



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

A.C.O. - U.H.P. NANCY I
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY



Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement - LCPE

Unité Mixte de Recherche - UMR 7564
CNRS - Université Henri Poincaré, Nancy I

U.F.R. S.T.M.P.

SESAMES : Lorraine de Chimie
et Physique Moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

Spécialité : Chimie et Electrochimie Analytiques

par

Jérôme DEVOY

Mécanismes de sorption des espèces du sélénium
(sélénite et séléniate) sur des minéraux à base de cuivre.

Soutenance publique prévue le 25 septembre 2001 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :	J. STEINMETZ	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
Rapporteurs :	C. BUSS-HERMAN	Professeur, ULB, Bruxelles
	M. FEDOROFF	Directeur de Recherche, CNRS, Vitry-sur-Seine
Examineurs :	E. GIFFAUT	Ingénieur de Recherche, ANDRA, Châtenay - Malabry
	C. MADIC	Directeur de Recherche, CEA Saclay
	A. WALCARIUS	Chargé de Recherche, CNRS, Nancy

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Jacques Bessière, Professeur à l'Université Henri Poincaré et Directeur de cette thèse, de sa confiance et de m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je remercie également tous les membres du Jury, madame Claudine Buess-Herman et monsieur Michel Fédoroff pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon mémoire de thèse, monsieur Charles Madic de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant qu'examineur. Je remercie également monsieur Jean Steinmetz d'avoir accepté d'être examinateur de dernière minute et d'avoir présidé ce jury.

Je n'oublie pas non plus, monsieur Alain Walcarius pour m'avoir encadré pendant ces quatre années.

Je remercie aussi monsieur Eric Giffaut pour avoir apporté un éclairage appliqué sur nos travaux de laboratoire. Je remercie également l'ANDRA et la région Lorraine pour leurs soutiens financiers pendant ces trois années.

Je remercie le directeur du LCPE, monsieur Jean-Jacques Ehrhardt, pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué aux résultats présentés dans ce mémoire. Je pense particulièrement à :

- Claire Louis (LCPE), pour ses conseils pour l'utilisation de la chromatographie ionique ou de l'électrophorèse capillaire, pour son aide à l'élaboration des Travaux Pratiques de Maîtrise de Chimie durant ces trois années, ainsi que pour son soutien.*
- Jérôme Cortot (LCPE), pour les analyses ICP-AES, sa disponibilité et ses conseils techniques,*
- Jacques Lambert (LCPE), pour les nombreuses analyses ESCA, de sa bonne humeur et de sa gentillesse,*
- Sylvie Schneider et Michèle Lelaurain (Service de Diffraction des Rayons X, UHP, Nancy), pour les analyses en Diffraction des Rayons X,*
- Luc Marin (CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy), pour les analyses à l'Absorption Atomique,*
- Alain Kohler (Service de Microscopie Electronique à Balayage, UHP, Nancy), pour les images MEB,*

- *Jaafar Ghanbaja (Service de Microscopie Electronique à Transmission, UHP, Nancy), pour les images MET.*
- *Jane Perrone et Fabien Gaboriaud pour m'avoir initié à la modélisation,*
- *et Pascale Kissienne, pour sa rapidité et son efficacité à résoudre les problèmes informatiques.*

Je tenais également à témoigner ma sincère gratitude à messieurs Paul Rigny (Andra, Châtenay-Malabry) et Kastriot Spahiu (SKB, Stockholm) pour leurs sympathies et ce qu'ils ont fait afin que je puisse obtenir un stage postdoctoral au centre nucléaire de Studsvik en Suède (Nuclear Studsvik AB, Nyköping).

Un grand merci également à tous les permanents du LCPE.

Je remercie également tous les thésards passés, présents et avenir que j'ai pu rencontrer durant ces dernières années : Catherine Bon , Pascale Gissingier, Christian Ruby, Lilian Simon, Emilie Lecarme, Béatrice Teiten, Christelle Despas, Nadège Grosselin, Jérôme Grausem, Stéphanie Lawniczak, Arnaud Labrosse, Grégory Lefèvre, Cédric Carteret, Sébastien Giroux, Séverine Geoffroy, Mathieu Etienne, Francine Génin, Thomas Roussel, Sandra Escoffier, Edwige Pons, Sébastien Denys, Jean Philippe Rapin, Pauline Maes, Anne-Valérie Jacomme, Sophie Boursiquot, Antoine Géhin, Georges Ona N'Guema, Stéphanie Suyen (surnommée aussi Pierre Richard), Emmanuel Rinnert et Marie-Camille Jodin.

Je remercie en passant mes partenaires de foot du club de Dommartin le franc et de musculation et/ou de jogging (les deux Jérôme + Antoine).

Enfin, je ne pourrais pas conclure sans remercier du fond du coeur l'ensemble de ma famille (Devoy, Blanchart et Jacques). Un merci supplémentaire à mon grand-père qui a lu et corrigé les fautes d'orthographe de ce mémoire. Une pensée également pour Claude Chalot qui nous a quitté en août dernier.

Je dédie cette thèse à mes parents qui ont su m'encourager aussi bien moralement que financièrement et sans qui, je n'aurais pu réussir...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
Chapitre I. Etude bibliographique.	7
I. LE SELENIUM.	9
II. UNE DES PROBLEMATIQUES DU SUJET : LE PIEGEAGE DU SELENIUM.	20
III. CHOIX DE L'ADDITIF CAPABLE DE PIEGER LE SELENIUM.	23
IV. MECANISMES DE SORPTION POSSIBLES.	27
<hr/>	
Chapitre II. Matériaux et méthodes.	39
I. REACTIFS, MATERIAUX ET MODE OPERATOIRE.	41
II. METHODES D'ANALYSE DU SOLIDE.	42
III. METHODES D'ANALYSE DE LA SOLUTION.	49
<hr/>	
Chapitre III. Accumulation des ions sélénite sur la cuprite.	57
A. Mécanismes de sorption.	59
A. I. CINETIQUE DE SORPTION DE L'ION SELENITE SUR Cu_2O .	59
A. II. INFLUENCE DU pH SUR LA SORPTION.	61
A. III. PRECIPITATION A pH ACIDE SOUS FORME CHALCOMENITE.	71
A. IV. MECANISMES DE FIXATION A pH BASIQUE.	74
A. V. INFLUENCE D'IONS COMPETITEUR (Cl^-) SUR L'ACCUMULATION DE SeO_3^{2-} EN FONCTION DE CES MECANISMES.	89
B. Adsorption du SeO_3^{2-} sur Cu_2O à partir de solutions diluées.	95
B. I. ETUDE EXPERIMENTALE.	95
B. II. MODELISATION DE L'ADSORPTION DE SeO_3^{2-} SUR Cu_2O .	99
<hr/>	
Chapitre IV. Accumulation des ions séléniate sur la cuprite.	105
A. Mécanismes de sorption.	107

A. I. INFLUENCE DU pH.	107
A. II. A pH < 8 : PRECIPITATION.	109
A. III. A pH > 8 : ADSORPTION.	114
B. Compétition sélénite / séléniate au niveau de l'adsorption.	119
B. I. IONS SELENITE ET SELENIATE SEULS.	119
B. II. MELANGE D'IONS SELENITE ET SELENIATE.	119
<hr/>	
Chapitre V. Accumulation des ions sélénite et séléniate sur le produit d'oxydation du Cu₂O : le CuO.	123
I. CINETIQUE DE SORPTION DES IONS SELENITE ET SELENIATE SUR CuO.	125
II. INFLUENCE DU pH SUR LA SORPTION.	126
III. MECANISMES DE FIXATION A pH ACIDE.	128
IV. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SOLIDE.	130
V. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ADSORPTION.	132
VI. COMPETITION SELENITE / SELENIATE AU NIVEAU DE L'ADSORPTION.	133
<hr/>	
Chapitre VI. Etude préliminaire de la fixation du sélénium sur les sulfures de cuivre.	137
I. MINERAUX UTILISES ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES.	139
II. CINETIQUE DE REACTION.	140
III. SORPTION DU SELENIUM (IV) SUR CES MINERAUX.	143
IV. PROPOSITIONS DE MECANISMES DE FIXATION.	146
V. COMPARAISON AVEC LA FIXATION DE L'ION IODURE.	147
VI. FIXATION DU SELENIUM (IV) et (VI) SUR Cu ₂ S ET CuS.	148
<hr/>	
CONCLUSION GENERALE	153
<hr/>	
ANNEXES	159
<hr/>	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	175
<hr/>	

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

INTRODUCTION GENERALE

La sorption des radionucléides à la surface des minéraux constitue un processus important de retardement à la migration de ceux-ci d'une installation de stockage géologique de combustible nucléaire à la biosphère en passant par la géosphère. Les phénomènes de sorption augmentent le temps de parcours de certains radionucléides par des facteurs de 10^3 à 10^6 par rapport à l'écoulement des eaux souterraines et ce retard peut permettre la décroissance radioactive des radionucléides avant qu'ils n'atteignent la biosphère [1]. Parmi les différents radionucléides, le cas du sélénium doit être considéré car, d'une part, il est présent dans les déchets, par son isotope radioactif, le ^{79}Se , et d'autre part, il présente une période de $6,5 \cdot 10^4$ années (cette période est encore sujette à discussion).

De plus, le sélénium est un élément essentiel dans les domaines de l'environnement et de la biologie, il est même reconnu comme un oligo-élément indispensable aux systèmes biologiques. Sa consommation est très utile voire nécessaire pour la santé dans une gamme de concentration très étroite, le National Cancer Institute américain a montré, en août 1998, qu'un apport quotidien en sélénium de 200 micro-grammes faisait baisser de moitié le risque de cancer de la prostate (voir chapitre I, partie I.3.). Seulement, au delà de cette gamme de concentrations, déficience et mortalité apparaissent. Connaissant les propriétés toxiques et radioactives du sélénium, il est donc nécessaire de trouver des méthodes de piégeage du sélénium sous ses diverses formes chimiques afin de limiter sa migration dans les sols, de traiter les effluents industriels ou de décontaminer les sols et les eaux.

Une étude bibliographique (voir chapitre I) nous permet de faire un bilan des minéraux susceptibles d'être utilisés pour la fixation des espèces du sélénium comme le sélénite et le séléniate, formes les plus mobiles dans l'environnement. De ce bilan, notre choix s'est tourné vers les oxydes et sulfures de cuivre (Cu_2O , CuO , CuS , Cu_2S , CuFeS_2 et Cu_5FeS_4) afin de piéger les espèces du sélénium. Le choix de ces minéraux se justifie par la bonne connaissance des oxydes et sulfures de cuivre au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (LCPE) et par la présence de ces composés au niveau du cuivre métallique en contact avec l'atmosphère ou les eaux naturelles de surface ou en profondeur. De plus, les minéraux à base de cuivre ont été étudiés dans le cadre du travail de Grégory Lefèvre et ils se sont avérés de bons adsorbants vis à vis de l'iodure. Il est donc judicieux de choisir un minéral qui permettrait de piéger plusieurs radioéléments anioniques dans le cadre d'un stockage souterrain.

Un des objectifs de notre recherche sera de préciser, en premier lieu, les mécanismes de fixation du sélénium sur les oxydes et les sulfures de cuivre. Ces substrats pourront servir de décontaminants des effluents ou des sols pollués ou être ajoutés, à terme, dans une barrière ouvragée à base de ciment ou d'argile, en vue d'un stockage de déchets radioactifs. Cela implique des connaissances très précises sur la spéciation des éléments ainsi que sur la nature des interfaces liquide/solide, en fonction des conditions imposées par le milieu naturel (pH, pX). Il sera en particulier nécessaire de préciser l'influence du potentiel sur les processus de

fixation de ces éléments en étudiant des minéraux ayant leurs zones de stabilité dans le diagramme tension-pH à des potentiels plus ou moins réducteurs.

La première partie de ce document est consacrée à une analyse bibliographique afin d'exposer les propriétés physico-chimiques du sélénium (réactions acido-basique, de complexation et d'oxydo-réduction), la problématique du sujet, les minéraux capables d'accumuler le sélénium et les différents mécanismes de sorption. La fixation du sélénite et du séléniate sera étudiée en priorité : les cas du séléniure et du sélénium élémentaire ne seront pas traités dans ce travail en raison de leur mobilité réduite dans l'environnement. Le sélénite est la forme la plus mobile du sélénium dans l'environnement et mérite donc d'être étudié plus en détails. L'aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction entre les espèces du sélénium considérées (sélénite et séléniate) et les minéraux étudiés (oxydes et sulfures de cuivre) a été envisagé.

La seconde partie exposera brièvement le principe de fonctionnement des techniques d'analyse du solide (spectrométrie de photoélectrons X, microscopies analytiques et diffraction des rayons X) et de la solution (l'électrophorèse capillaire, la torche à plasma, l'absorption atomique et la voltampérométrie de redissolution cathodique) utilisées dans ce travail.

La cuprite (Cu_2O) a été étudiée étant donné qu'elle possède une grande capacité d'adsorption vis à vis de l'iodure. Les troisième et quatrième parties de ce document sont des études détaillées de la fixation du sélénite et du séléniate sur la cuprite (Cu_2O) respectivement. L'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, concentrations initiales en sélénium...) sur les processus de fixation du sélénite et du séléniate sur la cuprite et l'analyse de surface du solide après réaction (par microscopie électronique à balayage, spectroscopie de photoélectrons, diffraction des rayons X ...) permettront de comprendre les mécanismes régissant cette accumulation. Une tentative de modélisation des résultats obtenus à l'aide de modèles théoriques adéquats a été entreprise afin de déterminer les constantes thermodynamiques lorsque cela était possible.

Afin de se placer dans des conditions proches de celles des milieux naturels, l'accumulation du sélénite a été étudiée pour des concentrations en sélénium (IV) plus faibles (10^{-5} M) et en présence d'éléments pouvant interférer sur cette fixation (influence des ions chlorure).

Dans des conditions légèrement oxydantes, la ténorite (CuO), produit d'oxydation de la cuprite, est stable pour des pH supérieurs à 7. Les composés à base de cuivre (II) n'accumulent pas l'iodure, la cinquième partie nous permettra de voir si la fixation des

espèces du sélénium est possible ou non et si oui, en quelle proportion et selon quels mécanismes.

Il est essentiel d'examiner le comportement des sulfures de cuivre car les oxydes ne supporteront pas les conditions réductrices du milieu profond. Il est important, par quelques tests préliminaires, de vérifier leur aptitude à fixer le sélénium (IV) avant d'envisager une étude plus approfondie. Ainsi, la réactivité des composés à base de cuivre sera connue en milieu réducteur (sulfures), légèrement oxydant (Cu_2O) et oxydant (CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Cette partie est préliminaire et devrait déboucher très certainement sur d'autres travaux au laboratoire.

CHAPITRE I :

Etude bibliographique

Introduction

Dans le cadre de la recherche de matériaux capables de piéger le sélénium (que ce soit pour la conception des ouvrages destinés au stockage souterrain des déchets radioactifs, pour le traitement des déchets (radioactifs et/ou toxiques) ou pour la décontamination des sols, il est nécessaire d'inventorier l'ensemble des minéraux présentant une affinité pour la ou les formes les plus mobiles de cet élément. Dans ce chapitre, après avoir rappelé les propriétés chimiques du sélénium ainsi que ses applications et examiné les principales formes de celui-ci dans l'environnement, un inventaire des minéraux présentant une capacité de piégeage vis à vis des principaux radioéléments anioniques (sélénite, séléniate, iodure et pertechnétate) a été établi. Le choix des minéraux que nous étudierons sera guidé par cet inventaire. Un bref descriptif des mécanismes de sorption possibles a ensuite été établi.

I. LE SELENIUM.

I. 1. Propriétés physiques et chimiques et utilisations.

I. 1. a. Historique et origine de l'élément.

Le sélénium a été découvert en 1817 par un professeur suédois, Berzélius. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations moyennes inférieures à celles de l'argent. Il occupe le 69^{ème} rang des éléments par ordre d'abondance. Il n'existe pas de minerai à partir duquel le sélénium peut être extrait comme produit primaire mise à part quelques rares minéraux comme la crooksite ($\text{Cu}_7(\text{Tl},\text{Ag})\text{Se}_4$) ou la clausthalite (PbSe). Il se trouve principalement dans les minéraux sulfurés du cuivre, du fer et du plomb et plus communément dans la chalcoppyrite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4) et la pyrite (FeS_2) [2]. Il est assez abondant dans les mines de cuivre de l'Afrique, l'Asie, l'Europe, l'Amérique du sud, l'Océanie et l'Australie. Il est occasionnellement trouvé combiné avec le soufre et sous forme de sélénite avec d'autres métaux.

L'extraction du sélénium est un processus complexe qui implique de nombreux traitements hydro- et pyro-métallurgiques. Typiquement, le traitement de 200 tonnes de minerai de cuivre permet d'obtenir 500 grammes de sélénium. Le sélénium est une impureté du cuivre. La séparation a lieu dans les raffineries électrolytiques du cuivre : l'anode à base de minerai de cuivre se dissout par électrolyse et le cuivre se dépose à la cathode. Une cathode de cuivre de haute pureté est alors obtenue. Les impuretés du minerai se dissolvent et tombent au fond de la cellule. Sont présents dans les impuretés, des séléniures et des tellures de cuivre, d'or et d'argent. Ces boues contiennent généralement 10 % de sélénium, mais peuvent parfois en contenir jusqu'à 30 %. Il est reconnu que les minerais de l'est du Canada ont un contenu élevé en sélénium. Le sélénium et le tellure sont séparés et purifiés par divers

procédés pour obtenir des produits commerciaux. Le sélénium est économiquement récupérable des déchets industriels et des résidus des procédés chimiques. 15 % de la production de sélénium raffiné provient de sources secondaires.

I. 1. b. Propriétés chimiques.

Le relargage du sélénium dans les eaux est directement relié à sa spéciation. Les formes les plus fréquentes sont le sélénium (IV), (0) et (-II) mais la présence de sélénium (VI) n'est pas à exclure car sa cinétique de réduction est souvent lente.

La forme chimique du sélénium dépend du potentiel et du pH du milieu [3,4] mais aussi de certains micro-organismes qui peuvent accélérer des réactions cinétiquement lentes [5] : le sélénium à ses divers degrés d'oxydation peut être présent dans le milieu naturel.

Les propriétés chimiques du sélénite et du séléniate seront étudiées en priorité par rapport au séléniure (Se^{2-}) et au sélénium élémentaire (Se^0). En effet, la plupart des séléniures métalliques, analogues aux sulfures, sont très peu solubles, comme Se^0 [6]. $\text{CuSe}_{(s)}$ est le précipité le plus stable en sols acides et réducteurs et dans des conditions neutres ou alcalines, ce sont $\text{PbSe}_{(s)}$ et $\text{SnSe}_{(s)}$.

Produits de solubilité.

	<i>pKs</i>	<i>Référence</i>
$\text{CuSe}_{\downarrow} \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Se}^{2-}$	48,1	[7]
$\text{Cu}_2\text{Se}_{\downarrow} \Leftrightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{Se}^{2-}$	60,8	[7]
$\text{Ag}_2\text{Se}_{\downarrow} \Leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{Se}^{2-}$	63,7	[7]
$\text{FeSe}_{\downarrow} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Se}^{2-}$	26,0	[7]
$\text{PdSe}_{\downarrow} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Se}^{2-}$	42,1	[7]
$\text{SnSe}_{\downarrow} \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Se}^{2-}$	38,4	[7]

Il est intéressant de noter que le cuivre sous ses deux degrés d'oxydation (I et II) donne des précipités très stables avec les séléniures (CuSe et Cu_2Se).

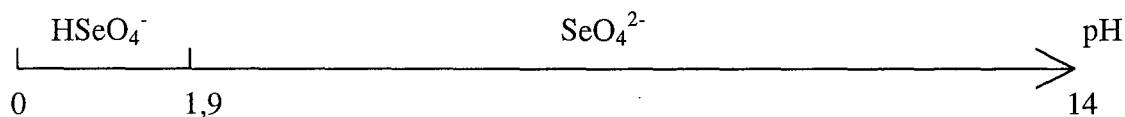
Rappelons brièvement les caractéristiques chimiques du sélénium sous ses différents degrés d'oxydation.

- Sélénium (VI).

Le sélénium (VI) existe principalement sous forme HSeO_4^- et SeO_4^{2-} .

L'acide séléniique est un acide assez fort dissocié en solution aqueuse :

	<i>pKa</i>	<i>Références</i>
$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HSeO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	-2,01	[6]
	-1,97	[7]



Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs en profondeur, les conditions physico-chimiques du milieu imposent un pH allant de 7 à 9. Dans ces conditions, le sélénium (VI) est donc sous forme SeO_4^{2-} .

Le séléniate peut précipiter avec les cations métalliques et les complexes en solution sont peu stables :

Constantes de complexation.

	<i>pKc</i>	<i>Référence</i>
$\text{Ag}_2\text{SeO}_4 \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+$	-0,04	[7]
$\text{NiSeO}_4 \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{Ni}^{2+}$	2,67	[7]
$\text{ZnSeO}_4 \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+}$	2,19	[7]

Produits de solubilité.

	<i>pKs</i>	<i>Référence</i>
$\text{Ag}_2\text{SeO}_4\downarrow \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+$	8,91	[7]
$\text{CdSeO}_4\downarrow \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{Cd}^{2+}$	2,27	[7]
$\text{PdSeO}_4\downarrow \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{Pd}^{2+}$	6,84	[7]

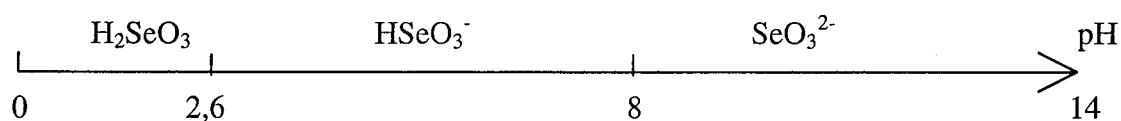
Le cuivre, sous les degrés d'oxydation I et II, ne se complexe pas et ne précipite pas avec le séléniate, tout comme le sulfate.

