulphide mineral surfaces: an XPS and AES study, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1990), 54, 117-130.

Hyland M.M., Jean G.E., Bancroft G.M., XPS and AES studies of Hg(II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1990), 54, 1957-1967.

Jean G.E., Bancroft G.M., An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: concentration by adsorption/reduction, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1985), 49, 979-987.

Jolivet J.P., *De la solution à l'oxyde, condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*, Savoirs Actuels, CNRS Editions, Paris, 1994.

Kanungo, S.B., Adsorption of cations on hydrous oxides of iron: I. interfacial behavior of amorphous FeOOH and β -FeOOH (akaganeite) in different electrolyte solutions, *J. Coll. Interf. Sci.* (1994) 162, 86-92.

Kanungo, S.B., Adsorption of cations on hydrous oxides of iron: II. Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn onto amorphous FeOOH from simple electrolyte solutions as well as from a complex electrolyte solution resembling seawater in major ion content, *J. Coll. Interf. Sci.* (1994), 162, 93-102.

Kaplan D.I., Serne R.J., Parker K.E., Kutnyakov I.V., Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals, *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 399-405.

Karthe S., Szargan R., Suoninen E., Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study, *Appl. Surf. Sci.* (1993), 72(2), 157-170.

Knipe S.W., Mycroft J.R., Pratt A.R., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1995), 59(6), 1079-1090.

Kornicker W.A., Morse J.W., Interactions of divalent cations with the surface of pyrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1991), 55, 2159-2171.

Laajaletho K., Leppinen J., Kartio I., Laiho T, XPS and FTIR study of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper and lead, *Coll. and Surf. A* (1999), 154, 193-199.

Lefevre G., Walcarius A., Ehrhardt J.J., Bessière J., Sorption of iodide on cuprite (Cu_2O), *Langmuir* (2000), 16, 4519-4527.

Lefevre G., Bessière J., Ehrhardt J.J., Walcarius A., Immobilization of iodide on copper(I) sulfide minerals, *J. Environ. Radioactivity* (2003), 70, 73-83.

Llabres Y Xamena F.X., Fiscaro P., Berlier G., Zecchina A., Turnes Palomino G., Pestipino C., Bordiga S., Giamello E., Lamberti C., Thermal reduction of Cu^{2+} -mordenite and re-oxidation upon interaction with H_2O , O_2 and NO , *J.Phys. Chem.* (2003), 107, 7036-7044.

Lowson R.T., Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, *Chem. Rev.* (1982), 82(5), 461-497.

Manceau A., Gallup D.L., Removal of selenocyanate in water by precipitation: characterization of copper-selenium precipitate by X-ray diffraction, infrared and X-ray absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* (1997), 31, 968-976.

Masset S., Monteil-Rivera F., Dupont L., Dumonceau J., Aplincourt M., Influence of humic acid on sorption of Co(II) , Sr(II) and Se(IV) on goethite, *Agromonie* (2000), 20, 525-535.

McIntyre N.S., Zetaruk D.G., X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Anal. Chem.* (1977), 49(11), 1521-1529.

Mercier F., Moulin V., Guittet M.J., Barré N., Toulhoat N., Gautier-Soyer M., Toulhoat P., Applications of NAA, PIXE and XPS for the quantification and characterization of the humic substances / iodine association, *Radiochim. Acta* (2000), 88, 779-785.

Michalowicz A., Thèse Université Paris Val de Marne, 1990.

Mielczarski J.A., Cases J.M., Alnot M., Ehrhardt J.J., XPS characterisation of chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 1. Aqueous solutions at pH 10, *Langmuir* (1996), 12, 2519-2530.

Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R., A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_5FeS_4 , and chalcopyrite, CuFeS_2 , *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2005), 142, 83-88.

Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J., Minel L., Barthes M.-G., Dumonceau J., Sorption of selenite (SeO_3^{2-}) on hydroxyapatite: an exchange process, *J. Coll. Interf. Sci.* (2000), 221, 291-300.

