

Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier 2, ENSCM)

FANNY CRETAZ

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Etude de la solubilité et des cinétiques de dissolution des phosphates et des vanadates d'uranium : implications pour l'amont du cycle électronucléaire

Soutenance prévue le **vendredi 6 décembre 2013 à 14h00**

dans l'Auditorium de l'ICSM

De manière à répondre à l'accroissement des besoins en uranium, l'exploitation de nouvelles ressources de composition minéralogique variée devient une nécessité. De plus, dans une perspective de développement durable, les procédés d'exploitation et de traitement des minerais d'uranium requièrent une optimisation afin de réduire leur empreinte environnementale. Dans ce but, il est nécessaire d'acquérir des données thermodynamiques fiables relatives aux systèmes d'intérêt, dont en particulier les phosphates et les vanadates d'uranium (VI). Dans ce contexte, une étude multiparamétrique de la dissolution de la méta-torbernite $\text{Cu}_{0,8}(\text{H}_3\text{O})_{0,2}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, de la méta-autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de la méta-ankoleïte $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de la carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise.

Dans un premier temps, des analogues à ces quatre phases minérales ont été préparés par différentes méthodes, basées sur une voie sèche pour la carnotite et sur des voies humides pour les trois phases phosphatées. Elles ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, microstructural et chimique. Des structures cristallographiques similaires ont ainsi été mises en évidence au sein desquelles les polyoxoanions (PO_4^{3-} ou $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$) et les groupements uranyle forment des feuilletés parallèles entre lesquels s'insèrent les contre cations (Cu^{2+} , Ca^{2+} ou K^+) et les molécules d'eau. Hormis pour la méta-ankoleïte, les analogues synthétiques ont également été comparées à des minerais naturels. Il a ainsi été possible de mettre en évidence des différences d'ordre chimique (présence d'impuretés dans les échantillons naturels) et morphologique (tailles de grains, notamment).

La dissolution de ces phases a ensuite été étudiée, tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique, à travers des études menées en conditions statiques et dynamiques, dans différents milieux acides (H_2SO_4 , HNO_3 et HCl) et à plusieurs températures. Les vitesses de dissolution mesurées sont proches de $1 \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour les quatre phases. Dans les conditions utilisées, la dissolution de la méta-autunite s'est avérée incongruente (précipitation de phosphates d'uranyle), empêchant la détermination des constantes de solubilité. En outre, la dissolution de la méta-ankoleïte a conduit à un échange cationique aboutissant à la formation de solutions solides $(\text{H}_3\text{O})_{2x}\text{K}_{2x-2}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$) dont les constantes de solubilité ont pu être calculées. Enfin, les expériences menées sur la méta-torbernite et la carnotite ont conduit à des réactions de dissolution congruentes qui ont permis d'accéder aux données thermodynamiquement d'intérêt telles que leur produit de solubilité et leurs grandeurs standards associées à la dissolution ($\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$) ou à la formation ($\Delta_f G^0 = -6100 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la méta-torbernite et $\Delta_f G^0 = -4632 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la carnotite) de chacune de ces phases.

Les résultats obtenus montrent que les constantes de solubilité des trois phases phosphatées sont très faibles ($10^{-53} < K_{s,0}^0 < 10^{-45}$) et ont des valeurs qui diffèrent peu selon la nature du contre cation, en bon accord avec leurs similitudes structurales. D'autre part, la comparaison des grandeurs thermodynamiques déterminées dans ce travail, montre que la carnotite ($K_{s,0}^0 = 10^{-63}$) est plus stable que les phases phosphatées étudiées. La différence observée peut s'expliquer par la structure des feuilletés à base de vanadates. Cette étude a ainsi permis d'obtenir des premières valeurs de solubilité pour les phosphates et les vanadates d'uranium(VI) présents dans les gisements d'intérêt économique et d'établir un premier modèle d'estimation de la solubilité pour des phases similaires. Ces données ont également été utilisées lors d'une modélisation en conditions environnementales afin de déterminer la nature des phases susceptibles de se former dans un cas réel (eaux d'un lac proche d'un gisement d'uranium).