Des travaux récents [8] montrent que le sélénium (VI) peut être réduit par le fer (II) à pH~8. Des précipités de sélénite ferrique peuvent aussi se former [9].

- Sélénium (IV).

Le sélénium (IV) existe principalement sous forme H_2SeO_3 , HSeO_3^- et SeO_3^{2-} . L'acide sélénieux (H_2SeO_3) est un diacide dont les pKa respectifs sont 2,6 et 8,4 [6].

	<i>pKa</i>	<i>Références</i>
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2,68	[6]
	2,57	[7]
$\text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	8,4	[6]
	7,3	[7]



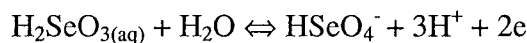
Dans les conditions de pH imposées par le milieu naturel en profondeur (7 à 9), le sélénium (IV) pourra se trouver sous forme HSeO_3^- et SeO_3^{2-} .

Les cations Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} précipitent avec le sélénite, par contre, le cuivre (I) ne réagit pas avec celui-ci.

Produits de solubilité.

	<i>pKs</i>	<i>Référence</i>
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3\downarrow \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+$	15,55	[7]
$\text{CuSeO}_3\downarrow \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{Cu}^{2+}$	7,8	[7]
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	7,78	[7]
$\text{PbSeO}_3\downarrow \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{Pb}^{2+}$	12,12	[7]
$\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6,76	[7]

Sous l'action d'oxydants, comme les halogènes, l'acide sélénieux est transformé en acide sélénique. Le potentiel de réduction de la réaction suivante est évalué à +1,088V :



Le fer (II) et les composés mixtes comme les oxy-hydroxydes de fer II-III peuvent aussi réduire le sélénite à pH~8 [10].

Les effets du pH et du potentiel sur les différentes formes chimiques du sélénium sont représentés dans un diagramme $E = f(\text{pH})$ [11] (figure 1). Les potentiels normaux sont donnés ci-dessous.

Limites des domaines de stabilité relative des espèces du sélénium.

$\text{H}_2\text{Se} / \text{H}_2\text{SeO}_3$	$E_0 = 0,360-0,0591\text{pH}$	$\text{H}_2\text{Se} / \text{Se}$	$E_0 = -0,399-0,0591\text{pH}$
$\text{H}_2\text{Se} / \text{HSeO}_3^-$	$E_0 = 0,386-0,0690\text{pH}$	HSe^- / Se	$E_0 = -0,510-0,0295\text{pH}$
$\text{HSe}^- / \text{HSeO}_3^-$	$E_0 = 0,349-0,0591\text{pH}$	$\text{Se}^{2-} / \text{Se}$	$E_0 = -0,924$
$\text{HSe}^- / \text{SeO}_3^{2-}$	$E_0 = 0,414-0,0690\text{pH}$	$\text{Se} / \text{H}_2\text{SeO}_3$	$E_0 = 0,741-0,0591\text{pH}$
$\text{Se}^{2-} / \text{SeO}_3^{2-}$	$E_0 = 0,276-0,0591\text{pH}$	$\text{Se} / \text{HSeO}_3^-$	$E_0 = 0,778-0,0739\text{pH}$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 / \text{HSeO}_4^-$	$E_0 = 1,090-0,0886\text{pH}$	$\text{Se} / \text{SeO}_3^{2-}$	$E_0 = 0,875-0,0886\text{pH}$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 / \text{SeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1,151-0,1182\text{pH}$		
$\text{HSeO}_3^- / \text{SeO}_4^{2-}$	$E_0 = 1,075-0,0886\text{pH}$		
$\text{SeO}_3^{2-} / \text{SeO}_4^{2-}$	$E_0 = 0,880-0,0591\text{pH}$		

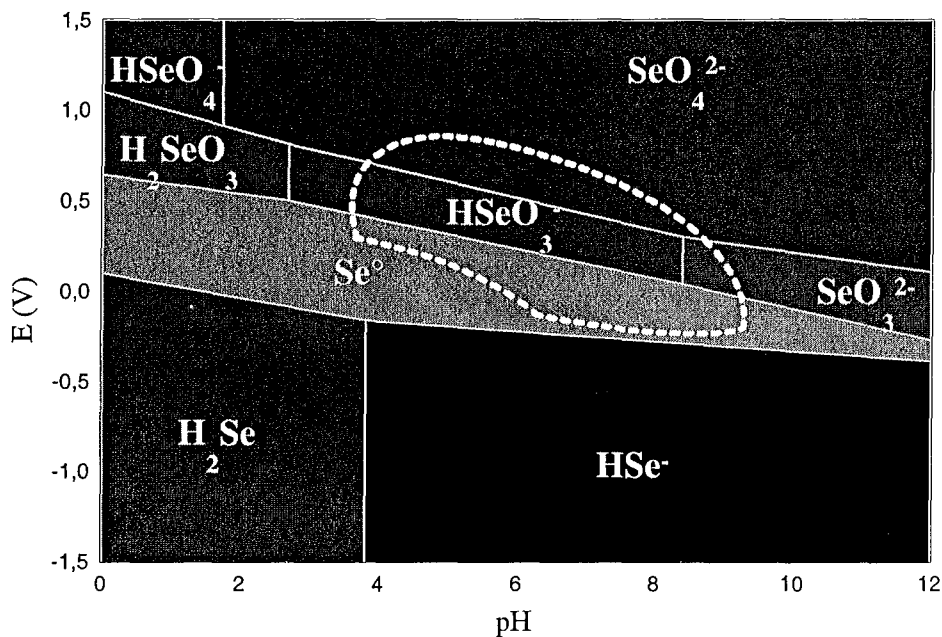


Figure 1 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système sélénium-eau à 25°C. $\log P_{\text{H}_2\text{Se}} = 0$ et pour une concentration en sélénium dissous de 1 M.

La zone en pointillés du diagramme correspond aux caractéristiques des sols. [11].

I. 1. c. Utilisations.

La première application commerciale du sélénium a été trouvée pendant la première guerre mondiale, comme substitut du manganèse, un décolorant dans la fabrication du verre. Une large variété d'applications industrielles ont été développées depuis. La consommation annuelle mondiale est d'environ 1850 tonnes.

Le sélénium est principalement utilisé dans l'industrie de l'électronique (30 % de la demande). A l'état très pur, il sert notamment à la fabrication des photocopieurs, des imprimantes laser, des détecteurs infrarouge, des cellules photovoltaïques, des récepteurs de rayons X pour l'imagerie médicale...

Il est aussi utilisé comme décolorant dans la fabrication du verre (35 % de la demande) car il décolore la teinte verte donnée par les impuretés du fer dans les bouteilles en verre. Il permet, en outre, de réduire la transmission de la chaleur solaire dans le verre architectural et produit une couleur rouge rubis dans la verrerie d'art.

Dans l'industrie du pigment (10 % de la demande), les composés de sulfo-séléniure de cadmium sont des pigments très stables utilisés dans les céramiques, les plastiques, les peintures ou pour des produits sujets à l'humidité, les hautes températures, les ultra-violet ou une exposition chimique. Le sélénium dans les pigments peut produire une large variété de couleurs aussi diverses que le rouge, l'orange ou le marron.

10 % de la demande mondiale est consommée par la métallurgie. Il est récemment utilisé pour remplacer les systèmes de plomberie au laiton afin de réduire la présence de plomb dans les eaux de consommation. Maintenant, dans des alliages de laiton, le plomb peut être remplacé par du sélénium. Ce seul changement pourrait augmenter de 400 tonnes la demande annuelle.

5 % de la demande totale provient de l'agriculture. Le sélénium est un élément essentiel à la vie, il est ajouté en traces dans les nourritures animales ou dans les préparations vétérinaires. Les déficiences dans les sols sont corrigées en ajoutant du sélénium dans les engrais chimiques. En médecine, il agit comme un fongicide pour contrôler les pellicules ou comme supplément dans l'alimentation pour contrôler certaines maladies.

Les 10 % restants concernent d'autres applications comme catalyseur pour les oxydations sélectives ou pour augmenter la production de manganèse par voie électrolytique. La Chine transforme le sélénium en dioxyde de sélénium, qu'elle utilise pour l'affinage du manganèse métallique.

I. 2. Le sélénium dans l'environnement.

Bien qu'à des teneurs très variables, le sélénium est un métalloïde assez largement répandu dans la nature. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de l'ordre de $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ mais peut atteindre, selon la région considérée, jusqu'à $1200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en Irlande par exemple) [12,13]. Dans les eaux naturelles, les concentrations moyennes en sélénium total sont situées autour de $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,5\cdot 10^{-9} \text{ M}$) pour les eaux douces [14-16] et autour de $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,2\cdot 10^{-9} \text{ M}$) pour les eaux de mer [17,18]. Cependant, ces teneurs sont extrêmement variables selon la situation géographique dans ces eaux. La France est un pays pauvre en sélénium, les concentrations sont assez faibles [19]. La teneur en sélénium dans les plantes est très variable et dépend de la nature du végétal considéré. La toxicité de certaines plantes sélénifères (se développant dans les sols riches en sélénium) telles que l'astragale ou plus souvent l'aster est connue depuis longtemps. La teneur en sélénium peut varier de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ à plusieurs $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Tous les états d'oxydation du sélénium sont présents dans la nature : séléniure (-2), sélénium élémentaire (0), sélénite (+4) et séléniate (+6). Le degré et les proportions des divers états d'oxydation du sélénium présent dans les sols (principale source du sélénium dans l'environnement) dépendent de leur potentiel d'oxydoréduction et du pH : les états d'oxydation plus faibles prédominent dans les sols acides et mal aérés, tandis que les états d'oxydation plus forts sont plus fréquents dans les sols alcalins et bien aérés. Le sélénite et le séléniate sont adsorbés par les plantes (principal point de pénétration du sélénium dans la chaîne alimentaire de l'homme) où ils sont convertis en sélénométhionine : celle-ci se fixe

aux protéines, aux composés inorganiques solubles, à plusieurs acides aminés libres et aux composés organosélénisés volatils. On considère cependant que le séléniate est la forme la plus facilement assimilable par les plantes. Comme le sélénium à l'état élémentaire, le dioxyde de sélénium (contenu par exemple dans les fumées des fonderies et celles de la combustion du charbon) et les composés organo-sélénisés (provenant des plantes), il est assez volatil et pénètre dans le milieu atmosphérique. Le sélénium que l'on trouve dans les eaux naturelles à l'état d'oligo-élément, est le produit de processus géochimiques comme l'érosion des sols. Le sélénium est habituellement présent dans l'eau sous forme de séléniate ou de sélénite.

Le Tableau 1 décrit les différentes formes chimiques du sélénium dans l'environnement.

Tableau 1 : les différentes formes chimiques du sélénium dans l'environnement [20].

Nom	Formule	On le trouve...
Séléniure	Se^{2-}	Milieu réducteur comme les sols. Forme des complexes métalliques. Très immobile.
Diméthyl-séléniure	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	Gaz formé par volatilisation à partir des bactéries du sol et des fougères.
Diméthyl-diséléniure	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	Gaz formé par volatilisation à partir des végétaux.
Diméthylsélénone	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$	Composé volatil, intermédiaire avant la réduction en DMSe.
Acide sélénydrique	H_2Se	Gaz, instable à l'air humide. Se décompose en Se^0 dans l'eau.
Sélénite	SeO_3^{2-}	Forme soluble, commune dans des conditions moyennement oxydante comme les sols ou les particules de l'air.
Triméthylsélénonium	$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$	TMSe^+ est rendu indisponible par les végétaux par fixation ou par volatilisation.
Acide sélénieux	H_2SeO_3	Se(IV) facilement réduit en Se^0 par l'acide ascorbique ou par le dioxyde de soufre en milieu acide par les microorganismes. Adsorbé sur les oxydes et hydroxydes de fer dans les sols.
Anhydride sélénieux	SeO_2	Gaz formé par combustion fossile. Se dissout dans l'eau pour former de l'acide sélénieux.
Hydrogénosélénite	HSeO_3^-	Commun dans les sols.
Séléniate	SeO_4^{2-}	Se(VI) stable en milieu oxydant et très mobile dans les sols, donc disponible pour les végétaux.
Acide séléinique	H_2SeO_4	Réduction très lente. Moins facilement adsorbé que le Se(IV) . Acide fort donc pas visible dans les eaux naturelles.
Hydrogénoséléniate	HSeO_4^-	Commun dans les sols.

Les atomes de sélénium (sous forme séléniure) peuvent aussi se substituer aux atomes de soufre dans certains acides aminés pour former des produits tels que la sélénométhionine ($\text{CH}_3\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) ou la sélénocystine ($\text{HSeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) [21].

I. 3. Risques toxicologiques et radiochimiques.

Le sélénium est un oligo-élément essentiel mais potentiellement toxique. Toutes les cellules vivantes en contiennent dans des concentrations qui varient d'un tissu à l'autre et qui sont en rapport avec la teneur de 'l'alimentation'. La forme sous laquelle le sélénium est intégré influence sa rétention dans les organes : le sélénium organique, tels qu'il se trouve dans les aliments, est plus efficace que le sélénium inorganique. Il agit comme un antioxydant semblable à la vitamine E, en évitant les dommages causés par l'oxydation des tissus des cellules. Certaines études ont montré que le sélénium pourrait avoir des propriétés anti-cancérogènes.

Cependant, en dehors d'un domaine de concentration relativement restreint, le sélénium devient un élément toxique pour l'homme. Des apports quotidiens inférieurs à 0,02 ou 0,03 mg pourraient causer des effets nocifs et le seuil de toxicité chez l'adulte varie entre 0,5 et 0,7 mg / jour. Une carence en sélénium entraîne des lésions au niveau de la plupart des organes vitaux de l'organisme et est responsable de maladies graves comme la cardiomyopathie (atrophie du tissu cardiaque). En revanche, un excès de sélénium et de ses composés a une action irritante sur la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires [22]. Un excès de sélénium provoque une sélénose chronique. Les symptômes sont la nausée, la perte des cheveux et l'affaiblissement des ongles. Une overdose cause la mort.

L'industrie nucléaire, par l'irradiation des combustibles nucléaires, produit aussi du sélénium. Le sélénium (^{79}Se) est un produit de fission de l'uranium tout comme le technétium ou le molybdène. Il est donc présent dans les déchets par son isotope radioactif et a une période de $6,5 \cdot 10^4$ années. Ceci illustre l'intérêt de le prendre en considération dans le contexte de l'évaluation des effets écologiques d'un dépôt de déchets nucléaires de haute radioactivité.

Il est nécessaire de trouver des méthodes de piégeage du sélénium sous ses diverses formes chimiques afin de les piéger lors du traitement d'effluents (ou de sols) ou de limiter la diffusion de ces espèces d'une installation de stockage vers la biosphère.

I. 4. Les techniques d'analyse du sélénium en solution.

Le Tableau 2 reprend une liste non exhaustive des diverses techniques chimiques et instrumentales utilisées ces dernières années pour l'analyse du sélénium. Ce tableau nous permet de comparer les espèces analysées, les gammes de concentration et les limites de détection des différentes méthodes.

Tableau 2 : Méthodes d'analyse du sélénium les plus utilisées.

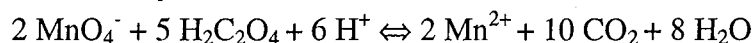
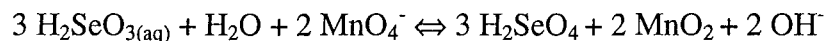
Méthodes d'analyse	Espèces analysées	Gamme de concentration	Limite de détection	Références
Techniques électrochimiques (DPCSV, polarographie différentielle pulsée, ultramicroélectrochimie avec une en or)	Se (IV)	1 à 50 $\mu\text{g/L}$ ($8 \cdot 10^{-9}$ à $4 \cdot 10^{-7}$ M)	2 $\mu\text{g/L}$ ($1,5 \cdot 10^{-8}$ M)	13,23-45
Détermination potentiométrique de redissolution cathodique avec une électrode combinée	Se (IV) et Se (VI)	1 à 100 $\mu\text{g/L}$ ($7 \cdot 10^{-9}$ à $8 \cdot 10^{-7}$ M)	0,8 $\mu\text{g/L}$ ($6,3 \cdot 10^{-9}$ M) ($5,6 \cdot 10^{-9}$ M)	33
Titration acide/base potentiométrique	Se (IV) et Se (VI)			36
Technique des traceurs	sélénium total		traces	46-50
Chromatographie Ionique	Se (IV) et Se (VI)	10^{-4} à 10^{-5} M	1 mg/L ($8 \cdot 10^{-6}$ M) ($7 \cdot 10^{-6}$ M)	51-60
ICP AES	sélénium total	$2 \cdot 10^{-4}$ M à 10^{-3} M	$3,2 \cdot 10^{-5}$ M	4,61,62
Les Absorptions Atomiques :				4,25,52,53,63-69
GH-SAAFQ	sélénium total et Se (IV)	0,03 à 2 $\mu\text{g/L}$ ($3,8 \cdot 10^{-10}$ à $2,5 \cdot 10^{-8}$ M)	30 ng/L ($3,8 \cdot 10^{-10}$ M)	
SAAET	sélénium total	1 à 50 $\mu\text{g/L}$ ($1,2 \cdot 10^{-8}$ à $6,3 \cdot 10^{-6}$ M)	1 $\mu\text{g/L}$ ($1,26 \cdot 10^{-8}$ M)	
Electrophorèse Capillaire	Se (IV) et Se (VI)	10^{-4} à 10^{-5} M	16 $\mu\text{g/L}$ ($1,3 \cdot 10^{-7}$ M) 5,7 $\mu\text{g/L}$ ($4 \cdot 10^{-8}$ M)	25,70-72
Iodométrie	Se (IV) et Se (VI)		10^{-5} M	73,74

DPCSV = Voltamétrie de Redissolution Cathodique Différentielle Pulsée, ume = ultra-microélectrode, ICP-AES = torche à plasma, GH-SAAFQ = couplage Génération d'Hydrures-Spectrométrie d'Absorption Atomique avec Four en Quartz, SAAET = Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique.

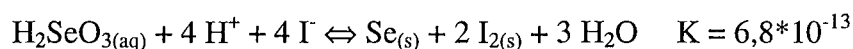
I. 4. a. Méthodes chimiques de dosage.

- Sélénium (IV)

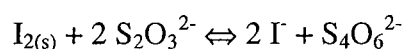
Le permanganate de potassium oxyde l'acide sélénieux à chaud. Cette réaction est suivie d'un dosage du permanganate en excès par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux :



L'acide sélénieux est réduit, à pH acide, en sélénium élémentaire par l'hydrogène ou par l'acide iodhydrique :



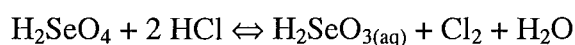
L'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium selon :



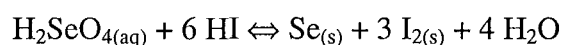
Cette méthode de dosage est efficace s'il n'y a pas d'oxydant de l'iodure dans le milieu comme Fe^{3+} ou Cu^{2+} .

- Sélénium (VI)

Ripan propose une réduction du séléniate par HCl (ou par HBr) [73]. Le chlore libéré réagit ensuite avec l'iodure pour donner de l'iode et les iodures en excès seront dosés par le thiosulfate :



A pH acide, le séléniate est réduit par l'iodure en sélénium élémentaire selon [74] :



I. 4. b. Méthodes instrumentales.

- *La chromatographie ionique.*

Cette méthode permet d'analyser à la fois le sélénite et le séléniate. Il ne faut pas qu'il y ait de sulfate dans le milieu car leur temps de migration est le même que celui du sélénite [51-53,61].

- Electrophorèse capillaire.

On peut à la fois connaître la concentration en sélénites et en sélénates mais il faut travailler en absence de nitrate et d'hydrogencarbonate : la détermination d'une concentration en sélénite peut être difficile en présence d'hydrogencarbonates [21,75].

- Technique des traceurs .

La méthode consiste à ajouter à une solution de sélénium de départ une quantité connue de ^{75}Se , radioisotope du sélénium. Un simple comptage de l'activité γ permet de connaître la concentration en sélénium [47,48,51].

- les techniques électrochimiques .

Les plus courantes sont la voltammétrie de redissolution cathodique différentielle pulsée (DPCSV) et les techniques polarographiques (polarographie différentielle pulsée) [25,26,75,40]. Ces techniques offrent l'avantage d'avoir une bonne sensibilité à un prix réduit et de demander un faible temps d'analyse. Il existe aussi une méthode qui consiste à utiliser une ultramicroélectrode en or avec la voltampérométrie ondes carrées [33]. La réduction du sélénium est plus rapide et plus reproductible.

- Détermination potentiométrique de redissolution cathodique avec une électrode combinée [36].

Le mode opératoire est décrit pour le sélénite. La détermination du sélénate est possible avec un traitement préalable à l'acide chlorhydrique 6M.

- Les absorptions atomiques.

Le couplage Génération d'Hydrures-Spectrométrie d'Absorption Atomique avec Four en Quartz (GH-SAAFQ), la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAET) sont largement utilisés.

I. 4. c. Techniques d'analyse utilisées.

Compte tenu des méthodes d'analyse dont nous disposons au LCPE, le sélénium pourra être quantifié par la torche à plasma (ICP AES), l'électrophorèse capillaire et la chromatographie ionique dans une gamme de concentrations allant de $5 \cdot 10^{-5}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ M. Pour de plus faibles concentrations en sélénium (de 10^{-7} à 10^{-5} M), des analyses par absorption atomique seront effectuées au CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques).