Muramatsu Y., Uchida S., Sriyotha P., Sriyotha K., Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil, *Water, Air and Soil Pollution* (1990), 49, 125-138.

Mycroft J.R., Bancroft G.M., McIntyre N.S., Lorimer J.W., Hill I.R., Detection of sulphur and polysulfides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* (1990), 292(1-2), 139-152.

Naveau A., Monteil-Rivera F., Dumonceau J., Boudesocque S., Sorption of europium on a goethite surface: influence of background electrolyte, *J. Contam. Hydrol.* (2005), 77, 1-16.

Nesbitt H.W., Muir I.J., X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1994), 58, 4667-4679.

Oger P.M., Daniel I., Cournoyer B., Simionovici A., In situ micro X-ray absorption near edge structure study of microbiologically reduced selenite (SeO_3^{2-}), *Spectrochim. Acta B* (2004), 59, 1681-1686.

Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M., England K.E.R., Helz G.R., Garner C.D., Vaughan D.J., The structure of amorphous copper sulfide precipitates: an X-ray absorption study, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1997), 61(10), 2023-2036.

Perdicakis M., Grosselin N., Bessière J., Interactions of pyrite pulps with Ag^+ and Hg^{2+} ions. Electrochemical characterization of micrometric grains, *Anal. Chim. Acta* (1999), 385, 467-485.

Pickering I.J., Brown G.E. Jr, Tokunaga T.K., Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* (1995), 29(9), 2456-2459.

Pratt A.R., McIntyre N.S., Splinter S.J., Deconvolution of pyrite, marcasite and arsenopyrite XPS spectra using the maximum entropy method, *Surf. Sci.* (1998), 396, 266-272.

Prestidge C.A., Skinner W.M., Ralston J., Smart R.S.C., Copper(II) activation and cyanide deactivation of Zn sulphide under mildly alkaline conditions, *Appl. Surf. Sci.* (1996), 108, 333-344.

Rançon D., Comparative study of radioactive iodine behavior in soils under various experimental and natural conditions, *Radiochim. Acta* (1988), 44/45, 187-193.

Sazarashi M., Ikeda, Y., Seki R. And Yoshikawa H., Adsorption of I- ions on minerals for ¹²⁹I waste management, *J. Nucl. Sci. Technol.* (1996), 31(6), 620-622.

Scaini M.J., Bancroft G.M., Lorimer J.W., Maddox L.M., The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM and electrochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1995), 59(13), 2733-2747.

Schaufuss A.G., Nesbitt H.W., Kartio I., Laajaletho K., Bancroft G.M., Szargan R., Reactivity of surface chemical states of fractured pyrite, *Surf. Sci.* (1998), 411, 321-328.

Schoonen M.A.A., Fisher N.S., Wentz M., Gold sorption onto pyrite and goethite: a radiotracer study, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1992), 56, 1801-1814.

Scofield J.H., Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1976), 8, 129-137.

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Donard O.F.X., Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere, *Analusis* (1998), 26, 193-198.

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge G., Donard O.F.X., A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C, *Chem. Geol.* (2001), 71, 173-194.

Selim H.M., Iskandar I.K., *Fate and transport of heavy metals in the vadoze zone*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1999.

Sheppard M.I., Thibault D.H. and Smith P.A., Iodine dispersion and effects on groundwater chemistry following a release to a peat bog, Manitoba, Canada, *Appl. Geochem.* (1989), 4, 423-432.

Sheppard M.I., Thibault D.H., Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils, *Appl. Geochem.* (1992), 7, 265-272.

Sheppard M.I., Thibault D.H., McMurry J. and Smith P.A., Factors affecting the soil sorption of iodine, *Water, Air and Soil Pollution* (1995), 83(1-2), 51-67.

Sigg L., Behra P., Stumm W., *Chimie des milieux aquatiques, Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 3e édition, Dunod, Paris, 2000.

Strickert R., Friedman A.M., Fried S., The sorption of technetium and iodine radioisotopes by various minerals, *Nucl. Technol.* (1980), 49, 253-266.

