

Thermodynamique et Modes de Coordination de la Complexation de l'Uranium avec les Ligands Carbonate, Silicate et Nitrate

Dr. Chengming Shang

Chercheuse au sein du Département de Radiochimie, Institut Chinois de l'Energie Atomique (CIAE, CNNC), Pékin, Chine

Dans ce travail, on essaie d'explorer les mécanismes systématiques de la complexation de l'uranium avec différents ligands, allant du carbonate et du silicate au nitrate, chacun présentant des niveaux variables de force de complexation. Les interactions entre l'uranium et les ligands dans les conditions différentes sont étudiées en utilisant une méthodologie combinant la spectroscopie et les calculs quantiques. Le choix de la technique analytique s'est porté sur la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT). La présence des complexes étudiées dans les échantillons synthétiques peut être vérifiée par les bandes caractéristiques et les temps de décroissance. Une comparaison entre les spectres acquis expérimentalement avec ceux calculés théoriquement nous permet d'avoir une compréhension approfondie des transitions électroniques différentes.

Pour les complexes $(Mg/Ca)_n UO_2(CO_3)_3^{(4-2n)-}$, les données thermodynamiques en réponse à la température et à la force ionique en milieux NaCl et NaClO₄ ont été déterminées pour estimer les effets de la température et de la salinité sur la spéciation de l'U(VI), en particulier dans les dépôts de déchets nucléaires. En ce qui concerne le système U(VI)–OH–Si(OH)₄, la force ionique aussi les concentrations des ligands ont été minimisées pour réduire les effets de polymérisation de l'acide silicique. Pour la première fois, les caractères spectroscopiques des espèces ont été reporté pour $UO_2(OH)_2SiO(OH)_3^-$ et $UO_2(OH)_2SiO_2(OH)_2^{2-}$ en milieux alcalins. Les implications pour la spéciation de l'U(VI) en présence et en absence de carbonates sont discutées, notamment dans les environnements riches en silicate associés à certains concepts de stockage des déchets nucléaires. Une brève introduction de l'application de la PARAFAC (PARAllel FACtor analysis) sur les espèces U(VI)–NO₃ nous permet d'obtenir une vue d'ensemble de la complexation des ligands faibles. Les constantes de formations obtenues peuvent combler les lacunes dans la base de données thermodynamiques pour ces complexes étudiés.