La torche à plasma et l'électrophorèse capillaire seront utilisées pour des analyses en routine. La torche à plasma sert à l'analyse du sélénium total. L'électrophorèse capillaire et la chromatographie ionique permettent de doser à la fois le sélénite et le sélénate. L'électrophorèse capillaire sera préférée par rapport à la chromatographie ionique car elle offre l'avantage d'être beaucoup plus rapide. On utilisera cette dernière quand on sera dans l'impossibilité d'utiliser l'électrophorèse capillaire ou la torche à plasma pour cause

d'interférents dans le dosage du sélénium (nitrate pour l'électrophorèse capillaire ou certains métaux lourds pour la torche à plasma).

La diffraction des rayons X, les microscopies électroniques (MET et MEB) et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) seront utilisés pour l'analyse du solide. La spéciation du sélénium [76] à la surface des minéraux utilisés et l'état de surface de ces minéraux [77-80] seront vérifiés par XPS.

Ces techniques seront décrites ultérieurement.

II. UNE DES PROBLEMATIQUES DU SUJET : LE PIEGEAGE DU SELENIUM.

II. 1. Le stockage en profondeur.

La loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche complémentaires pour trouver une solution de gestion à très long terme aux déchets de haute activité et à vie longue :

- l'étude de la séparation-transmutation.
- l'étude du stockage en formations géologiques profondes.
- l'étude du conditionnement et de l'entreposage de longue durée en surface.

- Etude de la séparation-transmutation.

L'objectif général de cette étude est de rechercher diverses solutions pouvant réduire la masse et la toxicité des radionucléides à vie longue qui constituent un risque éventuel à long terme. Après avoir été séparés par voie chimique, les éléments radioactifs à vie longue pourraient être "transmutés", c'est-à-dire transformés en éléments radioactifs à vie plus courte, dans des réacteurs nucléaires ou des accélérateurs de particules ou encore dans des systèmes innovants. Le volume des déchets nécessitant un stockage de très longue durée serait ainsi considérablement réduit.

- Etude du conditionnement et de l'entreposage de longue durée en surface.

Le déroulement des études sur le confinement et l'entreposage de longue durée couvre les développements de dispositifs qui permettraient de conserver les déchets dans des conditions de sûreté acceptable sur des durées de plusieurs décennies et dans l'attente que les recherches sur la séparation-transmutation ou sur le stockage en profondeur aboutissent.

Ces travaux sont pilotés par le CEA avec le concours de l'ANDRA, du CNRS et sur la base des informations proposées par les principaux producteurs de déchets de haute activité et à vie longue, EDF et COGEMA.

Actuellement, les fûts de déchets vitrifiés sont entreposés dans des puits ventilés.

- Etude du stockage en formations géologiques profondes.

L'objectif de cette étude réalisée par l'ANDRA est de fournir tous les éléments permettant de décider éventuellement en 2006 la création d'un centre de stockage en formation géologique profonde. Cela revient à confronter des concepts de stockage théoriques aux conditions particulières rencontrées dans des sites géologiques bien définis et d'en démontrer la sûreté à très long terme. Les concepts de stockage étudiés reposent sur un principe de barrières multiples comprenant le colis de déchets (le déchet et le matériau qui le stabilise dans un emballage adéquat), la barrière ouvragée qui est interposée entre le colis de déchets et la roche, et la barrière géologique qui est la roche elle-même.

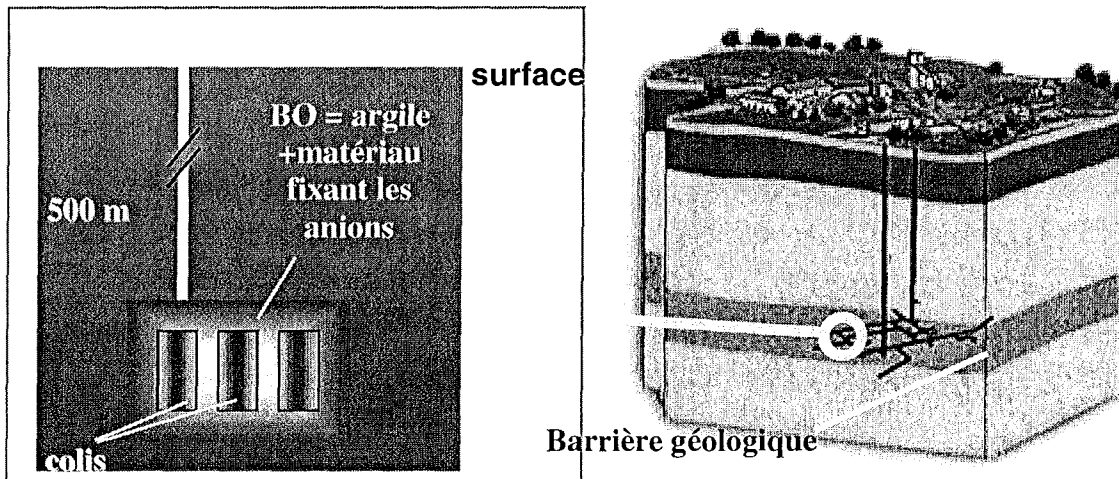


Figure 2 : Schéma du concept de stockage.

Les caractéristiques des sites sont étudiées en premier lieu à partir de la surface, puis dans un second temps in situ, en laboratoires de recherche souterrains. Les laboratoires de recherche souterrains seront donc des outils essentiels de ce programme.

Le gouvernement a autorisé en 1999 la création d'un laboratoire dans un site argileux, à Bure en Meuse/Haute-Marne. En parallèle, des recherches sont entreprises afin de proposer un second site en milieu granitique.

L'argile naturelle contenue soit dans la barrière ouvragée soit dans la formation géologique est le dernier composé capable d'empêcher les radioéléments d'atteindre la biosphère avant d'avoir perdu l'essentiel de leur radiotoxicité. Les radioéléments cationiques (Eu^{3+} , Sr^{2+} , Cs^+ ...) sont retenus par ces argiles [81] alors que les radioéléments anioniques (SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , I^- , TcO_4^- ...) ne le sont pas [82,83]. Il est donc nécessaire de trouver un minéral capable de piéger simultanément ces radioéléments anioniques afin de limiter le nombre d'additifs dans la barrière ouvragée. Ce minéral ou ce composé généré in situ à partir de métaux doit être stable dans les conditions physico-chimiques qu'impose le milieu naturel comme les conditions de potentiel, de pH ou comme la composition chimique des eaux

souterraines. Le solide présentant ces conditions sera utilisé comme additif dans la barrière ouvragée.

II. 2. Conditions physico-chimiques du milieu géologique.

Les eaux souterraines sont responsables de la mobilité des ions en milieu géologique. La rétention des radioéléments par la barrière ouvragée dépend de la composition chimique, du potentiel et du pH de cette eau. Un récapitulatif des concentrations des ions les plus fréquemment trouvés en milieu profond pour différents types de milieux géologiques (argile pour la France et granite pour la Suède et le Canada) et dans différents pays a été établi (Tableau 3).

Tableau 3 : Conditions physico-chimiques des eaux souterraines.

(mg / L)	France [84]	Suède [85,86]	Canada [87]
HCO ₃ ⁻	40-95	18-285	50
SO ₄ ²⁻	695-2280	0,1-326	1000
HPO ₄ ²⁻	-	0,001-0,2	<0,5
NO ₃ ⁻	-	0,005-0,5	0
Br ⁻	-	-	30
F ⁻	-	0,5-7,2	2
Cl ⁻	700-5260	1,5-5150	6000
HS ⁻	-	0-0,5	-
Ca ²⁺	198-1110	9-1691	1800
Mg ²⁺	85-380	1-91	30
Na ⁺	608-5078	5-1510	2300
K ⁺	2,7-34	1-15	10
Fe ²⁺	-	0,008-5	-
Fe total	-	0,01-5	1
Mn ²⁺	-	0,01-0,82	-
Al ³⁺	0,1-0,395	<0,01-0,18	<0,05
NH ₄ ⁺	-	<0,01-0,2	-
SiO ₂ total	0,77-8,6	3-21,2	5
pH	7-8,23	7-9,3	7,8
E/ENH (mV)	-	(-450)-0	-300

La présence de ces ions pourra influencer la rétention des espèces du sélénium soit par leur intervention dans les mécanismes de fixation (ex : compétition du Cl⁻, du SO₄²⁻ ... au niveau des sites de surface dans le cas d'une adsorption) soit par la force ionique qu'ils engendrent (ex : Ca²⁺, Cl⁻ ...). Le pH est aussi un paramètre déterminant en ce qui concerne les phénomènes de sorption (adsorption, précipitation de surface ...) des ions à la surface d'un

minéral. Le tableau ci-dessus montre que le potentiel d'une eau souterraine est relativement réducteur (~ -300 mV), provenant probablement du couple Fe(II) / Fe(III), seulement des perturbations oxydantes peuvent se produire à plus ou moins long terme.

A court terme, le creusement des galeries et les matériaux de remblai amèneront une quantité non négligeable d'oxygène qui sera ensuite emprisonné dans l'enceinte même du site de stockage. A plus long terme, la corrosion du fer contenu dans les conteneurs pourra dégager de l'hydrogène par réaction avec l'eau avec production de divers composés (oxyhydroxydes de fer (II-III), magnétite,...) et modification du pH du milieu.

Les rayonnements émis par les radionucléides présents dans les déchets produiront un phénomène de radiolyse avec l'eau. La radiolyse est présente dans de nombreuses étapes de l'industrie nucléaire et correspond à une rupture des liaisons chimiques par les rayonnements (neutrons ou rayons gamma). Ceci conduit à la formation d'oxygène, d'eau oxygénée... et l'ensemble des produits formés impose des conditions oxydantes. Les produits de la radiolyse de l'eau (H_2O_2 , OH^- ...) oxydent l'uranium (IV) sous forme uranium (VI) [88-90].

Les perturbations du milieu géologique profond dues au stockage de déchets imposeront donc un potentiel certainement différent de celui d'une eau naturelle souterraine.

III. CHOIX DE L'ADDITIF CAPABLE DE PIEGER LE SELENIUM.

Un bilan des minéraux susceptibles de fixer l'ensemble des radionucléides I^- , TcO_4^- , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} est présenté dans le Tableau 4.

La galène, la calcite, l'alumine et les hydroxydes d'aluminium, la pyrite et la goethite sont connus pour leurs propriétés adsorbantes vis à vis du sélénite ou du séléniate et ont fait l'objet d'un certain nombre de publications [3,48,52,74,91-102]. Seulement, il est difficile de comparer les résultats car les concentrations en adsorbant ou en adsorbât, les temps de réaction ou les modes opératoires sont souvent très différents. Par contre, la connaissance des mécanismes proposés pour la fixation du sélénium sur ces minéraux devrait nous aider à appréhender les processus de sorption que nous étudierons.

Fe_2O_3 , la biotite, la kaolinite, la montmorillonite, l'argile et les oxydes de manganèse n'offrent que peu d'intérêt dans l'étude du piégeage du sélénium étant donné qu'ils ne fixent pas le séléniate. Ces minéraux seront donc écartés.

Une étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction entre des espèces du sélénium (sélénite et séléniate) et des minéraux à base de cuivre (Cu élémentaire, Cu_2O , CuO , CuS et Cu_2S) a été entreprise. Ces réactions sont énumérées en annexe (page 159) et seront utilisées par la suite. Le Tableau 4 montre que le cuivre (0) peut fixer le séléniate, l'iodure et

Tableau 4 : Affinité de Γ , TcO_4^- , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} pour différents minéraux ($7 < \text{pH} < 9$).

Nom	Formule	Espèces				Références
		SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	Γ	TcO_4^-	
Augite	$\text{Mg}(\text{Fe},\text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$	en traces	?	non	en traces	103
Vermiculite	$(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	en traces	?	non	non	103
Biotite	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{SiAl})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	non	?	oui	oui	103
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	oui	oui	non	en traces	103,104
Montmorillonite	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{SiO}_4(\text{OH})_{2-n}\text{H}_2\text{O}$	oui	oui	?	?	104,105
Hornblende	$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	en traces	?	non	non	103
Argile	-	non	?	?	?	82
Galène	PbS	oui	?	oui	oui	3,94,103,
Sphérelite	$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$	oui	?	non	oui	103
Wurtzite	ZnS	oui	?	en traces	?	103
Troilite	FeS	oui	?	en traces	?	94
Pyrite	FeS_2	oui	oui	en traces	?	3,94,102
Chalcocite	Cu_2S	?	?	oui	?	106
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$	en traces	?	non	non	103
Calcite	CaCO_3	oui	oui	non	non	48,103
Smithsonite	ZnCO_3	oui	?	non	oui	103
Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$?	oui	?	?	91
Oxyhydroxyde de fer (HFO)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	non	oui	oui	oui	3,33,61,95,97,106,107
Goethite	αFeOOH	oui	oui	oui	oui	91-93,95-101,108,109
Oxyde de plomb (Litharge)	PbO	oui	?	oui	oui	103
Cuprite	Cu_2O	?	?	oui	non	103,110,111
Ténorite	CuO	oui	oui	non	non	53,103
Cuivre	Cu	oui	?	oui	oui	103
Birnessite	δMnO_2	?	oui	?	?	47,70
Cryptomelane	αMnO_2	?	oui	?	?	47,70
Dioxyde de Manganèse	MnO_2 amorphe	non	oui	?	?	70
Alumine	Al_2O_3	oui	oui	oui	?	52,101
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$?	oui	?	?	52,98,99

en traces = $< 10^{-5}$ mol / Kg

le pertechnétate. Les calculs thermodynamiques présentés en annexe, montrent que le cuivre (0) peut réduire le sélénium (IV) et le sélénium (VI) pouvant conduire au séléniure de cuivre, composé stable en solution. Malgré une difficulté de mise en oeuvre des expériences évidentes due à l'oxydation du cuivre (0), une analyse des phénomènes de fixation des espèces du sélénium mériterait d'être développée.

L'étude se réduira donc aux oxydes et aux sulfures de cuivre et de fer. De plus, une étude menée par Grégory Lefèvre [111] a montré que les oxydes et les sulfures de cuivre étaient de bons adsorbants pour le piégeage de l'iodure. Notre étude débutera donc par Cu_2O , CuO , puis une étude sur les sulfures sera amorcée (CuS , Cu_2S , CuFeS_2 et Cu_5FeS_4).

L'effet du pH et du potentiel sur ces différents minéraux est représenté dans les diagrammes $E = f(\text{pH})$ suivants. (Figures 3, 4 et 5)

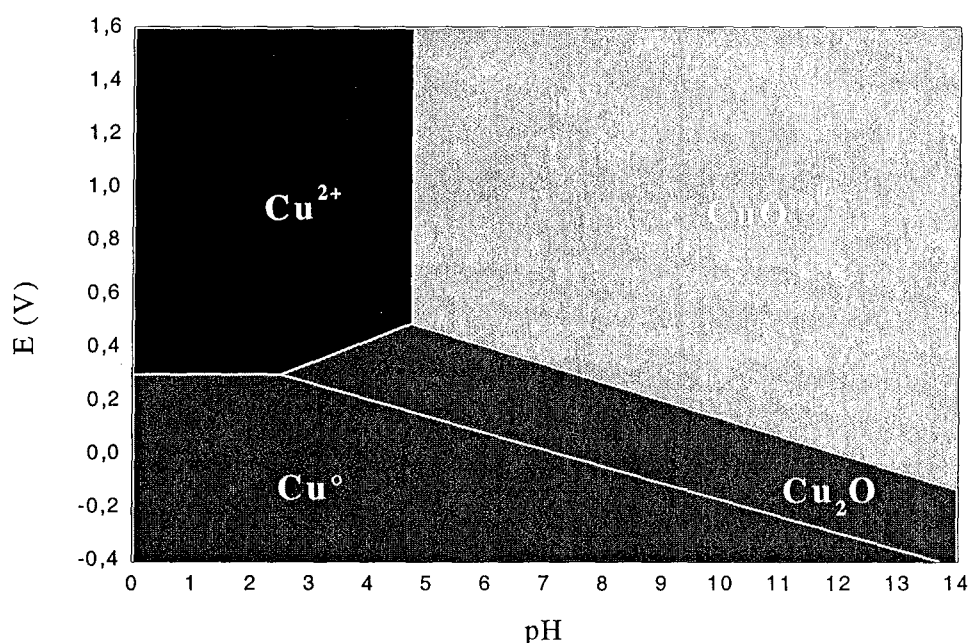


Figure 3 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système cuivre-eau à 25°C [112].
Concentration en espèces dissoutes de 1 M.

Le minéral sera utilisé comme additif dans une barrière ouvragée dans le cadre du stockage de déchets radioactifs. Ce stockage pourra être en surface ou en profondeur, en milieu oxygène ou anoxygène et dans différentes couches géologiques. Toutes ces conditions agiront sur le potentiel et le pH du milieu. Ainsi, en surface ou dans des conditions oxygènes, les oxydes de cuivre I et II seront stables (CuO et Cu_2O) (Figure 3). En milieu réducteur, les sulfures de cuivre seront majoritaires. D'après les diagrammes potentiel-pH des Figures 4 et 5, on peut remarquer que les sulfures de cuivre (Cu_2S , CuFeS_2 et Cu_5FeS_4) sont stables dans les conditions de potentiel et de pH d'une eau naturelle en milieu profond (-250 à -300 mV et $\text{pH} = 7-9$).

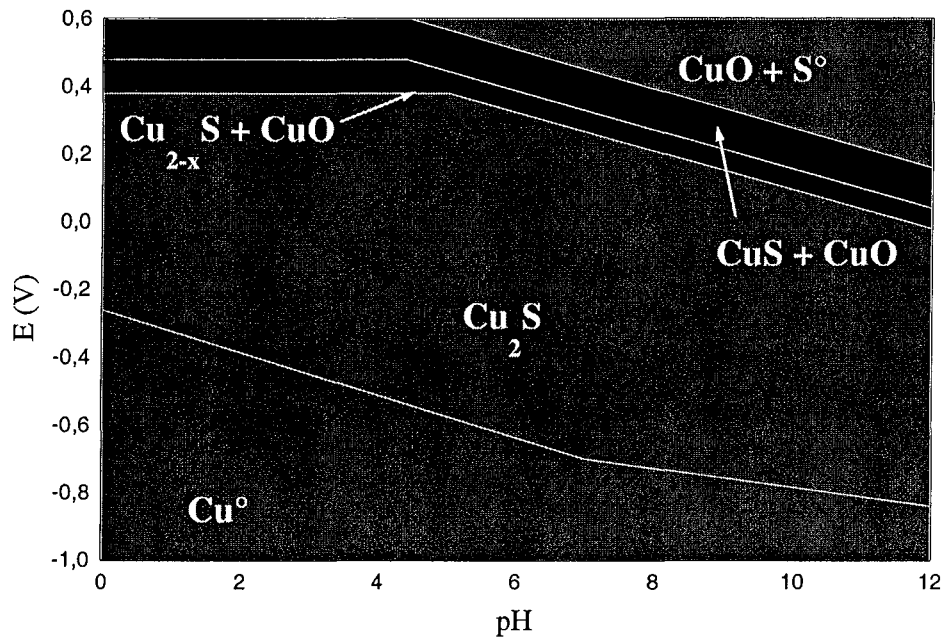


Figure 4 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cu_2S -eau à 25°C [27].
Concentration en espèces dissoutes de 1 M.

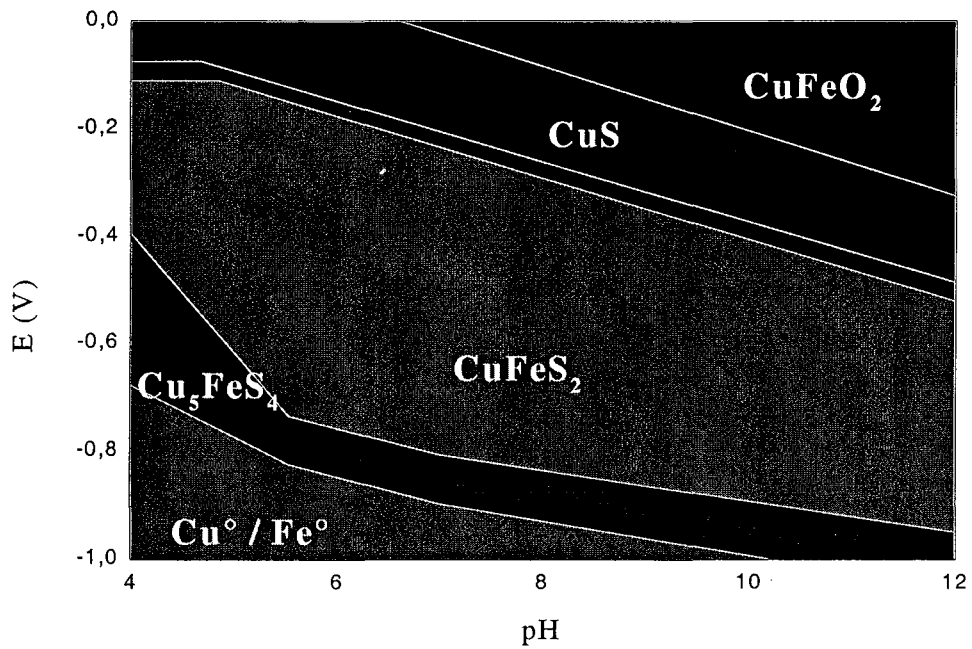


Figure 5 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système cuivre – fer – eau - soufre à 25°C [113]. Concentration en espèces dissoutes de 1 M.