Tachi Y., Shibutani T., Sato H, Yui M., Sorption and diffusion behaviour of selenium in tuff, *J. Contam. Hydrol.* (1998), 35, 77-89.

Ticknor K.V., Vilks P., Vandergraaf T.T., The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals, *Appl. Geochem.* (1996), 11, 555-565.

Ticknor K.V., Cho Y.H., Interactions of iodide and iodate with granitic fracture filling minerals, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1990), 140(1), 75-90.

Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A., Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2003), 67(12), 2137-2146.

Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A., Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2003), 67(5), 881-893.

Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bajt S., Nuessle P., Shea-McCarthy G., Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES spectroscopy of reactive transport, *Environ. Sci. Technol.* (1998), 32, 1092-1098.

Torstenfeld B., Migration of the fission products strontium, technetium, iodine and cesium in clay, *Radiochim. Acta* (1988), 39, 97-104.

Van der Lee J., De Windt L. *CHES Tutorial and Cookbook*, Technical Report Nr. LHM/RD/99/05, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 1999.

Vaughan D.J., Becker U., Wright K., Sulphides mineral surfaces: theory and experiment, *Int. J. Miner. Process.* (1997), 51, 1-14.

Velasquez P., Leinen D., Pascual J., Ramos-Barrado J.R., Grez P., Gomez H., Schrebler R., Del Rio R., Cordova R., A chemical morphological and electrochemical (XPS, SEM/EDX, CV and EIS) analysis of electrochemically modified electrode surfaces of natural chalcopyrite (CuFeS_2) and pyrite (FeS_2) in alkaline solutions, *J. Phys. Chem. B* (2005), 109, 4977-4988.

Voigt S., Szargan R., Suoninen E., Interaction of copper(II) ions with pyrite and its influence on ethyl xanthate adsorption, *Surf. Interf. Anal.* (1994), 21, 526-536.

Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Muilenberg G.E., Perkin-Elmer Corporation, 1979.

Walcarius A., Devoy J., Bessière J., Electrochemical recognition of selective mercury adsorption on minerals, *Environ. Sci. Technol.* (1999), 33, 4278-4284.

Weerasooriya R., Tobschall H.J., Pyrite-water interactions: effects of pH and pFe on surface charge, *Coll. Surf. A* (2005), 264, 68-74.

Weisener C., Gerson A., An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS, *Miner. Engineer.* (2000), 13(13), 1329-1340.

Weisener C., Gerson A., Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study, *Surf. Interf. Anal.* (2000), 30, 454-458.

Wersin P., Hochella M.F. Jr, Persson P., Redden G., Leckie J.O., Harris D.W., Interactions between aqueous uranium (VI) and sulphide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1994), 58(13), 2829-2843.

Westall J.C., Herbelin A., *FITEQL a computer program for determination of equilibrium constants from experimental data*, version 3.2, report 96.01, Department of Chemistry, Oregon State University, 1996.

Whitehead D.C., The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties, *J. Sci. Fd Agric.* (1973), 24, 547-556.

Whitehead D.C., The sorption of iodide by soil components, *J. Sci. Fd Agric.* (1974), 25, 73-79.

Whitehead D.C., Iodine in soil profiles in relation to iron and aluminium oxides and organic matter, *J. Soil Sci.* (1978), 29, 88-94.

Wu R. Zheng Y.F., Zhang X.G., Sun Y.F., Xu J.B., Jian J.K., Hydrothermal synthesis and crystal structure of pyrite, *J. Cryst. Growth* (2004), 266, 523-527.

Yllera de Llano A., Bidoglio G., Avogadro A., Gibson P.N., Rivas Romero P., Redox reactions and transport of selenium through fractured granite, *J. Contam. Hydrol.* (1996), 21, 129-139.

Zabinski S.I., Rehr J.J., Andukinov A., Albers R.C., Eller M.J., *Phys. Rev. B* (1995), 52, 2995-3009.

Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A., Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines, *Wat. Res.* (1995), 29(7), 1755-1760.