L'établissement des diagrammes potentiel / pH du sélénium et du cuivre permet de voir que des réactions d'oxydo-réduction sont possibles entre ces éléments. Des calculs thermodynamiques à différents pH ont été effectués pour les espèces du sélénium et du cuivre que nous étudierons dans ce document. Ces calculs sont reportés en annexe (page 161). Plusieurs remarques peuvent être formulées en ce qui concerne les constantes ainsi obtenues. Dans les conditions de pH du milieu naturel ($7 < \text{pH} < 9$) :

- Le sélénium (IV) et le sélénium (VI) peuvent être réduits par le cuivre (0) et le Cu_2O en sélénium (IV, pour le sélénium VI), (0) ou (-II). La réduction en sélénium (-II) permet de former un séléniure de cuivre très stable en solution (CuSe).
- Le sélénium (IV) et le sélénium (VI) ne peuvent pas être réduits par CuO .
- Des sulfures de cuivre (CuS et Cu_2S) peuvent également réduire le sélénite et conduire à la formation de séléniure de cuivre (CuSe et Cu_2Se).

Un bilan des minéraux accumulant ou non le sélénite et le séléniate a été effectué. On peut par ailleurs remarquer le manque de données dans la littérature concernant les oxydes et sulfures de cuivre. Les diagrammes $E = f(\text{pH})$ justifient leur présence dans le milieu naturel dans certaines conditions physico-chimiques.

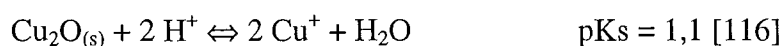
IV. MECANISMES DE SORPTION POSSIBLES.

Dans le cas d'expériences en réacteur fermé, la diminution de concentration d'ions en solution est principalement due aux phénomènes de sorption à l'interface liquide / solide. Ces phénomènes englobent tous les processus chimiques conduisant à une transformation de la surface du solide par les espèces initialement présentes en solution. Ces phénomènes sont [114,115] :

- la précipitation / dissolution,
- la précipitation de surface,
- l'échange d'ions,
- et l'adsorption par complexation de surface.

IV. 1. La précipitation / dissolution.

La première réaction chimique qui se produit quand un solide est mis en suspension dans une solution est une dissolution (plus ou moins forte selon les conditions physico-chimiques du milieu). La cuprite (Cu_2O) libère du cuivre en solution et un équilibre s'établit :

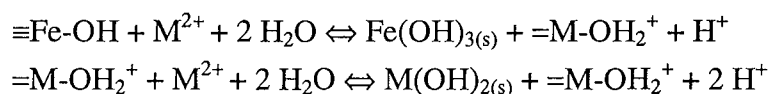


Le cuivre (I) libéré en solution peut se dismuter ou précipiter avec d'autres anions présents dans la solution comme les ions iodure ou sulfure [111,116]. Des phénomènes

d'oxydo-réduction peuvent aussi accompagner ces précipitations. Les constantes thermodynamiques (pKs, pKc...) permettent de connaître les concentrations des ions en équilibre avec le solide en fonction des conditions chimiques du milieu (pH...).

IV. 2. La précipitation de surface.

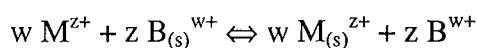
La précipitation de surface est une combinaison d'une adsorption et d'une précipitation. Dans le cas d'un cation divalent M^{2+} et d'un hydroxyde fer comme la ferrihydrite, cette réaction est visible :



Suite à l'adsorption des hydroxydes sur la surface de ferrihydrite, les précipitations de l'hydroxyde du cation divalent et de l'hydroxyde fer (III) se produisent. La phase solide est alors constituée de deux précipités : $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ et $\text{M(OH)}_{2(s)}$. Dans ce cas, il est très difficile d'estimer la diminution de concentration en cations divalents ($[M^{2+}]$) et cette diminution est indépendante du nombre de sites de surface présents au départ, contrairement à l'adsorption.

IV. 3. L'échange d'ions.

D'une façon générale, il consiste en un échange entre cations ou anions présents en solution avec ceux présents à la surface du solide échangeur d'ions. Le signe de l'ion échangé est dépendant de la charge de surface du solide.



M^{z+}, B^{w+} : cations présents en solution.

$B_{(s)}^{w+}, M_{(s)}^{z+}$: cations présents sur le solide.

w et z : coefficients stoechiométriques.

Dans les milieux naturels, les argiles sont les principaux minéraux possédant cette propriété vis à vis des cations principalement. Certains oxydes peuvent aussi présenter ces propriétés.

IV. 4. L'adsorption par complexation de surface et modélisation.

La complexation de surface présente les phénomènes d'échange d'ions d'une façon plus microscopique et en tenant compte des interactions électrostatiques. Des efforts

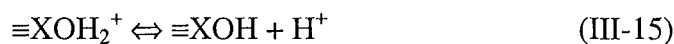
importants ont été consentis, au cours de ces dernières années, afin de modéliser au mieux les propriétés électriques de l'interface solide/solution. Ces propriétés ont été prises en compte dans des modèles qui ont en commun le traitement de la sorption comme une réaction chimique intervenant entre les espèces en solution et les sites spécifiques de la surface minérale. Ces modèles diffèrent de par la structure et la distribution de l'ion à l'interface mais aussi dans la nature des sites de surface considérés. Ces modèles sont communément appelés 'modèles de complexation de surface'. Les deux modèles les plus répandus sont MUSIC (MULTi SITE Complexation model ou modèle 1-pK) et FITEQL (code de calcul utilisant les modèles 2-pK).

Dans la théorie 2-pK classique, des sites identiques amphotères à charges formelles entières (3 états de protonation) sont distribués aléatoirement sur la surface [106,115,117,141] alors que dans la théorie 1-pK, plusieurs sites impliquant une seule réaction de protonation sur le domaine de pH naturel sont considérés avec des charges formelles pouvant être fractionnaires [122]. Les constantes thermodynamiques d'affinités protoniques de ces réactions sont déterminées à partir des courbes de titration potentiométrique pour la théorie 2-pK alors que la théorie MUSIC permet de prédire ces constantes en considérant la valence de l'oxygène du site de surface.

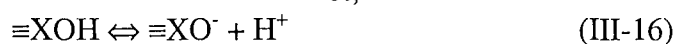
Ces modèles se sont révélés être très utiles dans l'interprétation des phénomènes de sorption des ions sur les oxydes. Les isothermes d'adsorption obtenues ont été modélisées grâce à FITEQL. Nous allons présenter dans un premier temps quelques éléments de théorie concernant le caractère acido-basique d'une surface d'oxyde, les différentes représentations de la couche électrique et le programme d'ajustement (FITEQL) permettant la modélisation.

IV. 4. a. Propriétés acido-basiques d'une surface d'oxyde selon le modèle 2pK.

Les oxydes minéraux présentent un caractère amphotère dû à l'ionisation des groupements hydroxyle [117,118] tel que :



et,



où $\equiv\text{X}$ désigne le cation métallique de l'oxyde, $\equiv\text{XOH}_2^+$, $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{XO}^-$, représentent respectivement la forme protonée, neutre et déprotonée d'un site de surface. Ces surfaces sont donc globalement chargées positivement à faible pH et négativement pour des valeurs de pH plus élevées. Cette ionisation peut s'expliquer de deux façons :

- tout d'abord, la différence de potentiel chimique des constituants des deux phases peut être abaissée par l'adsorption suivie de la dissociation de molécules d'eau,

- enfin, d'un point de vue structural, la coordinence des ions situés à la surface du solide est inférieure à celle des mêmes ions au coeur du solide, et l'adsorption-dissociation de molécules d'eau leur permet de la satisfaire.

La loi d'action des masses s'applique sur les équilibres (III-15) et (III-16) conduisant à :

$$K_{a1}^{app} = \frac{[\equiv \text{XOH}] \cdot (\text{H}^+)}{[\equiv \text{XOH}_2^+]} \quad \text{et} \quad K_{a2}^{app} = \frac{[\equiv \text{XO}^-] \cdot (\text{H}^+)}{[\equiv \text{XOH}]}$$

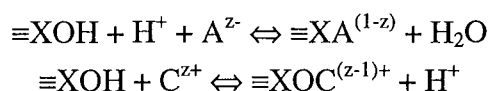
où les constantes d'équilibre K_{a1}^{app} et K_{a2}^{app} désignent les constantes d'acidité apparentes et [] et () représentent respectivement les concentrations (mol.L^{-1}) et les activités. Dans les modèles utilisés ultérieurement, les coefficients d'activité seront supposés égaux à 1.

On définit la densité de charge σ_0 de la surface des particules d'oxyde par :

$$\sigma_0 = (F/\rho A) \cdot ([\equiv \text{XOH}_2^+] - [\equiv \text{XO}^-])$$

où F est la constante de Faraday (C.mol^{-1}), A la surface spécifique du matériau ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et ρ la concentration du solide dans la suspension (g.L^{-1}).

Des ions de charge opposée provenant de la solution compensent les charges générées à la surface. La charge totale de l'ensemble 'surface chargée + ions compensateurs' est nulle et constitue la phase échangeuse d'ions. Les ions compensateurs ou des espèces chargées provenant de la solution (anions ou cations) peuvent également contribuer à la charge de surface par des réactions d'adsorption du type :



A^{z-} : anion de charge z-. C^{z+} : cation de charge z+.

Dans le cas de l'adsorption d'un anion (A^{z-}), il y aura un échange d'ions hydroxyle avec la surface et formation d'un complexe de surface ($\equiv \text{XA}^{(1-z)}$). Dans le cas de l'adsorption d'un cation (C^{z+}), il y aura un échange de protons avec la surface et formation d'un complexe de surface ($\equiv \text{XOC}^{(z-1)+}$).

Les oxydes en général, et les oxydes de fer en particulier, sont connus pour adsorber les cations alcalins et alcalino-terreux (comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+}) [119], des cations métalliques (comme Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}), des actinides (comme UO_2^{2+} ,

NpO_2^{2+} et NpO_2^+) et quelques oxyanions (comme SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} et MoO_4^{2-}) [46,97-99,104,106,120-124].

L'adsorption peut mener à deux types de complexe de surface : un complexe de sphère interne et un complexe de sphère externe. Dans le cas de complexe de sphère interne, une liaison covalente se forme entre le cation et l'oxygène présent à la surface. Par contre, les complexes de sphère externe sont principalement dus aux forces électrostatiques et correspondent à la formation de paires d'ions en solution. Ce concept est représenté par la Figure 6 :

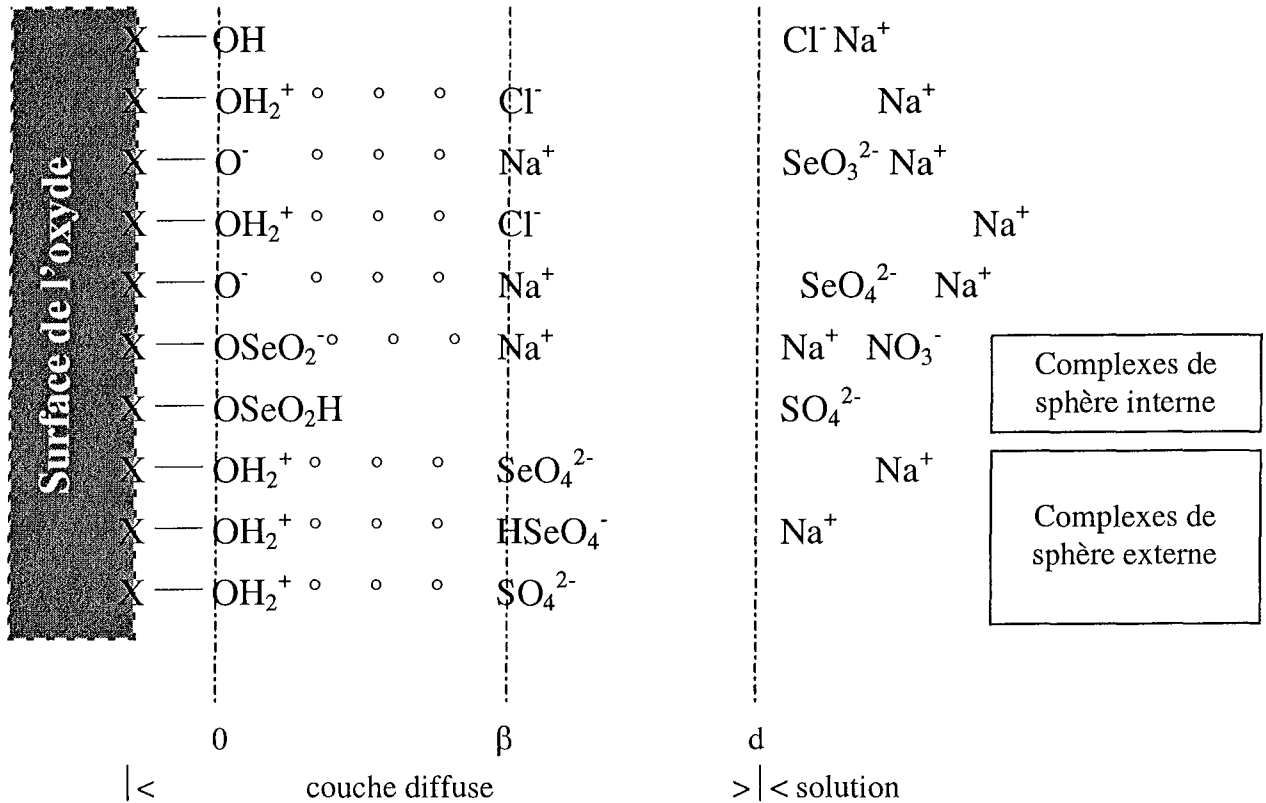
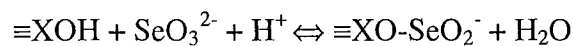
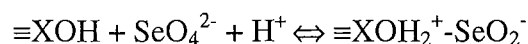


Figure 6 : Représentation schématique de la nature des liaisons des anions sur une surface d'oxyde sans les molécules d'eau [97,101,120].

L'adsorption du sélénite sur la goethite se fait par formation d'un complexe de sphère interne [97,123] :



Quand à l'adsorption du séléniate sur la goethite, il y a formation d'un complexe de sphère externe [97] :



La distinction 'complexe de sphère interne / complexe de sphère externe' se fait grâce au changement de force ionique. L'ajout d'un sel de fond dans le milieu n'a aucune influence sur l'adsorption d'ion conduisant à un complexe de sphère interne alors qu'il y a une influence marquée lorsque l'ion est adsorbé par formation d'un complexe de sphère externe.

La charge de surface résulte donc à la fois des différentes réactions acido-basiques qui se produisent lorsque le solide est mis au contact d'une solution et de l'adsorption de certaines espèces ioniques provenant de la solution. Par conséquent, cette charge dépend de la nature de l'oxyde, du pH et de la force ionique de la solution. Les constantes d'équilibre apparentes décrites précédemment tiennent compte de cet effet de charge à la surface mais négligent l'énergie nécessaire à l'ion pour traverser le gradient de potentiel entre la solution et la surface chargée. Les constantes d'équilibre intrinsèques incorporent cette énergie et sont reliées aux constantes apparentes selon :

$$K_{a1}^{int} = \frac{[\equiv \text{XOH}] \cdot [\text{H}_s^+]}{[\equiv \text{XOH}_2^+]} = K_{a1}^{app} \exp(-F\Psi/RT) \quad \text{et,}$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[\equiv \text{XO}^-] \cdot [\text{H}_s^+]}{[\equiv \text{XOH}]} = K_{a2}^{app} \exp(-F\Psi/RT)$$

Ces constantes font intervenir la concentration locale des protons, qui est reliée à la concentration des protons en solution par la distribution de Boltzmann, où F est la constante de Faraday (C.mol^{-1}), ψ le potentiel (V) à la surface de l'oxyde, R la constante molaire des gaz ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

De la même façon, l'énergie libre d'adsorption d'un ion sur une surface chargée ΔG_{ads}^0 peut être décomposée en deux termes :

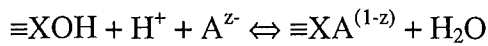
- une composante purement chimique ΔG_{ch}^0 , correspondant à l'énergie libre de liaison d'un ion sur une surface neutre selon un mécanisme d'échange de ligand avec les groupes hydroxyle de surface. Ce terme ne dépend que de la nature de cet ion,

- une composante électrostatique variable ΔG_{el}^0 , représentant le travail à fournir par l'ion venu du coeur de la solution pour surmonter le gradient de potentiel qui règne au voisinage de la surface.

En notant Ψ le potentiel électrostatique de la surface, et ΔZ la variation de la charge de surface due à la réaction d'adsorption, on obtient :

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta G_{ch}^o + \Delta Z\Psi$$

L'équilibre d'adsorption et sa constante s'écrivent alors :



$$K_{\text{A}^{z-}}^{\text{ads}} = \frac{[\equiv\text{XA}^{(1-z)}]}{[\equiv\text{XOH}][\text{H}^+][\text{A}^{z-}]} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta ZF\Psi}{RT}\right)$$

La charge de surface est contrôlée principalement par la nature de l'oxyde et la relation charge-potentiel est fortement dépendante du pH.

IV. 4. b. Structure de la double couche.

Les solutions contenant des particules solides en suspension ne diffèrent pas fondamentalement des autres systèmes électrolytiques, en ce sens qu'elles contiennent une quantité d'ions de charge opposée à celle de la surface suffisante pour que la condition d'électroneutralité soit satisfaite. Toutefois, la distribution des ions dans la solution n'est pas homogène et il y a une accumulation de contre-ions au voisinage de l'interface.

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte de la structure de la double couche électrique ainsi créée. Ils diffèrent les uns des autres par leur description de l'interface solide / solution, en particulier en ce qui concerne la localisation et l'état d'hydratation des espèces adsorbées et la distribution des contre-ions.

Les modèles présentés se différencient par l'expression mathématique reliant la charge de surface et le potentiel électrostatique.

Le modèle de la couche diffuse :

Ce modèle a été développé par Gouy et Chapman qui considèrent que les ions de la solution ne sont pas uniquement soumis aux forces électrostatiques exercées par la surface mais aussi au mouvement Brownien qui empêche la formation d'une couche compacte de contre-ions au niveau de l'interface. L'excès des contre-ions autour de la surface écran la charge de surface, ce qui diminue l'attraction d'autres contre-ions et entraîne la formation d'une couche diffuse dite couche de Gouy-Chapman.

Dans le modèle de complexation de surface qui en découle, les ions spécifiquement adsorbés sont supposés appartenir à la surface et participent à la création de la charge de surface σ_0 . Celle-ci est compensée côté solution par une charge σ_d (voir Figure 6 page 31) correspondant à la distribution des contre-ions dans la couche diffuse. La conservation de l'électroneutralité du système impose que la relation suivante soit satisfaite :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0$$

Ce modèle est applicable aux faibles forces ioniques ($I < 0,1M$).

Le modèle à capacité constante :

Ce modèle est, quand à lui, applicable aux milieux de force ionique élevée ($I \geq 0,1 M$) ou aux systèmes présentant de faibles valeurs de potentiel de surface ($\Psi_0 \leq 25 \text{ mV}$) étant donné que la couche diffuse est suffisamment mince pour pouvoir être assimilée à un plan. La double couche constitue alors un condensateur plan dont la capacité C est constante pour une force ionique donnée.

Les ions spécifiquement adsorbés sont tous localisés dans un même plan et contribuent à la création de la charge de surface σ_0 . La relation entre la charge de surface et le potentiel est :

$$\sigma_0 = C \cdot \Psi_0$$

Ce modèle, qui s'appuie sur la description la plus élémentaire de l'interface solide / solution et ne décrit pas la répartition des contre-ions au voisinage de la surface, apparaît comme le plus simple des modèles de complexation de surface avec terme électrostatique.

Le modèle de Stern :

Ce modèle apporte une légère modification au modèle précédant en distinguant une zone externe diffuse, dite de Gouy, où le potentiel électrostatique varie selon l'équation de Boltzmann, et une zone interne compacte, d'une épaisseur de quelques molécules, contenant les contre-ions sorbés, dite couche de Stern. Ce modèle est aussi appelé 'modèle de la double couche'.

Le modèle de la triple couche :

Le modèle de la triple couche affine encore le modèle de Stern en soulignant que les ions de la couche de Stern ne sont pas tous équivalents : certains sont directement liés chimiquement à la surface et d'autres sont simplement physisorbés. Ce modèle distingue donc trois types d'ions à la surface du solide (voir Figure 6 page 31) :

- les complexes de coordination de surface, situés au plan 0, possédant une énergie de liaison importante. Ils ont une charge σ_0 et sont soumis au potentiel Ψ_0 .
- les complexes de sphère interne, localisés au plan 0, de charge σ_0 et au potentiel Ψ_0 .
- les complexes de sphère externe, situés au plan β , de charge σ_β et au potentiel Ψ_β .

Ce système se comporte comme un double condensateur. Les plans O et β et les plans β et d constituent les bornes d'un condensateur plan de capacités C_1 et C_2 respectivement.

Pour que la condition d'électroneutralité soit satisfaite, il faut que :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$$

IV. 4. c. Utilisation du code de calcul FITEQL

Après avoir rappelé les bases des principales approches thermodynamiques permettant de rendre compte de la fixation d'éléments à la surface de solides, il en ressort que le choix du modèle utilisé doit être guidé par le niveau de compréhension souhaité en ce qui concerne le système étudié.

Les modèles de complexation de surface nécessitent l'ajustement d'un certain nombre de paramètres et ceux-ci sont valables dans des domaines différents. Le modèle de la couche diffuse peut sembler le plus simple car il ne comporte que trois paramètres ajustables (les constantes d'acidité de surface et le nombre total de sites de surface), mais il n'est applicable qu'aux milieux de faible force ionique ($I < 0,1$ M). Le modèle à capacité constante nécessite d'ajuster au moins quatre paramètres (les constantes d'acidité de surface, le nombre total de sites de surface et la capacité de la surface), et son domaine de validité s'étend aux forces ioniques élevées ($I > 0,01$ M). L'une des principales limitations de ces modèles est qu'ils ne permettent pas de rendre compte de la formation de complexes de sphère interne ou externe.

Le modèle de la triple couche est beaucoup plus compliqué. Dans le cas le plus simple, il comprend sept paramètres ajustables : les constantes d'acidité de surface, les deux capacités C_1 et C_2 , le nombre de sites et les constantes de formation de complexes de sphère externe dont les valeurs dépendent de la force ionique du milieu. Il reste applicable jusqu'à $I \approx 0,1$ M.

Etant donné le nombre limité de données expérimentales que nous possédons sur les oxydes de cuivre, ce modèle sera exclu. Nous utiliserons donc les deux modèles les plus simples qui nécessitent le moins de paramètres ajustables possible à savoir le modèle de la couche diffuse et le modèle à capacité constante selon la force ionique du milieu.

La modélisation des isothermes d'adsorption du sélénium (IV) sur Cu_2O a été réalisée à l'aide du code de calcul FITEQL 3.2 [141] dont nous nous proposons de décrire succinctement le mode de fonctionnement.

La première étape de l'utilisation du code consiste à décrire l'ensemble des équilibres chimiques intervenant dans le système étudié de façon matricielle. Les valeurs de différents paramètres doivent également être précisées (surface spécifique, concentration de solide), et en particulier il est indispensable de fournir une estimation des valeurs initiales des paramètres dont le nombre et la nature dépendent du modèle utilisé (Tableau 5). Certains de ces paramètres pourront être ajustés lors de la modélisation (pK_{a1} et pK_{a2}).

Tableau 5 : Valeurs initiales des paramètres utilisés pour la modélisation.

Modèle	Couche diffuse	Capacité constante
Surface spécifique (m^2/g)	1,2	1,2
pK_{a1}	5,8	5,8
pK_{a2}	11,1	11,1
N_T (sites. nm^{-2})	6,0	6,0
Capacitance (F/m^2)	-	1,4

Les valeurs des constantes d'acidité de Cu_2O n'étant pas connues et difficilement mesurables par titrages potentiométriques, compte tenu du petit domaine d'existence de la cuprite dans le diagramme potentiel/pH, nous entrerons arbitrairement des constantes et elles seront ensuite optimisées par le mode de calcul. Il va de soi qu'une erreur plus importante est faite sur les constantes calculées mais le but était d'abord d'estimer les constantes d'adsorption des ions sélénite et des ions séléniate sur la cuprite et de voir leurs évolutions selon les conditions du milieu (influence de la force ionique). Un moyen d'estimer les constantes d'acidité serait d'utiliser le modèle MUSIC (MULTISite Complexation model), qui, selon la structure cristalline du solide, calcule ces constantes et permet de n'optimiser que la constante d'adsorption [122].

De même pour la capacité, on introduira une valeur fréquemment rencontrée dans la littérature. Ce paramètre varie très peu et influe très faiblement sur le résultat final.

Nous avons considéré une incertitude de 0,1 unité sur la valeur de pH mesurée et une erreur relative de 5 % sur la concentration en sélénium ayant réagi avec le solide.

Au cours de la procédure d'optimisation, le programme calcule, pour chaque composant, dont on connaît à la fois la concentration totale et la concentration libre, le meilleur ajustement entre la courbe théorique et les points expérimentaux. Pour se faire, il cherche à minimiser la somme pondérée des carrés des erreurs (WSOS) sur l'ensemble des points (m) en calculant l'écart type associé aux grandeurs ajustées en accord avec l'erreur expérimentale :

$$WSOS = \sum_m \frac{Y_r^2(m)}{\hat{\sigma}_r^m(m)}$$

La qualité de l'ajustement est estimée par le paramètre WSOS/DF où DF représente le nombre de degrés de liberté du système :

$$DF = n_p \cdot n_{II} \cdot n_U$$

où n_p est le nombre de points expérimentaux, n_{II} est le nombre de composants dont les concentrations totale et libre sont connues, n_U est le nombre de paramètres ajustés.

Plus la valeur de WSOS/DF est voisine de 1, meilleur est l'ajustement. Les auteurs du code considèrent que la simulation est satisfaisante lorsque ce facteur est compris entre 0,1 et 20.

Conclusion

La mobilité du sélénium est principalement due aux espèces oxydées du sélénium a savoir le sélénium (IV) et le sélénium (VI). Compte tenu des résultats bibliographiques dont nous disposons, il apparaît que les systèmes engageant le cuivre, et notamment le cuivre (I), méritent d'être analysés en détail en tenant compte des conditions physico-chimiques proches de celles existant dans le milieu naturel (pH, pCl, potentiel...). Le principal objectif est d'étudier les mécanismes de fixation des espèces du sélénium sur les minéraux à base de cuivre, susceptibles d'être insérés dans la barrière ouvragée ou d'être utilisés pour la décontamination d'effluents industriels ou de sols pollués.

CHAPITRE II :

Matériaux et méthodes

I. REACTIFS, MATERIAUX ET MODE OPERATOIRE.

Les produits commerciaux utilisés sont des 'produits pour analyses' (Tableau 6). Il est très difficile de trouver des sulfures de cuivre commerciaux non oxydés. Fullston D. et coll. [125] ont démontré grâce à la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et des mesures électrocinétiques que les minéraux naturels provenant de la Ward's Natural Science Establishment (USA) broyés sous atmosphère contrôlée n'étaient pas oxydés. Nous avons utilisés ces minéraux et contrôlé l'oxydation par XPS. Cette technique, analysant les premières couches atomiques du minéral, donnera de précieux renseignements sur l'état de surface de ces minéraux.

Tableau 6 : Réactifs utilisés.

Réactifs	Pureté	Fournisseur
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	≥ 97 %	Fluka
NaHSeO ₃	~ 98 %	Fluka
H ₂ SeO ₃	≥ 97 %	Fluka
Na ₂ SeO ₄	≥ 98 %	Fluka
KI	≥ 99 %	Aldrich
CuO (ténorite)	≥ 98 %	Fluka
Cu ₂ O (cuprite)	≥ 97 %	Fluka
CuCl	≥ 98 %	Fluka
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	≥ 99 %	Fluka
CuS (covellite)	≥ 97 %	Alfa Product
CuS (covellite)	-	Ward's
Cu ₂ S (chalcocite)	-	Ward's
CuFeS ₂ (chalcopyrite)	-	Ward's
Cu ₅ FeS ₄ (bornite)	-	Ward's

Ward's = Ward's Natural Science Establishment (USA)

Les expériences de sorption ont été réalisées en 'batch' à température ambiante (20 °C) dans des tubes scellés en polyéthylène (Nalgene) contenant typiquement 25 mL d'une solution de sélénium (sélénite ou séléniate à une concentration initiale déterminée) et dégazée à l'azote (N₂ type IC, Airgaz) auquel une masse de solide (0,25 g de Cu₂O, CuO ...) a été ajoutée. De l'eau ultrapure a été utilisée. Le pH est ajusté par de faibles ajouts d'acide fort (HClO₄) ou de base forte (NaOH). Ce dernier est mesuré avant et après réaction (pH-mètre 605, Metrohm). Après mesure du pH initial, l'air dans le volume mort (espace compris entre la solution et le volume interne du tube) est remplacé par de l'azote. Le tube est scellé jusqu'à la fin de la réaction. Les échantillons sont ensuite centrifugés à 10000 tr/min pendant 20 minutes (centrifugeuse Jouan GR20.22) et filtrés (filtres Durapore, taille des pores 0,45µm, Millipore). Le filtrat est analysé par les techniques d'analyse en solution énoncées

ultérieurement. La phase solide issue de la filtration est récupérée, rincée à l'eau pour éliminer toutes traces de sodium, puis séchée sous vide avant d'être analysée.

II. METHODES D'ANALYSE DU SOLIDE

Le principe des techniques utilisées régulièrement a été décrit, quand aux techniques utilisées ponctuellement, seul un bref descriptif de ce que pouvait apporter cette technique a été énoncé.

II. 1. Spectrométrie de Photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs :

- L'analyse quantitative et qualitative (identification et quantification des éléments présents dans l'échantillon),
- L'information sur la nature chimique des éléments (information sur les degrés d'oxydation des éléments).

Ce paragraphe rappelle les principes de la photoémission et les caractéristiques techniques de la spectrométrie XPS.

II. 1. a. Principe de la photoémission.

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$ (Figure 7).

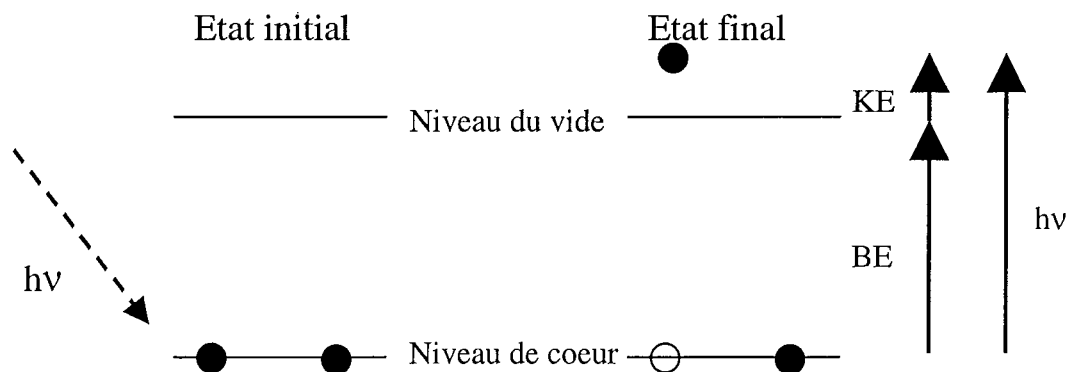


Figure 7 : Principe de la photoémission

Cet atome émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV.

Le magnésium et l'aluminium, utilisés fréquemment comme source X, émettent respectivement à 1253,6 et 1486,6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une lacune sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par désexcitation d'un électron provoqué par le départ du photoélectron (transition Auger). Le principe de la conservation de l'énergie permet, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, d'écrire le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E \text{ cinétique} + E \text{ liaison} + \emptyset \text{ travail de sortie}$$

Avec $h\nu$: Energie incidente du faisceau de rayons X.
 $E \text{ cinétique}$: Energie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon (KE).
 $E \text{ liaison}$: Energie de liaison de l'électron dans l'atome (BE).
 $\emptyset \text{ travail de sortie}$: travail d'extraction électronique du spectromètre.

Le travail d'extraction sera négligé par la suite.

II. 1. b. Energie du photoélectron.

Le photoélectron, comme nous venons de le voir, lorsqu'il possède une énergie cinétique suffisante, quitte la matière. Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, nous devons d'abord connaître son énergie cinétique à la sortie.

Un système de lentille attire l'électron vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux plaques, elles mêmes portées à un potentiel (Figure 8). L'électron en entrant dans l'analyseur est soumis à un champ électrique dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation :

$$F = qE = m(V^2/R)$$

F : force,
V : vitesse,
R : rayon de la trajectoire,
E : champ électrique résultant du potentiel U,
m : masse de l'électron,
q : charge de l'électron.

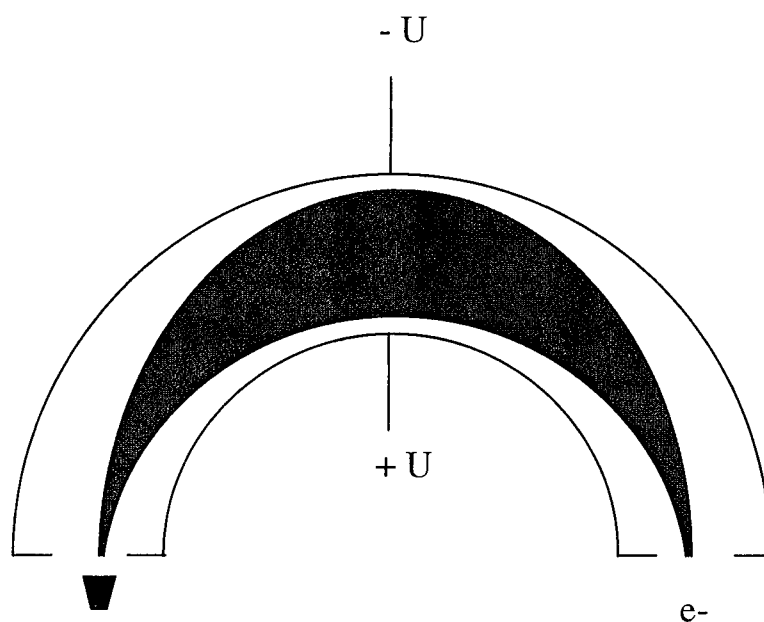


Figure 8 : Principe de détermination de l'énergie cinétique.

D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U , correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie.

II. 1. c. Déplacement des pics Auger et des pics de photoélectrons.

Pour comprendre ce phénomène, prenons l'exemple d'un atome de carbone et étudions de près le niveau $1s$. L'énergie de liaison de l'électron $1s$ dans cet atome est de $284,6$ eV. En excitant cet électron avec une source de magnésium ($1254,6$ eV) ou d'aluminium ($1486,6$ eV), il quitte l'attraction du noyau avec une énergie cinétique définie par :

$$E_{\text{cinétique}} = h\nu - E_{\text{liaison}}.$$

Plus $h\nu$ est important, et c'est le cas quand on passe d'une source Mg à Al, et plus l'énergie cinétique de l'électron sortant est importante. L'énergie cinétique du photoélectron dépend de la nature de la source. On rappelle que l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome est une constante physico-chimique. Dans le cas de la transition Auger KLL de l'oxygène, l'électron Auger éjecté a une énergie constante quelle que soit la source utilisée. En effet, cet électron Auger provient d'un phénomène de désexcitation provoqué par le départ du photoélectron. L'énergie cinétique de l'électron Auger est donc indépendante de la nature de la source.

Il n'est pas évident au premier coup d'œil, même pour un utilisateur confirmé, de distinguer sur un spectre un pic d'électrons Auger d'un pic de photoélectrons. En changeant de source et donc d'énergie d'excitation, certains pics se déplacent et d'autres non.

Dans un repère d'énergie cinétique, nous avons vu que quelle que soit la source utilisée, l'électron Auger sortait de la matière avec la même énergie. Le photoélectron a lui une énergie qui dépend de celle de la source.

En XPS, les spectres sont généralement tracés dans un repère d'énergie de liaison "Binding Energy". L'énergie de liaison d'un électron est calculée par l'ordinateur en faisant simplement la soustraction entre l'énergie de la source et l'énergie cinétique. Une telle différence donne une valeur constante dans le cas du photoélectron, ce qui implique un pic de coeur qui ne bouge pas dans un repère en énergie de liaison.

Dans le cas des électrons Auger, l'énergie cinétique constante, fait que la soustraction varie selon la source. En passant d'une source Mg à une source Al, les pics Auger se déplacent de +233 eV.

II. 1. d. Données techniques.

- Préparation des échantillons.

Les analyses XPS ont été réalisées sur des poudres. Ces poudres ont été collées sur un support en cuivre. Le support et la colle sont tous deux conducteurs.

- Effet de charge.

Dans le cas d'échantillons non conducteurs, une charge électrique positive se développe sur l'échantillon pendant l'analyse, suite à l'éjection des électrons. Cette charge positive ainsi créée tend à ralentir l'électron éjecté (diminution de son énergie cinétique) et modifie donc son énergie de liaison de quelques eV. Ce phénomène, appelé effet de charge, concerne de la même façon tous les électrons et décale tous les niveaux observés sur un spectre de photoémission. La correction de l'effet de charge se fait par rapport au pic du carbone de pollution (carbones de type aliphatique dus au contact de l'échantillon avec l'air ambiant), présent sur chaque échantillon en quantité non négligeable. Tous les spectres obtenus sont corrigés de cet effet de charge.

- Principe des calculs.

Après lissage de la courbe et interpolation de la ligne de base des spectres XPS grâce aux logiciels de traitement, les aires des pics obtenus et la proportion d'un élément par rapport à un autre peuvent être calculées en tenant compte des sections efficaces. Il faut en effet corriger la valeur des aires calculées par un facteur de sensibilité, tous les éléments n'étant pas détectés avec la même sensibilité (sensibilité du Cuivre2p = 275,01 et sensibilité du Carbone1s = 15,26).

- *Méthode de déconvolution.*

Un même élément peut se trouver à des degrés d'oxydation différents. Il faut alors décomposer le spectre en plusieurs pics propres à chaque degré d'oxydation. Il existe plusieurs formes de courbes pour pratiquer une décomposition. Nous avons utilisé des courbes de type gaussiennes + lorentziennes. Dans d'autres cas, des courbes de type purement gaussiennes ou de type purement lorentziennes peuvent être utilisées.

- *Caractéristiques techniques.*

Model : HA 150 VSW.

Surface : profondeur de pénétration approximative 50-100 Å.

Élément : Tous les éléments possédant un numéro atomique supérieur à celui de l'Hélium.

Vide : inférieur à 10^{-9} mBar.

Temps d'acquisition des données : de quelques minutes à l'heure.

Temps typique de l'analyse : de une à quelques heures.

Limite de détection : 0,1 à 1% de la première couche atomique.

Précision : environ 10%

Exactitude : dépend de la section efficace de l'échantillon.

II. 2. Les microscopies électroniques (MEB et MET).

Les microscopies électroniques sont des techniques de spéciation physique à des échelles comprises entre le micromètre et le nanomètre. Ces techniques s'appliquent essentiellement aux matériaux finement divisés comme les oxydes et sulfures de cuivre utilisés dans ce travail (CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S...) ou des précipités formés à partir de la solution (CuSeO₃·2H₂O). Elles se sont révélées utiles pour déterminer la morphologie et la composition de surface de nos échantillons.

Nous considérerons ici le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie électronique à transmission (MET).

II. 2. a. La microscopie électronique à balayage (MEB).

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 30 kV). Ces électrons vont interagir avec la matière :

- rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie)
- émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs. Ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV)

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents... On distingue les contrastes suivants :

- contraste topographique (lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe...) : par exemple, les bords d'une sphère ou les pointes apparaissent plus brillants, les trous apparaissent sombres.

- contraste chimique (lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique). Plus l'atome est lourd (i.e. plus le numéro atomique croît), plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante. Il est possible de distinguer les zones du minéral naturellement enrichies en éléments lourds (sélénium ou iode) : les zones claires correspondent à la zone où l'élément de numéro atomique le plus élevé est présent. Dans le cas de la fixation de l'iodure sur Cu_2O , un précipité de CuI avait pu être mis en évidence à pH acide par cette technique [126].

Outre ces applications, il est possible de tirer parti de l'interaction électrons/matière pour réaliser des analyses chimiques locales, on parle alors de microscopie électronique analytique. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse chimique par EDX (EDX = Energy Dispersive X-ray analysis) consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire (spectre = succession de pics correspondant à des photons X d'énergie donnée donc à un élément donné). Le signal sous chaque pic de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, cette analyse peut être quantitative. Les zones analysées peuvent être réduites à quelques micromètres ce qui permet d'identifier les entités les plus fines parmi les constituants de l'échantillon. La limitation majeure des microscopies analytiques est leur limite de détection qui se situe à une concentration de l'ordre de 200 ppm. Cette valeur représente une valeur assez élevée si l'on s'intéresse par exemple au phénomène d'adsorption impliquant une quantité d'ions accumulée inférieure à une monocouche autour des particules de minéral.

La microscopie à balayage est applicable à des échantillons massifs de grande taille (15 cm), avec une résolution analytique micrométrique.

Données techniques.

Model : microscope Philips XL30 couplé à un EDX KEVEX Sigma

Résolution latérale de quelques $1/10^{\text{ème}}$ de μm .

analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)

Tous les éléments sont détectables, sauf H et He, Li, Be et B.

Seuil de détection : 1,0 % atomique en moyenne.

Erreur relative : 10 à 20 % maximum.

Profondeur d'analyse : de l'ordre du μm

Taille minimale analysable : de l'ordre du μm

II. 2. b. La microscopie électronique à transmission (MET)

Une source (émission thermique ou émission de champ) et un système "lentilles magnétiques + diaphragmes" permettent de focaliser un faisceau d'électrons monocinétiques sur l'échantillon. La taille de sonde minimale peut atteindre quelques angströms (source à effet de champ). Le faisceau d'électrons, d'une énergie de quelques centaines de keV, va traverser l'échantillon et provoquer des excitations variées. Les principaux signaux générés sont les suivants : électrons primaires transmis ou diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) ou inélastiquement (avec perte d'énergie), électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, et lors des processus de désexcitation, électrons Auger, photons X, photons visibles (cathodoluminescence).

Les applications "conventionnelles" de la MET sont l'imagerie pour étudier la morphologie et la structure des échantillons et la diffraction électronique pour une étude cristallographique. La microscopie à transmission est applicable à des échantillons de faible granulométrie (inférieure à $0,5 \mu\text{m}$).

La spectroscopie des rayons X (EDX = Energy Dispersive X-ray analysis) est également utilisée dans ce cas.

Données techniques.

Model : microscope Philips CM20 avec une cathode chaude de LaB_6 couplé à un spectromètre EDAX.

II. 3. Diffraction des Rayons-X : méthode de Debye & Scherrer.

Cette technique permet d'obtenir une information minéralogique et structurale des monocristaux contenus dans la poudre.

Le diffractomètre se compose d'un goniomètre sur lequel sont positionnés le porte-échantillon et le détecteur, d'un tube générateur de rayons X et de diaphragmes d'ouverture. Le faisceau de rayons X (ici monochromatique) issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon et capté par le détecteur.

L'observation de rayons-X diffractés par des cristaux sous des angles particuliers, est le résultat de l'interférence constructive entre les rayons-X réfléchis par des plans parallèles d'atomes agissant comme des miroirs. L'angle de diffraction satisfait à la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

- où d_{hkl} : distance interréticulaire des plans hkl,
 n : nombre entier,
 θ : angle d'incidence du faisceau ou angle de Bragg,
 λ : longueur d'onde du rayon incident.