Zude Z., Xiong Z., Tao Z., Huaming Y., Qingliang L., Structural study of compartmental complexes of europium and copper, *J. Molec. Struct.* (1999), 478, 23-27.

Table des Illustrations

Liste des Figures

Figure n°1.	<i>Exemple de spectre d'absorption X</i> _____	34
Figure n°2.	<i>Schéma du traitement des modulations EXAFS</i> _____	40
Figure n°3.	<i>Représentation schématique d'une maille élémentaire de pyrite</i> _____	49
Figure n°4.	<i>Représentation schématique d'une maille de chalcopryrite</i> _____	52
Figure n°5.	<i>Diffractogramme de la pyrite synthétique Alfa</i> _____	57
Figure n°6.	<i>Diffractogramme de la pyrite naturelle du Pérou</i> _____	57
Figure n°7.	<i>Diffractogramme de la chalcopryrite naturelle Alfa</i> _____	58
Figure n°8.	<i>Spectre général de la pyrite synthétique</i> _____	61
Figure n°9.	<i>Spectre général de la pyrite naturelle</i> _____	61
Figure n°10.	<i>Spectre général de la chalcopryrite naturelle</i> _____	62
Figure n°11.	<i>Spectres haute résolution Fe 2p et S 2p des pyrites synthétique et naturelle</i> _____	63
Figure n°12.	<i>Spectres haute résolution Cu 2p et S 2p de la chalcopryrite naturelle</i> _____	63
Figure n°13.	<i>Spectres haute résolution des régions S 2p et Fe 2p de la pyrite synthétique non lavée</i> _____	65
Figure n°14.	<i>Schéma de formation de groupements de surface pour un sulfure métallique</i> _____	80
Figure n°15.	<i>Concentration en fer et soufre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de pyrite synthétique de 8 g.L⁻¹ en milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)</i> _____	88
Figure n°16.	<i>Concentration en fer et soufre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de pyrite naturelle de 8 g.L⁻¹ en milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)</i> _____	89
Figure n°17.	<i>Concentration en fer, soufre et cuivre dissous dans le milieu aqueux (suspensions de chalcopryrite de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)</i> _____	89
Figure n°18.	<i>Diagrammes potentiel-pH des pyrites synthétique et naturelle (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)</i> _____	90
Figure n°19.	<i>Diagrammes potentiel-pH de la chalcopryrite et de la pyrite naturelles (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps de contact : 24 heures)</i> _____	91
Figure n°20.	<i>Titration potentiométrique de la pyrite synthétique (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)</i> _____	93
Figure n°21.	<i>Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la pyrite synthétique</i> _____	93

Figure n°22.	<i>Titration potentiométrique de la pyrite naturelle (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)</i> _____	94
Figure n°23.	<i>Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la pyrite naturelle</i> _____	94
Figure n°24.	<i>Titration potentiométrique de la chalcoppyrite naturelle (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'hydratation : 24 heures)</i> _____	95
Figure n°25.	<i>Courbes de saturation extraites du titrage potentiométrique de la chalcoppyrite</i> _____	95
Figure n°26.	<i>Potentiels zêta expérimentaux en fonction du pH de la pyrite synthétique (suspensions de 0,5 g L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹ ou NaCl 0,05 mol.L⁻¹)</i> _____	99
Figure n°27.	<i>Potentiels zêta expérimentaux en fonction du pH de la pyrite naturelle (suspensions de 0,5 g L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹)</i> _____	100
Figure n°28.	<i>Potentiels zêta expérimentaux en fonction du pH de la chalcoppyrite naturelle (suspensions de 0,5 g L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹)</i> _____	100
Figure n°29.	<i>Diagramme potentiel – pH de l'iode en milieu aqueux</i> _____	106
Figure n°30.	<i>Sorption d'iodures à la surface de la pyrite Alfa en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)</i> _____	110
Figure n°31.	<i>Sorption d'iodures à la surface de la pyrite du Pérou en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)</i> _____	111
Figure n°32.	<i>Sorption de strontium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en strontium 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i> _____	114
Figure n°33.	<i>Sorption d'euporium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de pyrite de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en euporium 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i> _____	116
Figure n°34.	<i>Sorption d'iodures à la surface de la chalcoppyrite en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en iodures 4.10⁻⁵ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures ou 5 jours)</i> _____	120