Un diffractogramme est obtenu par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X qui détectent les rayons diffractés et leur différente intensité. Sur le diffractogramme, une succession de ' pics ' correspondant à des angles précis est obtenue : chacun de ces pics correspond à une distance interréticulaire. Les composés sont identifiés grâce au logiciel Diffrac AT 3.3 et à la base de données JCPDS.

Deux types de diffractomètre ont été utilisés :

- un diffractomètre, utilisé en transmission, équipé d'une source au molybdène ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,70930 \text{ \AA}$) et d'un détecteur à scintillation. L'échantillon est placé entre deux rubans adhésifs.
- un diffractomètre, utilisé en réflexion, équipé d'une source au cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$) et d'un compteur proportionnel. Dans ce cas, l'échantillon est étalé sur une plaque de verre.

Dans ces deux cas, un goniomètre $\theta / 2\theta$ et un monochromateur ont été utilisés.

III. METHODES D'ANALYSE EN SOLUTION.

III. 1. L'électrophorèse capillaire.

III. 1. a. Introduction.

Appliquer l'électrophorèse dans un capillaire de petit diamètre permet l'utilisation d'un important champ électrique car le petit capillaire dissipe efficacement la chaleur produite. Une augmentation du champ électrique permet une séparation efficace et réduit le temps de séparation.

III. 1. b. Principe.

La Figure 9 représente le schéma de l'électrophorèse capillaire. Le diamètre interne et la longueur du capillaire sont respectivement de $75 \mu\text{m}$ et $0,6 \text{ m}$ thermostaté à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Le potentiel appliqué est de 20 kV . Grâce au flux electro-osmotique, tous les composés de l'échantillon migrent vers l'anode. L'échantillon est injecté du côté cathodique du capillaire de façon hydrodynamique par pressurisation du compartiment anodique avec un temps d'injection de 30 secondes. Les composés séparés sont détectés près de l'extrémité anodique

du capillaire. Une petite fenêtre à cette extrémité permet une détection UV des composés à 254 nm.

D'autres moyens de détection sont possibles comme ceux utilisés en HPLC (absorbance, fluorescence...). Le capillaire peut aussi être rempli de gel qui élimine le flux électro-osmotique. La séparation se fait comme avec l'électrophorèse avec gel conventionnel mais le capillaire permet une meilleure résolution, une plus grande sensibilité et une détection en ligne.

Avant et après chaque utilisation, le capillaire est traité par une solution de NaOH 1 N pendant 10 minutes, puis rincé à l'eau pendant 5 minutes et enfin reconditionné par la solution tampon pendant 10 minutes. Entre chaque analyse, le capillaire est rincé par le tampon de migration pendant 2 minutes.

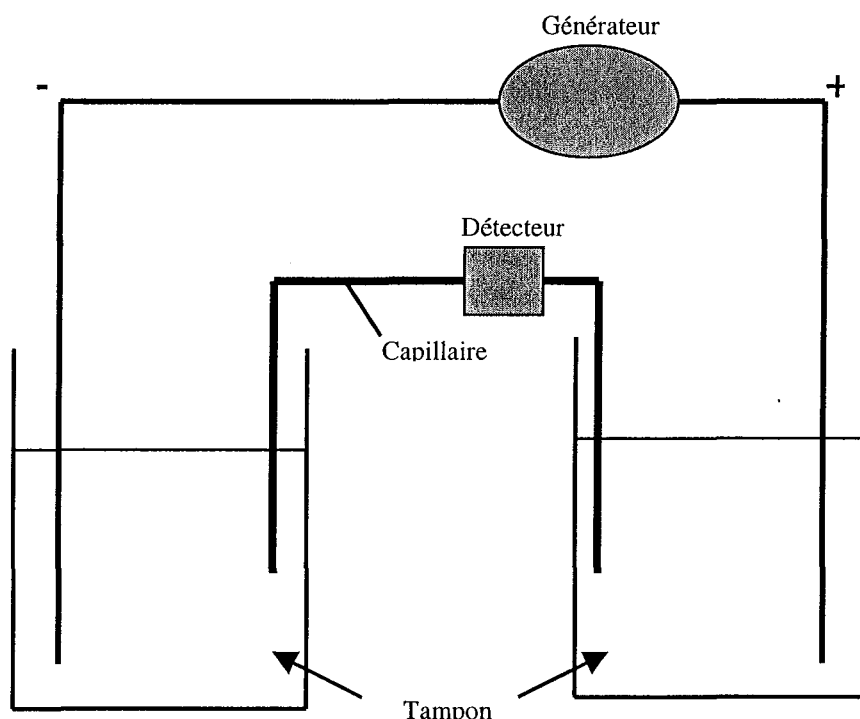


Figure 9 : Schéma de l'électrophorèse capillaire.

III. 1. c. Le flux électro-osmotique.

La surface du capillaire en silice contient des groupes fonctionnels de charge négative qui attirent les contre-ions chargés positivement (Figure 10). Les anions migrent vers l'anode et transportent des molécules de solvant dans la même direction. Le mouvement général du solvant est appelé 'flux électro-osmotique'. Pendant la séparation, les molécules non chargées se déplacent à la même vitesse que le flux électro-osmotique. La présence de modifiant permet de changer la charge de surface du capillaire de silice et ainsi de modifier le sens du flux électro-osmotique. De cette façon, les anions se déplacent plus vite et les cations moins vite.

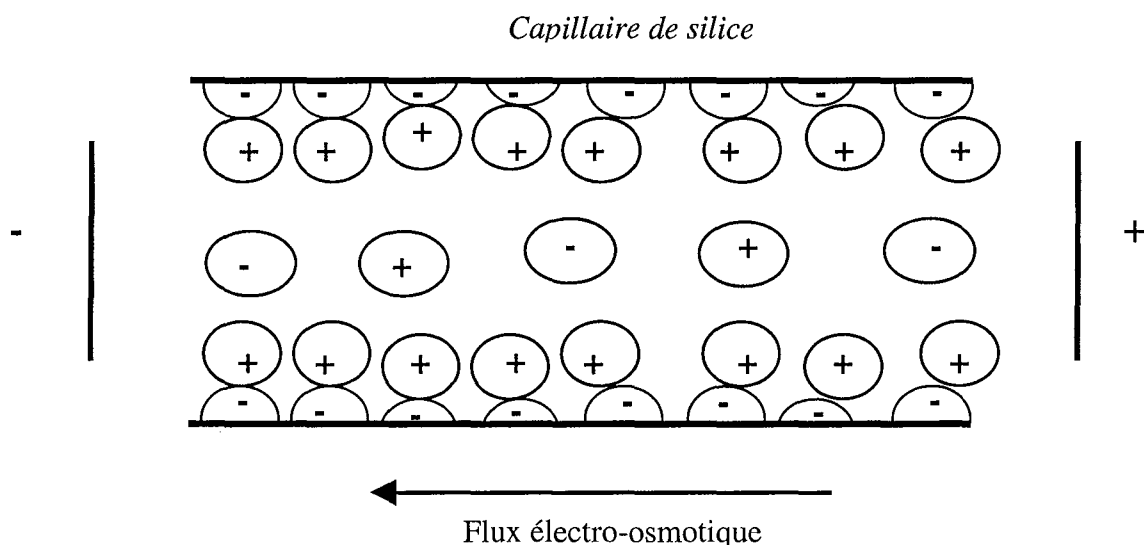


Figure 10 : Schéma de la double couche sur la surface du capillaire.

Cette technique permet de doser à la fois le sélénite et le séléniate et sera utilisée dans une gamme de concentration allant de $5 \cdot 10^{-5}$ M et $4 \cdot 10^{-4}$ M. Les temps de migration du sélénite et du séléniate sont respectivement de 3,8 et de 3,1 minutes.

III. 1. d. Données techniques.

Model : Waters CIA équipé d'un générateur haute tension négative et d'un capillaire de silice fondue.

Détection spectrophotométrique indirecte à 254 nm.

Mode hydrostatique.

Temps d'acquisition des données : de quelques minutes à l'heure.

Temps de l'analyse : 5 minutes.

Limite de détection : 10^{-5} M pour le sélénite et le séléniate.

Composition de l'électrolyte : - $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 4,6 mmol L⁻¹ (OSI)

- modifiant 2,5 mmol L⁻¹ (OFM-OH de Waters)

- H_3BO_3 6,4 mmol L⁻¹ (Prolabo).

III. 2. La torche à plasma.

III. 2. a. La source d'excitation : Inductively-Coupled Plasma (ICP).

L'ICP est une source d'excitation à très haute température (7000-8000 K) qui désolvate, vaporise, excite et ionise les atomes. Les interférences moléculaires sont considérablement réduites avec ce type d'excitation mais ne sont pas éliminées complètement. Les sources ICP sont utilisées pour exciter les atomes pour la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) ou pour les ioniser pour la spectroscopie de masse (ICP-MS).

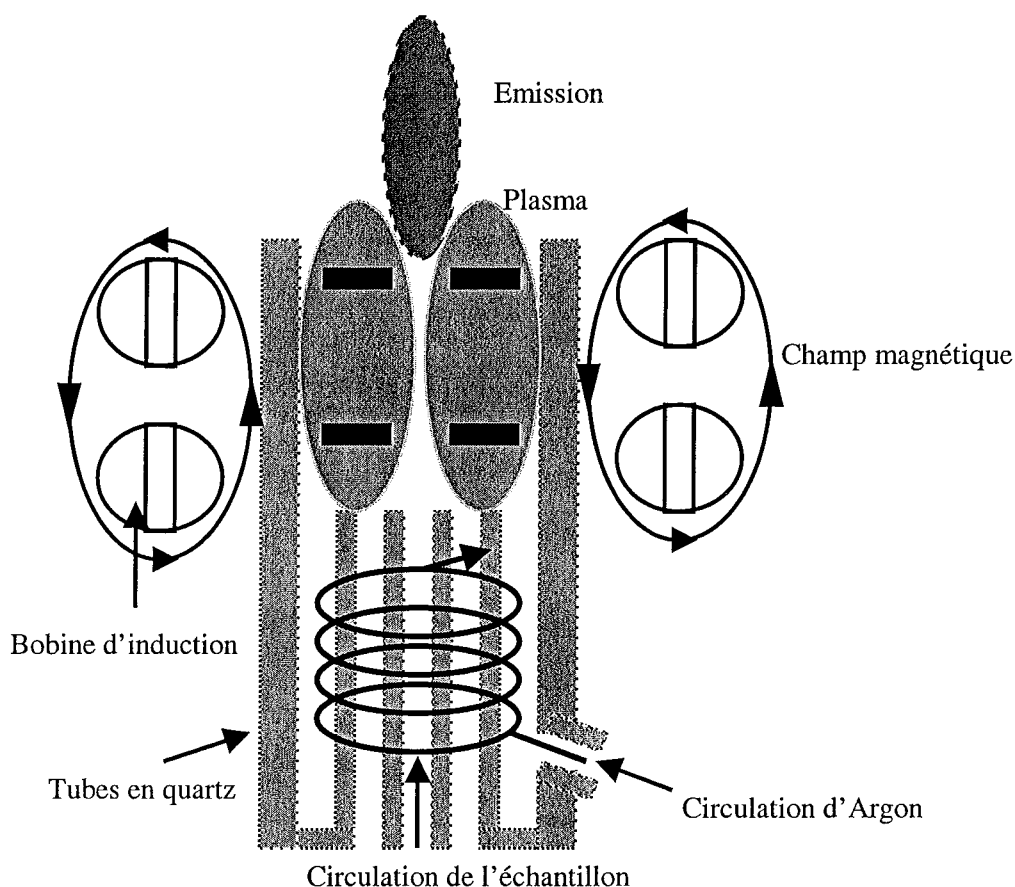


Figure 11 : Schéma de l'ICP.

L'échantillon est nébulisé et entraîné par le flux de gaz vecteur, qui est typiquement de l'argon (Figure 11). La torche à plasma consiste en des tubes concentriques de quartz. Le tube interne contient l'échantillon nébulisé et l'argon, gaz support. Un flux d'argon circule dans le tube externe pour garder les tubes à température constante. Un générateur de radiofréquences (1,2 kW, 50 MHz) produit un courant oscillant dans une bobine d'induction qui entoure les tubes de quartz. Cette bobine crée un champ magnétique et électrique au sommet de la torche. Une étincelle est appliquée au gaz donnant des électrons expulsés de leurs atomes d'argon. Les ions et les électrons entrent en collision avec d'autres atomes du gaz support provoquant l'ionisation de ceux-ci : une réaction en chaîne se produit. Des atomes d'argon et de l'élément à analyser sont alors excités et leur désexcitation émet un photon.

III. 2. b. La détection : Atomic Emission Spectroscopy (AES).

La spectroscopie d'émission atomique utilise des mesures quantitatives de l'émission optique de l'atome excité pour déterminer la concentration de l'élément. L'élément à doser de la solution est aspiré de la région d'excitation où il a été désolvaté, vaporisé et atomisé par une flamme, une décharge ou un plasma. Cette source d'atomisation haute température fournit suffisamment d'énergie pour amener l'atome dans un niveau d'énergie plus élevé. Cet atome revient à son niveau fondamental en émettant de la lumière : il y a émission d'un photon.

Etant donné que les transitions sont entre des niveaux d'énergie distincts, les lignes d'émission dans le spectre sont limitées. Les spectres des échantillons contenant plusieurs éléments peuvent être très encombrés et la séparation spectrale des transitions atomiques proches demande un spectromètre de haute résolution. Etant donné que tous les atomes de l'échantillon sont atomisés simultanément, un sélecteur de longueur d'onde et un monochromateur seront utilisés pour ne détecter qu'un seul élément selon sa longueur d'onde caractéristique. (Figure 12)

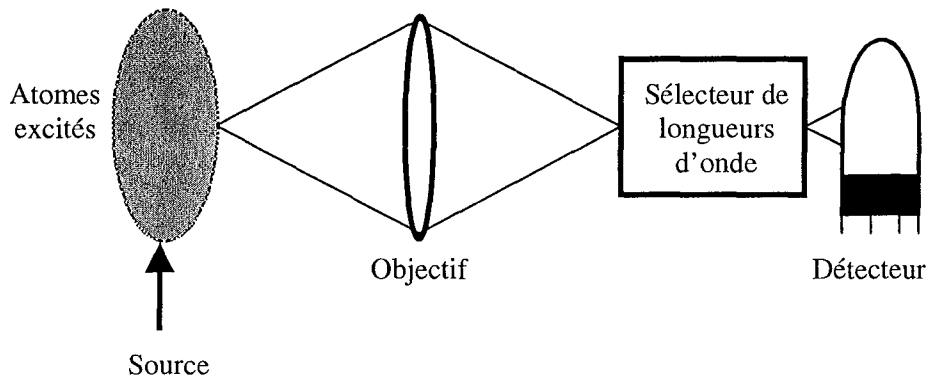


Figure 12 : Schéma de l'AES.

Cette technique permet de doser le sélénium et le cuivre et sera utilisée dans une gamme de concentration allant de $5 \cdot 10^{-5}$ M et $8 \cdot 10^{-4}$ M.

III. 2. c. Données techniques.

Model : Perkin Elmer 2000 PC.

Longueur d'onde ajustée à 203,985 nm ou 324,754 nm pour le sélénium ou le cuivre respectivement.

Débit d'Argon : $15 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, débit au nébuliseur : $1,4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Volume d'échantillon nécessaire pour faire une analyse : quelques millilitres.

Temps typique de l'analyse : deux minutes.

Limite de détermination : $3 \cdot 10^{-5}$ M pour le sélénium.

Précision : elle est fonction des conditions élémentaires et instrumentales (3 % pour le sélénium ou pour le cuivre).

III. 3. Absorption Atomique (AA) avec four graphite à effet Zeeman. (Graphite Furnace AA)

L'absorption atomique est une technique utilisant la propriété des éléments à absorber leur propre émission. L'échantillon, déposé dans un four en graphite chauffé électriquement, est volatilisé et atomisé. Les vapeurs sont maintenues à haute température dans le tube de graphite qui servira de cellule d'absorption. L'ensemble est placé dans une enceinte d'Argon à pression réduite. Une lampe produit des radiations lumineuses (spécifiques de l'élément

dont elle est faite) qui traversent le tube de graphite. L'élément atomisé absorbe ensuite l'énergie lumineuse. Un monochromateur reçoit le signal et mesure l'absorbance. La surface de la courbe Temps-Absorbance est le paramètre de choix pour déterminer les concentrations par le biais d'une courbe d'étalonnage. 'L'effet Zeeman' consiste à appliquer un fort champ magnétique dans le four en graphite permettant de différencier l'absorption spécifique de l'élément analysé de l'absorption non spécifique (due à la matrice). Il joue donc le rôle de 'correcteur de fond'.

L'Absorption Atomique avec Four Graphite à effet Zeeman est une technique performante qui mène à des données analytiques précieuses à partir de quelques microlitres contenant quelques picogrammes de l'élément à analyser. La sensibilité de cette technique est 1000 fois plus grande que celle obtenue avec une absorption atomique à flamme. La plupart des éléments peuvent être déterminés.

Données techniques.

Model : Spectromètre d'Absorption Atomique Perkin Elmer 5100 PC équipé d'un four graphite à effet Zeeman HGA600 et d'un passeur automatique AS60,

Spectrophotomètre : lampe EDL, longueur d'onde de 196,0 nm et fente de 2 nm,

Four graphite pyrolytique avec plate forme de L'vov,

Volume d'échantillon nécessaire pour faire une analyse : de 5 à 50 μL ,

Temps d'acquisition des données : moins d'une minute,

Temps typique de l'analyse : de une à quelques minutes,

Limite de détection : dépend de l'élément mais est de l'ordre de quelques ppb,

Limite de détermination : 0,5 $\mu\text{g/L}$,

Précision : elle est fonction des conditions élémentaires et instrumentales (3 % pour le sélénium).

Programme du four :

Opérations	T (°C)	Temps (s)	Argon (L*min ⁻¹)
Séchage	120	60	0,3
Décomposition	1100	30	0,3
Refroidissement	20	5	0,3
Atomisation	2400	5	0
Nettoyage	2600	5	0,3

III. 4. Technique d'analyse électrochimique : la voltampérométrie de redissolution cathodique.

Afin de pouvoir doser de faibles concentrations en sélénium (IV) (de 10^{-7} M à 10^{-5} M), une technique voltampérométrique a été employée : la voltampérométrie de redissolution

cathodique sur électrode tournante d'argent [23]. Le sélénium (VI) ne peut être dosé par cette méthode.

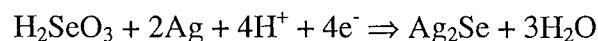
Le principe de base des techniques voltampérométriques est d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel tout en enregistrant la courbe intensité-potentiel correspondante. Un montage à trois électrodes est utilisé à cette occasion.

Une différence de potentiel est imposée entre l'électrode indicatrice (T) et l'électrode de référence et le courant est mesuré entre l'électrode de travail (T) et la contre-électrode, ceci pour protéger l'électrode de référence de toute dégradation possible. On utilise ici une électrode de référence au calomel saturé, une contre-électrode de platine et une électrode tournante d'argent comme électrode de travail.

Les solutions à analyser sont tout d'abord placées en milieu HCl 0,06 M + HNO₃ 0,07 M puis une procédure générale d'analyse est alors effectuée. Celle-ci se divise en deux parties : une électrodéposition et une analyse par redissolution cathodique.

III. 4. a. Electrodeposition.

L'étape d'électrodéposition consiste à plonger l'électrode dans une solution contenant le sélénium (IV) en milieu HCl 0,06 M + HNO₃ 0,07 M, à un potentiel imposé et constant (-0,25 V/ECS) pendant un temps bien déterminé (30 minutes). Le sélénium (IV) est réduit et se dépose sur la surface de l'électrode d'argent sous forme de Ag₂Se :



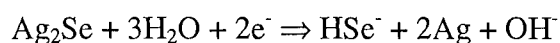
Différents paramètres influent sur la quantité de sélénium accumulée comme la vitesse de rotation de l'électrode, le potentiel qu'on lui impose afin de réduire, par électrolyse, le sélénium (IV) en Ag₂Se, le temps pendant lequel on laisse en contact l'électrode et la solution de sélénium (temps d'accumulation).

Ensuite, on rince l'électrode à l'eau distillée et on la plonge dans la solution d'analyse.

III. 4. b. Analyse électrochimique.

L'analyse électrochimique s'effectue par voltampérométrie de redissolution cathodique en milieu NaOH 0,2 M. La soude sert d'électrolyte support.

Dans ce milieu d'analyse, on effectue un balayage de -0,25 V à -1,30 V/ECS à une vitesse de 50 mV/s. Il se produit alors la réaction suivante :



On obtient un pic de redissolution dû à la réduction de Ag₂Se en Ag. La surface sous ce pic est proportionnelle à la quantité de sélénium précédemment réduit, donc à la quantité de sélénium accumulée lors de la première étape.

Etant donné que le processus implique une désorption totale, l'électrode peut à nouveau servir à une nouvelle analyse suivant la séquence électrodéposition / détection

voltampérométrie, sans nécessiter un polissage mécanique de sa surface. Apparemment, la modification de la surface électroactive de l'électrode (vraisemblable suite à la formation de Ag^0) n'influence pas significativement la reproductibilité des mesures.

Avant de replonger l'électrode dans le milieu d'électrodéposition, il est cependant nécessaire de la rincer car la soude défavoriserait la fixation du sélénium sous forme Ag_2Se . Nous avons tout d'abord optimisé cette méthode et ceci nous a conduit à adopter les conditions suivantes (Tableau 7) :

Tableau 7 : Paramètres utilisés lors de l'analyse électrochimique.

Potentiel d'électrodéposition	-0,25 V/ECS
Temps d'électrodéposition	1800 s
Vitesse de rotation de l'électrode	2000 rpm
Gamme de potentiels appliqués lors de la redissolution	-0,25 à 1,3 V/ECS
Vitesse de balayage	50 mVs^{-1}

La limite de détection de cette méthode est de $0,2 \text{ ng.mL}^{-1}$ (soit $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) pour un temps de déposition de 30 minutes. Cette technique a été utilisée dans une gamme de concentrations allant de $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ à 10^{-5} M et la droite d'étalonnage obtenue est satisfaisante (Figure 13) :

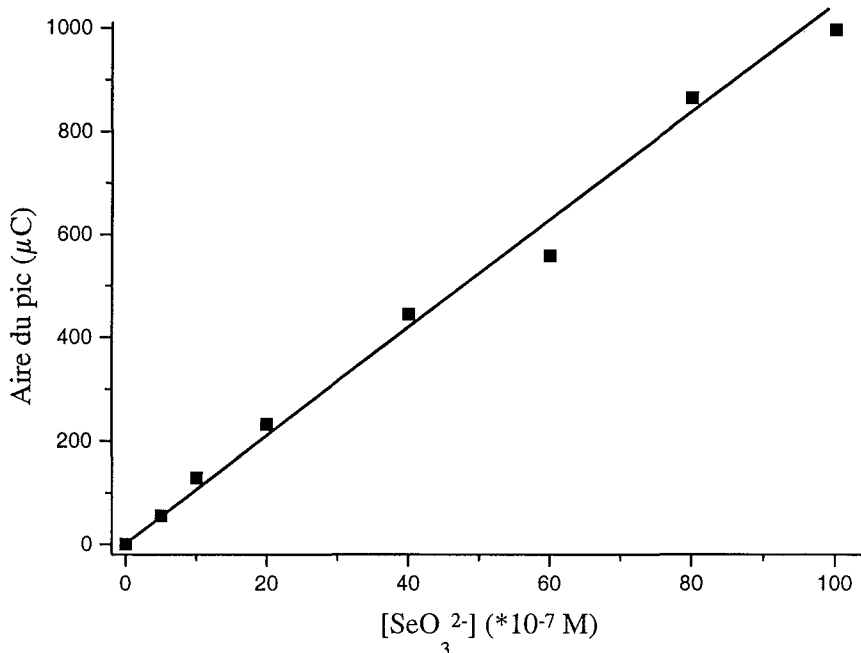


Figure 13 : Droite d'étalonnage en ions sélénite par voltampérométrie de redissolution cathodique sur électrode tournante d'argent.

CHAPITRE III :

Accumulation des ions sélénite sur la cuprite

Introduction

La recherche de matériaux présentant la propriété de pouvoir fixer les espèces du sélénium nous a conduit à étudier les interactions entre les ions sélénite et séléniate et les minéraux à base de cuivre. Dans ce chapitre, une étude détaillée de la fixation de l'ion sélénite sur la cuprite (Cu_2O) est présentée. L'influence du pH et des concentrations initiales en ion sélénite sur les processus de fixation ainsi que l'analyse de surface de la cuprite (par microscopie électronique à balayage, spectroscopie de photoélectrons, diffraction des rayons X ou par des mesures électrocinétiques) permettront de comprendre les mécanismes régissant cette accumulation. Des calculs thermodynamiques présentés en annexe ont montrés qu'à $\text{pH} = 7,0$, Cu_2O peut réduire l'ion sélénite en ion séléniure formant ainsi des séléniures de cuivre, très stables en solution. La réduction de l'ion sélénite en sélénium élémentaire est très difficile à ce pH. Afin de se rapprocher des conditions naturelles, l'influence des ions chlorure sur le piégeage de l'ion sélénite par Cu_2O sera traitée.

A . Mécanismes de sorption.

A. I. CINÉTIQUE DE SORPTION DE L'ION SELENITE SUR Cu_2O .

Afin de réaliser toutes nos expériences dans des conditions d'équilibre, une étude cinétique de la fixation de l'ion sélénite sur la cuprite a tout d'abord été réalisée. La Figure 14 montre l'évolution de la quantité de l'ion sélénite disparue de la solution en fonction du temps et pour plusieurs concentrations initiales en ion sélénite. L'échelle sur l'axe des ordonnées est linéaire de 0 à 20 puis logarithmique. On s'aperçoit que pour toutes ces concentrations, (mise à part peut être pour $[\text{SeO}_3^{2-}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) la quantité maximale que l'on puisse fixer sur la cuprite est atteinte au bout de 450 heures. Ce temps d'équilibre sera retenu pour la suite du travail.

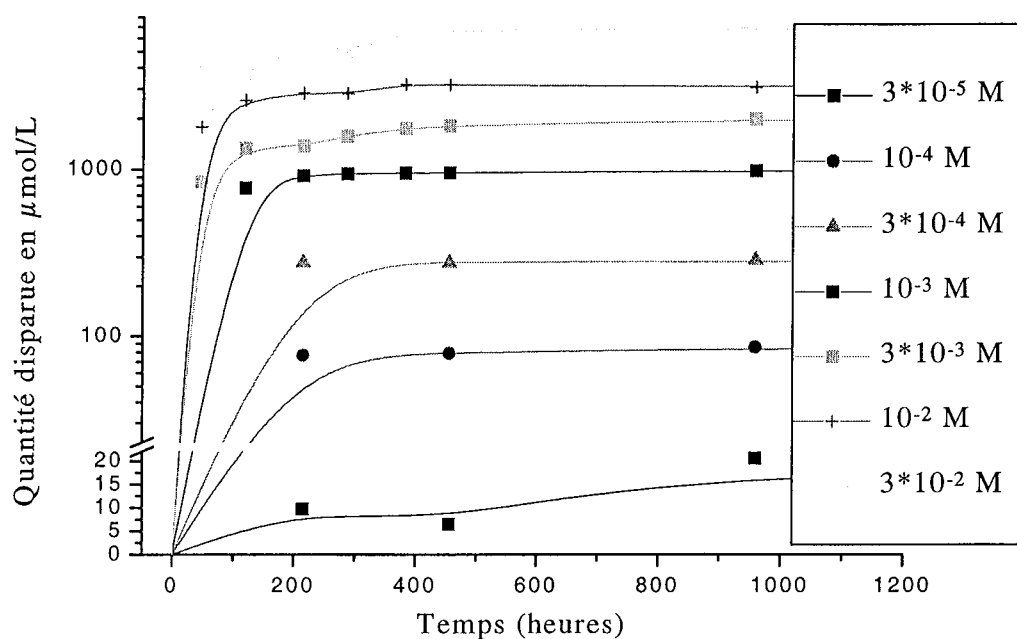


Figure 14 : Cinétique d'adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O .
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$. pH compris entre 10,0 et 10,4.

La Figure 14 montre également que la quantité maximum d'ion sélénite consommée augmente avec la concentration initiale en ion sélénite.

Cet effet est mis en évidence de façon plus explicite sur les Figures 15 et 16 :

- la quantité d'ion sélénite fixée par gramme de Cu_2O en fonction de la concentration d'ion sélénite en solution à l'équilibre (Figure 15).
- la quantité d'ion sélénite accumulée par gramme de Cu_2O en fonction de la concentration initiale en ion sélénite (Figure 16).

Ces courbes nous permettent de visualiser l'évolution de la quantité accumulée en fonction des concentrations initiales ou à l'équilibre en ion sélénite.

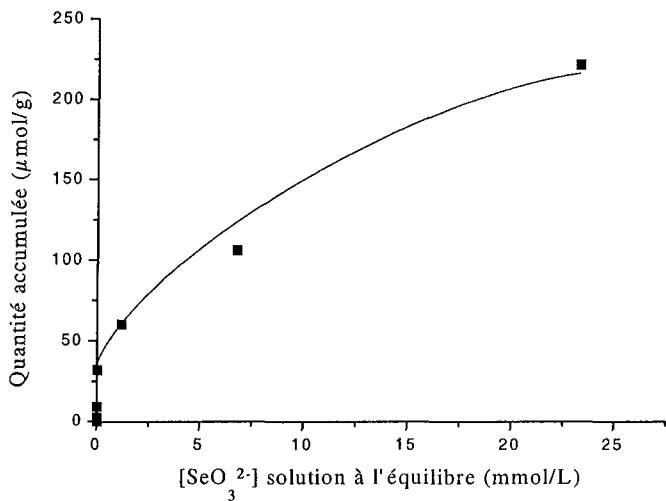


Figure 15 : Quantité d'ions sélénite sorbés sur Cu₂O en fonction de leur concentration à l'équilibre en solution. [Cu₂O] = 30 g/L, t_{réaction} = 450 heures.

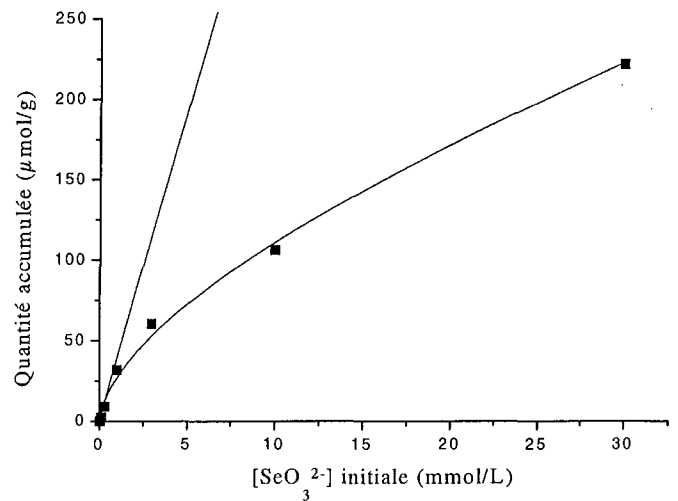


Figure 16 : Quantité d'ions sélénite sorbés sur Cu₂O en fonction de leur concentration initiale. [Cu₂O] = 30 g/L, t_{réaction} = 450 heures.

Les graphiques 15 et 16 montrent que pour des concentrations inférieures à 10⁻³ M, la totalité du sélénite est sorbée. Ceci est visible sur la Figure 15 par la position des quatre premiers points sur l'axe des ordonnées ou sur la Figure 16 par une évolution linéaire des premiers points. Au delà de cette concentration en ion sélénite, la sorption n'est plus totale mais toujours croissante en fonction de la concentration initiale ou de la concentration à l'équilibre. La quantité maximale de fixation n'est pas atteinte pour les concentrations initiales en sélénium utilisées.

A. II. INFLUENCE DU pH SUR LA SORPTION.

Le pH est un paramètre déterminant dans les processus de sorption. Trois isothermes ont été réalisées, en absence d'oxygène, pour différentes concentrations en ions sélénite : 5*10⁻⁴ M, 4*10⁻² M et 4*10⁻³ M. Le pH est ajusté par de faibles ajouts d'acide perchlorique 0,1 M et de NaOH 0,1 M. Son évolution est suivie au cours des réactions.

A. II. a. [Cu₂O] = 20 g/L, [SeO₃²⁻] = 5*10⁻⁴ M.

La Figure 17 montre que pour de faibles concentrations en ion sélénite, leur accumulation sur la cuprite est quantitative (fraction adsorbée de 100%) jusque pH~9,5, puis chute aux pH plus basiques ce qui est comparable à l'adsorption des ions sélénite sur les oxyhydroxydes de fer [127]. Il faut cependant noter que les pH sont ceux observés à l'équilibre et qu'ils peuvent être très différents des pH initiaux (Tableau 7).

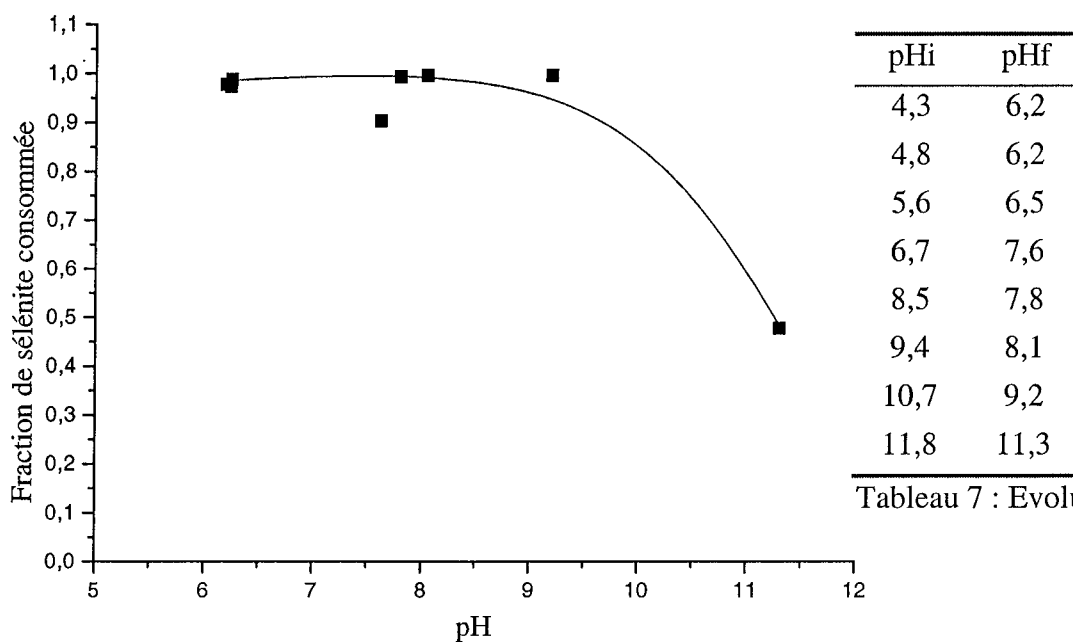


Tableau 7 : Evolution du pH.

Figure 17 : Adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O en fonction du pH.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 20 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Etant donné la capacité importante de fixation de Cu_2O pour les ions sélénite (Figure 17), nous avons étudié le cas des concentrations plus élevées ($4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, Figure 18).

A. II. b. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Les résultats sont illustrés Figure 18 et montrent que l'adsorption maximale n'est cette fois-ci observée qu'à pH assez acide (5,5) correspondant à une forte concentration initiale en protons (Tableau 8, $\text{pHi} = 2,9$). Par contre, l'efficacité de la cuprite pour la sorption de l'ion sélénite aux pH plus élevés diminue considérablement. On peut dès à présent proposer une hypothèse de mécanisme pour les pH acides. En effet, on sait qu'en présence de protons, Cu_2O se dissout pour former du Cu^+ . On sait aussi que si celui-ci n'est pas stabilisé, il se dismute en formant Cu^0 et Cu^{2+} . Connaissant la forte affinité de Cu^{2+} pour SeO_3^{2-} , formation d'un complexe insoluble ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{pKs} = 7,78$ [116]), on peut raisonnablement proposer sa formation lorsque le mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ a été traité en milieu acide.

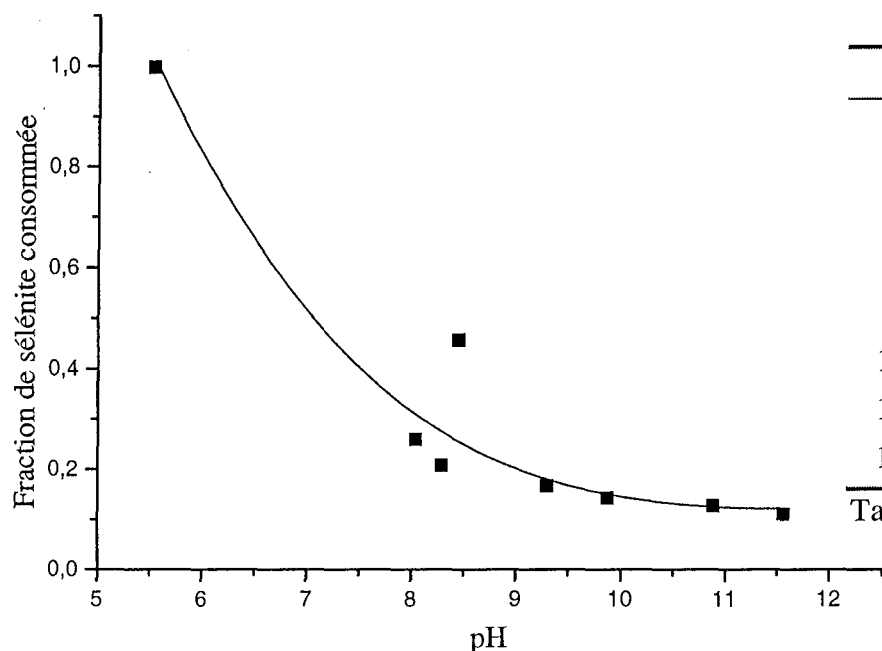


Tableau 8 : Evolution du pH.

Figure 18 : Adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O en fonction du pH.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Afin de confirmer la précipitation de l'ion sélénite sur Cu_2O en milieu acide, la poudre d'un mélange de Cu_2O (30 g/L) et de sélénite en forte concentration (10^{-1} M) en milieu acide (pH final = 4,7 ajusté avec de l'acide perchlorique 0,1 M) est analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (XRD). Les photos MEB, en électrons secondaires, sont représentées sur la Figure 19.

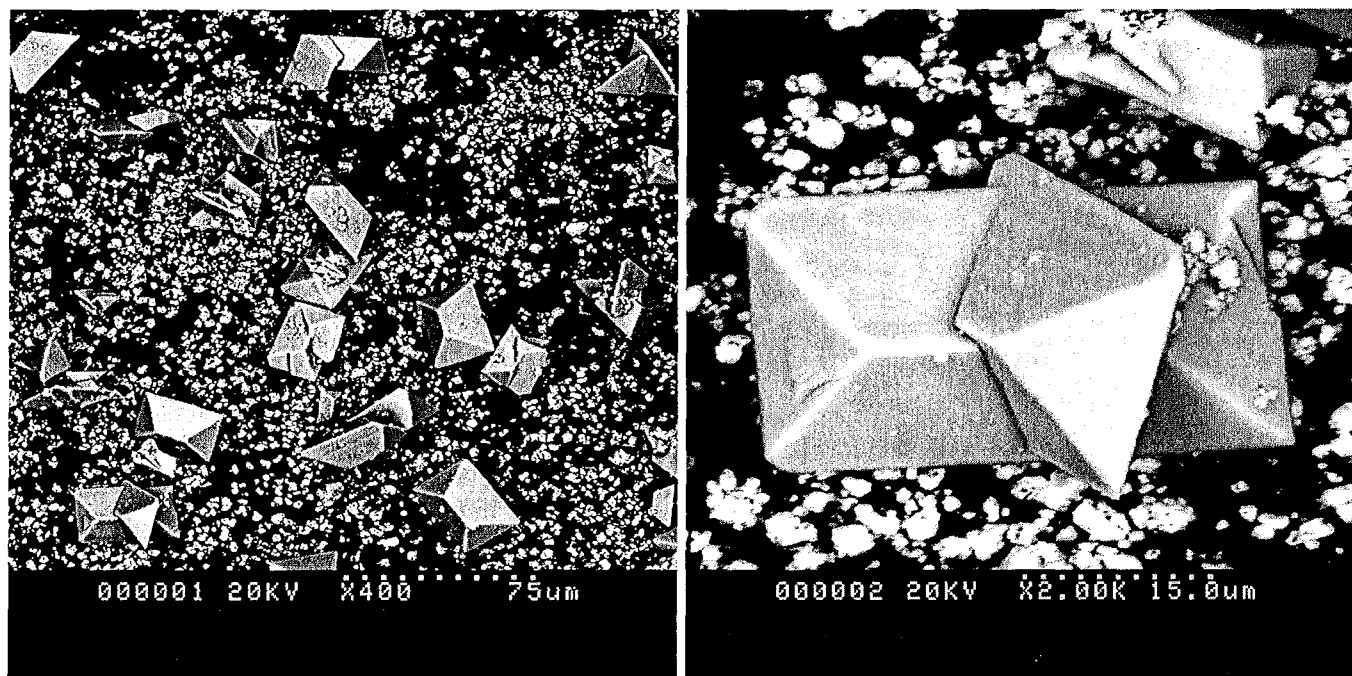


Figure 19 : Photos MEB d'un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, pHf = 4,7

La composition des gros cristaux analysés par microanalyse X (analyse EDX) est donnée dans le Tableau 9. L'analyse EDX de la poudre de fond correspond à Cu_2O (Tableau 10).

Tableau 9 : Composition des gros cristaux par analyse EDX.

Elément	Pourcentage en masse	Pourcentage atomique	Précision
O	33,88	69,34	1,42
Cu	32,19	16,59	1,50
Se	33,92	14,07	1,25

Tableau 10 : Composition de la poudre de fond par analyse EDX.

Elément	Pourcentage en masse	Pourcentage atomique	Précision
O	13,39	38,46	0,86
Cu	78,83	57,01	2,02
Se	7,77	4,52	0,71

La composition des gros cristaux correspond à un rapport atomique de un cuivre pour un sélénium et pour cinq oxygènes. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD ou DRX) de la poudre est représentée par la Figure 20.

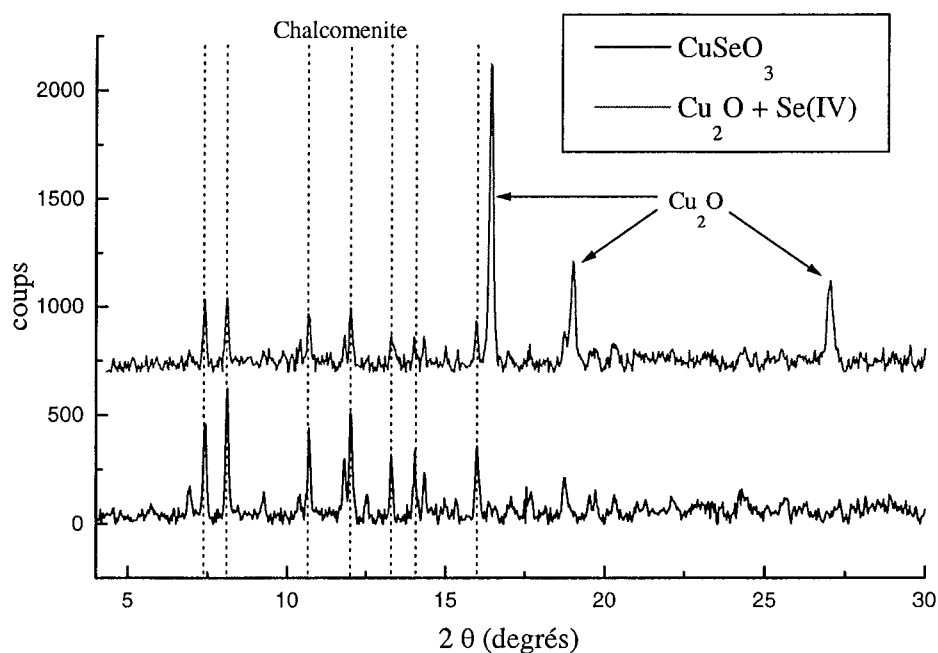


Figure 20 : Diffractogramme du mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, $\text{pHf} = 4,65$. CuSeO_3 est le spectre de la chalcocite de synthèse ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Se(IV)}$ est l'échantillon passé à la microscopie.