Figure n°35.	<i>Sorption du cuivre à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en cuivre 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	123
Figure n°36.	<i>Sorption de cuivre à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction de la concentration en cuivre à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	125
Figure n°37.	<i>Concentration en fer dissous en fonction de la concentration en cuivre dans le milieu aqueux (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	126
Figure n°38.	<i>Sorption d'iodures en fonction du pH à la surface de la pyrite (synthétique ou naturelle) préalablement mise en contact avec du cuivre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 h)</i>	128
Figure n°39.	<i>Diagramme potentiel-pH du sélénium en milieu aqueux</i>	129
Figure n°40.	<i>Sorption de sélénium à la surface de la pyrite Alfa en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en sélénium 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	131
Figure n°41.	<i>Sorption de sélénium à la surface de la pyrite du Pérou en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en sélénium 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	132
Figure n°42.	<i>Sorption de sélénium à la surface de la chalcoppyrite en fonction du pH (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, concentration initiale en sélénium 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	133
Figure n°43.	<i>Sorption de sélénium à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction de la concentration en sélénium à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	134
Figure n°44.	<i>Sorption de sélénium à la surface de la chalcoppyrite en fonction de la concentration en sélénium à l'équilibre (suspensions de 8 g.L⁻¹, milieu NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, temps d'agitation : 24 heures)</i>	136
Figure n°45.	<i>Spectre haute résolution de la région de l'iode I 3d</i>	141
Figure n°46.	<i>Spectre général des échantillons de pyrite synthétique avant et après sorption d'euporium</i>	143

Figure n°47.	<i>Spectre haute résolution de la région de l'euporium Eu 3d</i> _____	143
Figure n°48.	<i>Spectres haute résolution des régions O 1s et S 2p des échantillons de pyrites avant et après sorption d'euporium</i> _____	144
Figure n°49.	<i>Spectres généraux des échantillons de pyrite synthétique avant et après sorption de cuivre</i>	146
Figure n°50.	<i>Spectre haute résolution de la région du cuivre Cu 2p des échantillons de chalcopirite et de pyrites (synthétique et naturelle) après sorption de cuivre</i> _____	147
Figure n°51.	<i>Spectre XANES de la chalcopirite et de l'échantillon pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 6,2)</i> _____	148
Figure n°52.	<i>Dérivées premières des spectres XANES de la chalcopirite et de l'échantillon pyrite Alfa + Cu^{II} (pH 6,2)</i> _____	148
Figure n°53.	<i>Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées de l'échantillon de pyrite Alfa +Cu^{II} (pH 6,2) avec un environnement de 4 atomes de soufre</i> _	153
Figure n°54.	<i>Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées de l'échantillon de pyrite Alfa +Cu^{II} (pH 6,2) avec un environnement de 2 atomes de soufre et 2 atomes d'oxygène</i> _____	153
Figure n°55.	<i>spectres haute résolution de la région du sélénium Se 3d</i> _____	155
Figure n°56.	<i>Spectres haute résolution Se 3d des échantillons de pyrite avant et après sorption de sélénium et des composés références FeSe et Na₂SeO₃</i> _____	155
Figure n°57.	<i>Spectres haute résolution de la région Se 3d des échantillons de chalcopirite</i> _____	156
Figure n°58.	<i>Spectres XANES normalisés des échantillons de Se^{IV} et Se^{-II} sorbés à la surface de la pyrite</i>	159
Figure n°59.	<i>spectres XANES des composés références FeSe et Na₂SeO₃ et de l'échantillon de pyrite Alfa + Se^{-II} et dérivées premières correspondantes</i> _____	160
Figure n°60.	<i>Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle de la double couche</i> _____	167
Figure n°61.	<i>Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle à capacité constante</i> _____	168
Figure n°62.	<i>Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour le modèle de la triple couche</i> _____	170
Figure n°63.	<i>Concentration en fer et en soufre dissous pour la pyrite : comparaison entre les dosages expérimentaux et les teneurs calculées avec JCHESS2.0</i> _____	175

Figure n°64.	Concentration en fer et en soufre dissous pour la chalcoppyrite : comparaison entre les dosages expérimentaux et les teneurs calculées avec JCHESS2.0 _____	176
Figure n°65.	Comparaison entre les mesures de potentiel rédox expérimentales de suspensions de pyrites synthétique et naturelle et les potentiels rédox calculés par JCHESS2.0 _____	177
Figure n°66.	Comparaison entre les mesures de potentiel rédox expérimentales de suspensions de chalcoppyrite et les potentiels rédox calculés par JCHESS2.0 _____	177
Figure n°67.	Titration potentiométrique expérimental de la pyrite synthétique Alfa et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2 _____	183
Figure n°68.	Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH _____	183
Figure n°69.	Titration potentiométrique expérimental de la pyrite naturelle du Pérou et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2 _____	184
Figure n°70.	Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH _____	184
Figure n°71.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption d'europlum à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'un complexe de surface $\equiv X-AEu(OH)_2$ _____	187
Figure n°72.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption d'europlum à la surface des pyrites synthétique et naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation d'hydroxyde d'europlum _____	188
Figure n°73.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'un complexe de surface $\equiv X-AH-SeH_2$ _____	190
Figure n°74.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation de ferrosérite _____	192
Figure n°75.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv X-AH-SeH_2$, $\equiv X-AHSe^{2-}$ _____	193
Figure n°76.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de cuivre à la surface de la pyrite synthétique en fonction du pH avec l'hypothèse d'une précipitation de chalcocite et de cuprite _____	195

Figure n°77.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de cuivre à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv X-ACu$ et $\equiv Y-ACu$ _____	198
Figure n°78.	Titration potentiométrique expérimentale de la chalcopyrite naturelle et la courbe calculée par le code de calcul FITEQL3.2 _____	200
Figure n°79.	Répartition des espèces de surface et charge de surface en fonction du pH _____	200
Figure n°80.	Points expérimentaux et courbe calculée de la sorption de sélénium à la surface de la pyrite naturelle en fonction du pH avec l'hypothèse de la formation des complexes de surface $\equiv X-AH-SeH_2$, $\equiv X-AHSe^{2-}$ _____	202

Liste des Tableaux

Tableau n°1.	<i>Longueurs d'onde et limites de détection des éléments dosés en ICP-AES</i>	30
Tableau n°2.	<i>Paramètres électroniques et structuraux extraits de l'équation EXAFS</i>	37
Tableau n°3.	<i>Composition élémentaire déterminée par fluorescence X</i>	58
Tableau n°4.	<i>Composition élémentaire théorique de la pyrite et de la chalcoppyrite</i>	59
Tableau n°5.	<i>Surfaces spécifiques des pyrites synthétique et naturelle et de la chalcoppyrite</i>	60
Tableau n°6.	<i>Position des pics principaux de la pyrite</i>	64
Tableau n°7.	<i>Position des pics principaux de la chalcoppyrite</i>	64
Tableau n°8.	<i>Composition des eaux souterraines interstitielles (ANDRA, 2003)</i>	84
Tableau n°9.	<i>Densité de sites à la surface des différents solides</i>	96
Tableau n°10.	<i>Points isoélectriques des différents solides</i>	99
Tableau n°11.	<i>Tableau récapitulatif des paramètres variables des études de sorption d'iodures</i>	111
Tableau n°12.	<i>Gammes d'énergie et pas d'intégration des spectres d'absorption X au seuil K du cuivre</i>	149
Tableau n°13.	<i>Limites de la première couche et bornes de la fenêtre de Kaiser pour les échantillons de pyrite Alfa + Cu^{II}</i>	151
Tableau n°14.	<i>Paramètres structuraux des deux échantillons de pyrite Alfa + Cu^{II} avec l'hypothèse d'interactions Cu-S dans la première sphère de coordination</i>	152
Tableau n°15.	<i>Paramètres structuraux des deux échantillons de pyrite Alfa + Cu^{II} avec l'hypothèse d'interactions Cu-S et Cu-O dans la première sphère de coordination</i>	152
Tableau n°16.	<i>Gamme d'énergie et pas d'intégration des spectres d'absorption X au seuil K du sélénium</i>	158
Tableau n°17.	<i>Paramètres acido-basiques de la pyrite synthétique Alfa</i>	185
Tableau n°18.	<i>Paramètres acido-basiques de la pyrite naturelle du Pérou</i>	185
Tableau n°19.	<i>Equilibres et constantes de complexation de surface d'europlum à la surface des pyrites synthétique et naturelle</i>	187
Tableau n°20.	<i>Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite synthétique</i>	190
Tableau n°21.	<i>Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite naturelle</i>	194

Tableau n°22.	<i>Equilibres et constantes de complexation de surface du cuivre à la surface de la pyrite naturelle</i>	198
Tableau n°23.	<i>Paramètres acido-basiques de la chalcopirite naturelle</i>	201
Tableau n°24.	<i>Equilibres et constantes de complexation de surface du sélénium à la surface de la pyrite naturelle</i>	202

Résumé

Le principe du stockage en milieu géologique profond est de confiner les colis de déchets par un ensemble de barrières ouvragée et géologique. Les eaux souterraines constituent l'un des principaux points faibles de la sûreté d'un stockage en contribuant à l'altération des barrières et à la migration des radionucléides à travers la géosphère. Ainsi, la compréhension des processus susceptibles de retarder cette migration est fondamentale pour évaluer la sûreté d'un stockage.

Le but de nos travaux est d'étudier les processus de sorption entre des phases de sulfures métalliques, présentes sous forme d'inclusions dans la barrière géologique, et deux produits de fission à vie longue, l'iode et le sélénium.

Après validation des protocoles mis en place pour limiter la dégradation par oxydation des solides étudiés (pyrite FeS_2 et chalcopirite CuFeS_2), nous nous sommes attachés à décrire leur réactivité en milieu aqueux et en présence d'iode ou de sélénium. Les études potentiométriques montrèrent que la réactivité de surface des sulfures métalliques étudiés était très faible en raison d'une surface spécifique très basse. Les études expérimentales de sorption ont montré d'une part l'absence d'affinité entre les iodures et les surfaces de sulfures métalliques et d'autre part une sorption significative de sélénium à la surface des différents solides. Les études spectroscopiques (XPS et SAX) ont permis de montrer que le sélénium était présent sous forme réduite au degré d'oxydation (-II) à la surface des sulfures métalliques. Le comportement du sélénium a finalement été décrit à l'aide de la théorie de complexation de surface avec le modèle de la double couche.

Mots Clés : sorption, pyrite, chalcopirite, iode, selenium, complexation de surface

Abstract

The storage of high-level nuclear wastes in a geological disposal is based on the concept of confinement by a multibarrier system. Transport by groundwaters is the most likely means for radionuclides to migrate through the engineered and geological barriers. Understanding processes which could delay this migration is therefore fundamental to ensure the timelessness of a deep geological repository.

The present study was initiated to investigate sorption processes between sulfides minerals, present as inclusions in temperate soils, and two long-life fission products, iodine and selenium.

All experiments were performed in strict anoxic conditions in order to prevent the studied solids (pyrite FeS_2 and chalcopirite CuFeS_2) from oxidation. Potentiometric studies showed a weak reactivity of the metallic sulfides surfaces attributed to a low specific surface. Sorption experiments showed no affinity between iodide and metallic sulfides surfaces whereas selenium was well retained by the different solids. Spectroscopic studies (XPS and XANES) showed a reduction of Se^{IV} to $\text{Se}^{\text{-II}}$ on the sulfide surfaces. Selenium behaviour was finally described with the diffuse layer model using the surface complexation theory.

Keywords : sorption, pyrite, chalcopirite, iodine, selenium, surface complexation