En corrélant l'analyse EDX des cristaux (Tableau 9) et le spectre XRD du mélange (Figure 20), on s'aperçoit que les cristaux obtenus sont de la chalcomérite ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La forme des cristaux permet de déduire leur groupe de symétrie : en effet, les trois axes C_2 perpendiculaires sont caractéristiques d'un système orthorhombique. Notre hypothèse est donc vérifiée : en présence de protons, Cu_2O libère des ions Cu^{2+} qui réagissent avec SeO_3^{2-} pour former $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A. II. c. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Une concentration intermédiaire en ion sélénite ($[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, Figure 21) est en fait le bon compromis pour visualiser à la fois les phénomènes d'accumulation en milieu acide et en milieu basique et les différences qui en résultent.

L'isotherme présente deux parties distinctes :

- de $\text{pH} = 4,0$ à $7,5$, la totalité des ions sélénite a disparu de la solution confirmant la précipitation à pH acide,

- de $\text{pH} = 7,5$ à $12,0$, la quantité de sélénite accumulée sur Cu_2O est légèrement décroissante et environ trois fois moins importante qu'à pH acide : un autre mécanisme se produit. Ceci est logique si l'on considère le fait que Cu_2O n'est plus attaqué à $\text{pH} > 7$.

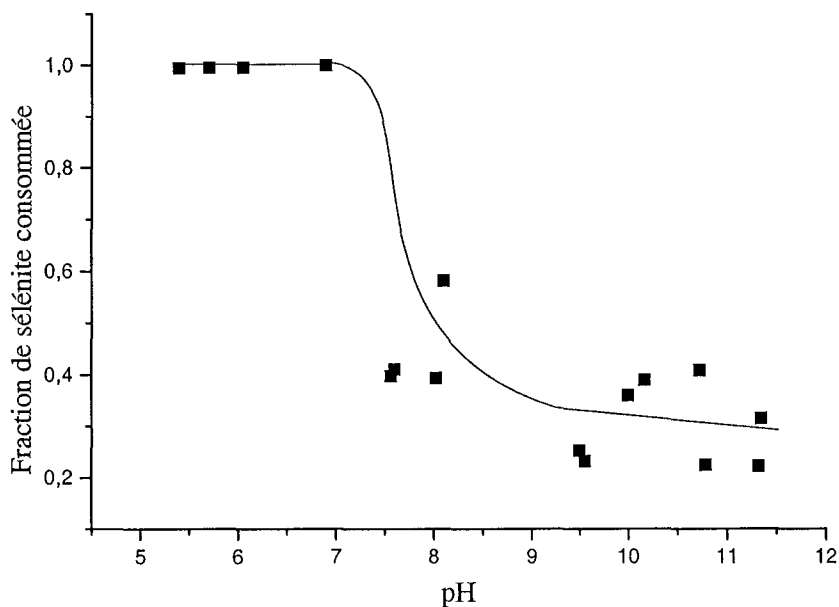


Figure 21 : Adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O en fonction du pH.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

La Figure 21 présente un front de permutation très clair, augurant de deux processus d'accumulation. Pour chaque point expérimental correspondant à une fraction d'ion sélénite accumulée, un suivi du pH au cours du temps (Figure 21) et des analyses de surface (par ESCA, Figures 23 et 24) ont été effectués.

La figure 22 représente l'évolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction. Les concentrations en proton ou en hydroxyde correspondent aux concentrations ajoutées en solution.

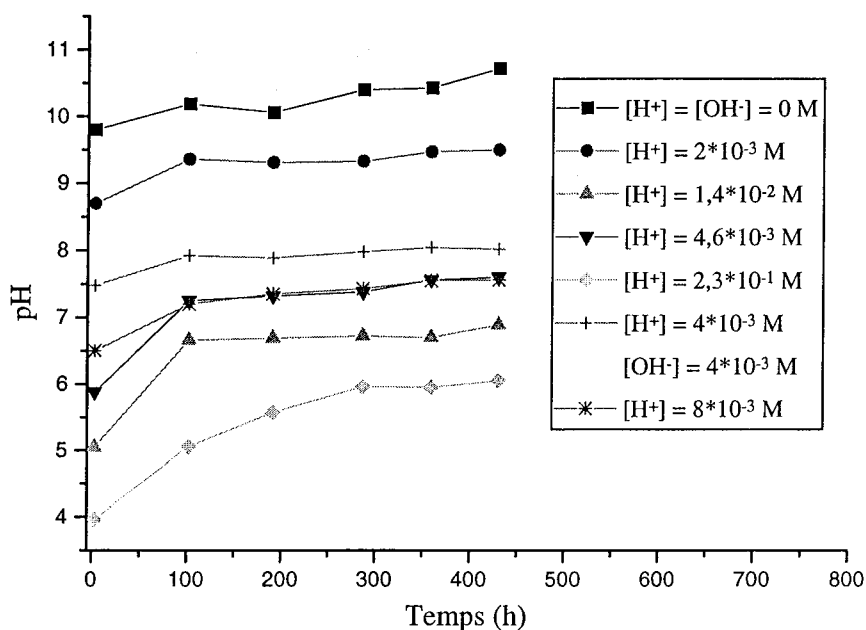


Figure 22 : Evolution du pH lors de la sorption d'ions sélénite.
 $[Cu_2O] = 30$ g/L, $[SeO_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M

Séparons les deux parties de l'isotherme :

En milieu acide.

On sait déjà qu'en présence de protons, la consommation des ions sélénite en solution conduit à la formation de chalcomérite ($CuSeO_3 \cdot 2H_2O$). La Figure 22 indique d'ailleurs que le piégeage de la totalité des ions sélénite correspond à des situations où le pH à l'équilibre est bien supérieur au pH initial, démontrant ainsi la consommation d'une quantité importante de protons lors de la dissolution de Cu_2O (en Cu^+ transitoire, puis en Cu^{2+}).

Grâce à la spectroscopie de photoélectrons (ESCA ou XPS), l'identification du degré d'oxydation du sélénium accumulé et l'analyse de l'état de surface de la cuprite en fonction du pH sont possibles. La Figure 23 différencie les spectres du cuivre 2p de la cuprite et de la ténorite. Le spectre du cuivre 2p de Cu_2O est représentatif par son pic principal à 932,5 eV

[77-80,129-132]. Par contre, CuO possède en plus de ce même pic à 933,8 eV un pic satellite caractéristique des composés du cuivre (II) comme Cu(OH)₂ et CuSO₄. La Figure 24 présente le spectre du cuivre 2p de la chalcocénite de synthèse. Il traduit la présence de cuivre (II) par le biais d'un pic principal à 934,75 eV et un pic secondaire à 942,5 eV.

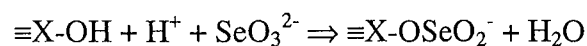
Les Figures 25 et 26 présentent l'analyse de surface de l'expérience correspondant à la Figure 20 où la fixation du sélénite ([SeO₃²⁻] = 4*10⁻³ M) sur la cuprite ([Cu₂O] = 30 g/L) a été analysée en fonction du pH.

De la superposition des spectres du cuivre 2p en fonction du pH, on peut tirer des renseignements sur l'état d'oxydation du cuivre en fonction du pH du milieu. A pH acide, le pic satellite augmente, signe de l'apparition de cuivre (II) précipité sous forme de chalcocénite (CuSeO₃.2H₂O).

La Figure 26 montre l'évolution du signal du sélénium en fonction du pH. La position du signal du sélénium correspond à du sélénium sous forme sélénite. Une diminution du signal est observée quand on évolue vers les pH acide, ce qui n'est pas en accord avec l'analyse en solution. Une analyse au microscope électronique à balayage de ce même mélange à différents pH peut permettre d'expliquer cette diminution à pH acide (Figures 27, 28 et 29), ceci sera démontré ultérieurement.

En milieu basique.

Les pH basique correspondent à une situation où Cu₂O peut s'oxyder en CuO ou intermédiairement en Cu(OH)₂. L'analyse en solution montre une chute de la quantité en ions sélénite accumulée à pH basique (Figure 21). Les analyses ESCA montrent qu'à pH basique (10,7 à 11,3), le pic satellite du cuivre 2p augmente, signe de l'apparition de cuivre (II) (CuO ou Cu(OH)₂) en surface, en accord avec la thermodynamique. Une diminution du signal ESCA du sélénium est observée quand on évolue vers les pH basique, qui se corrèle avec l'analyse en solution. Une photo MEB démontre l'absence de cristaux à ces pH (Figure 29) malgré un signal en ESCA. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une adsorption, par échange de groupements hydroxyle de surface, à ces pH comme dans le cas de la goethite [123] :



'≡X-OH' représente un site de surface du solide. Pour des pH supérieurs à 7,5 (courbes 1 et 2 sur la Figure 22), l'augmentation de pH justifie cette adsorption (par la consommation de protons).

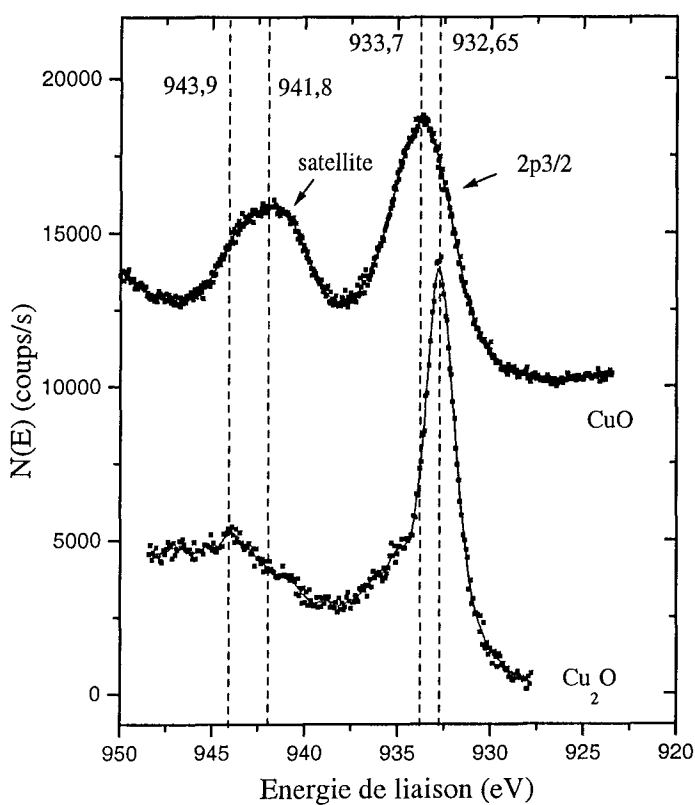


Figure 23 : Spectre ESCA du cuivre 2p pour Cu_2O et CuO .

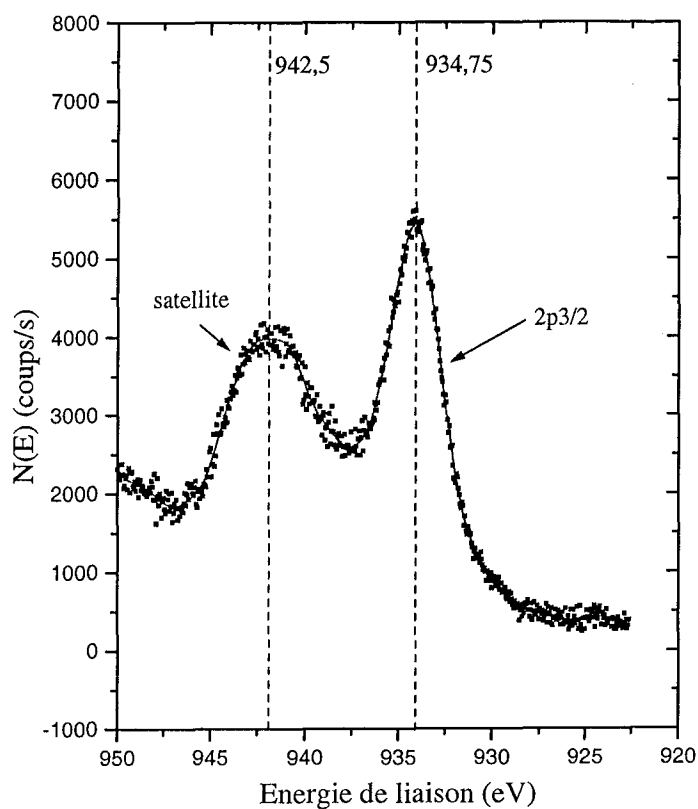


Figure 24 : Spectre ESCA du cuivre 2p pour CuSeO_3 .

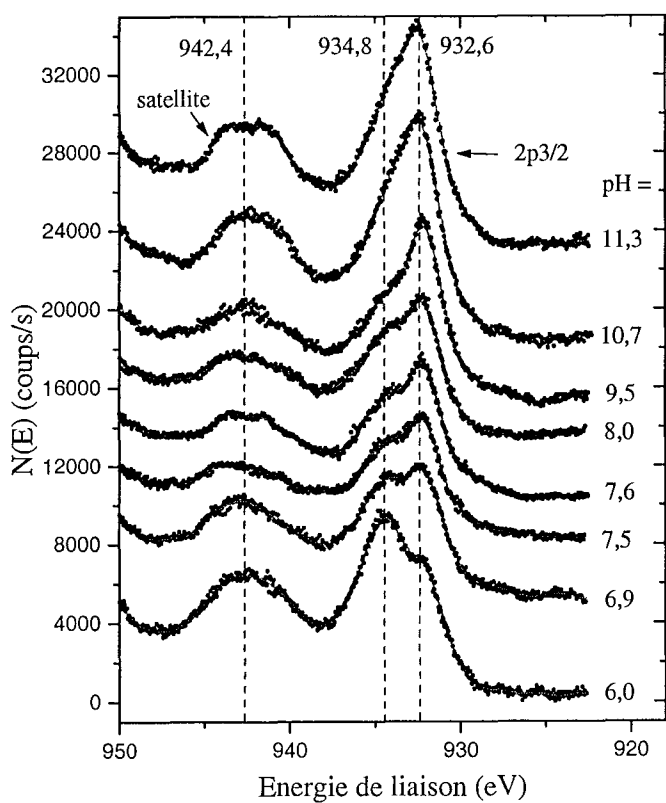


Figure 25 : Variation du signal du cuivre 2p / pH.
 $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $V_t = 25 \text{ mL}$.

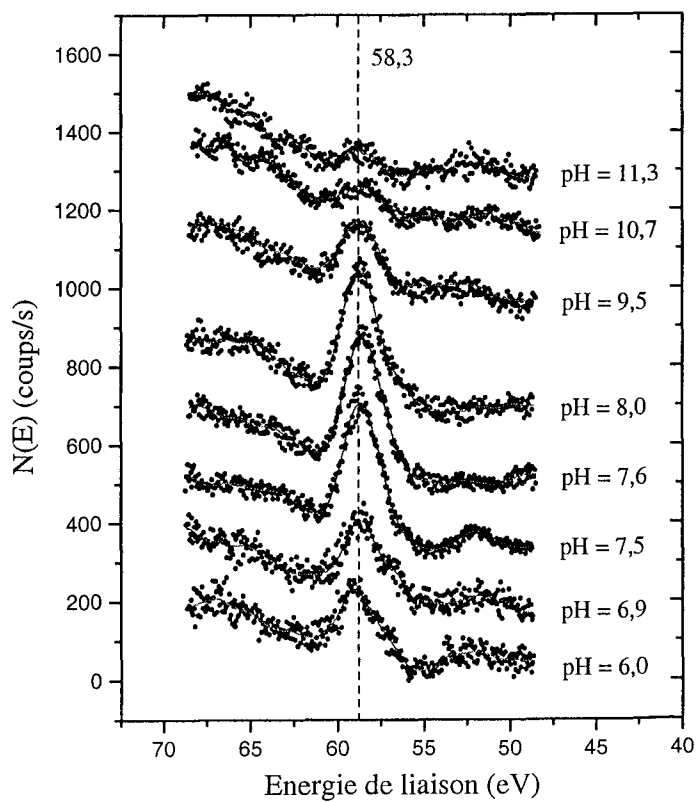


Figure 26 : Variation du signal du sélénium 3d / pH.

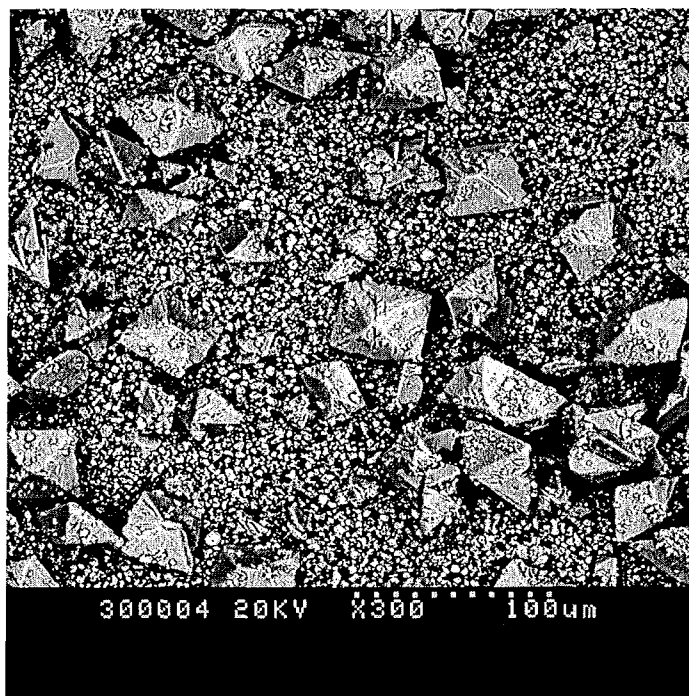
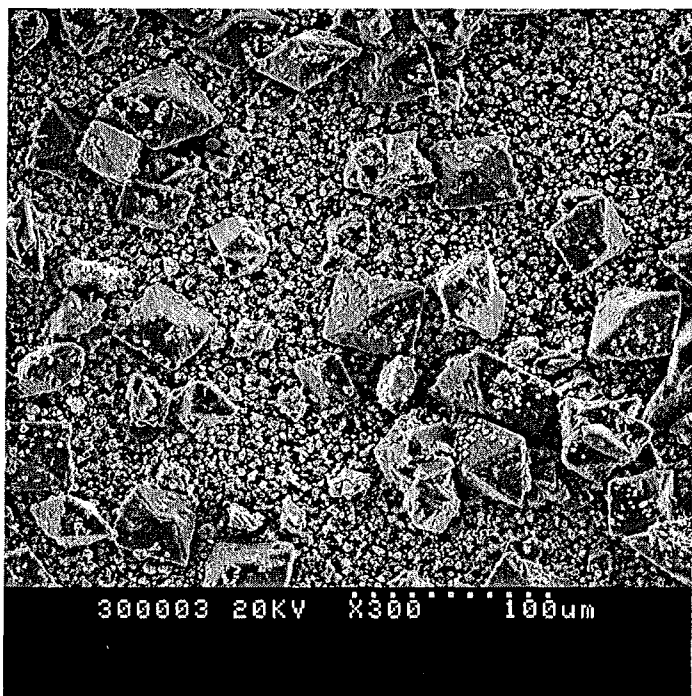


Figure 27 : Photos MEB d'un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ en électrons secondaires à gauche et en rétrodiffusés à droite. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH final = 5,8.

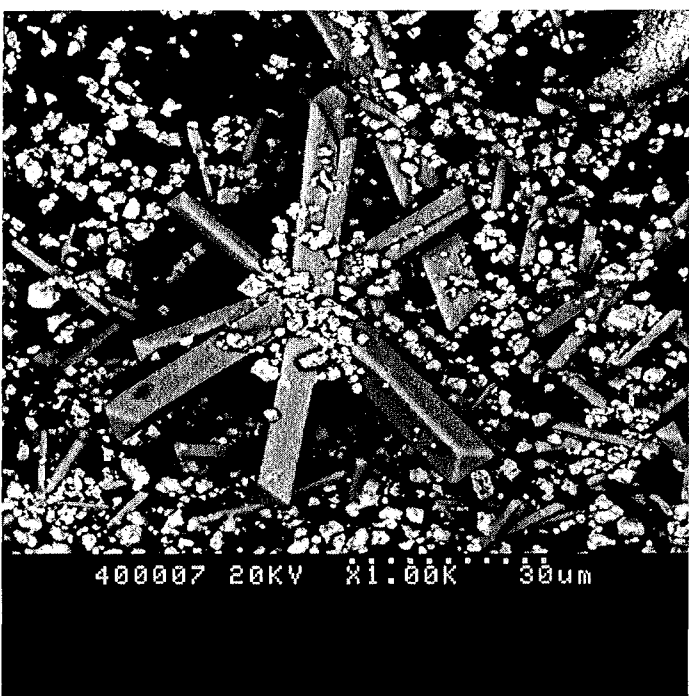
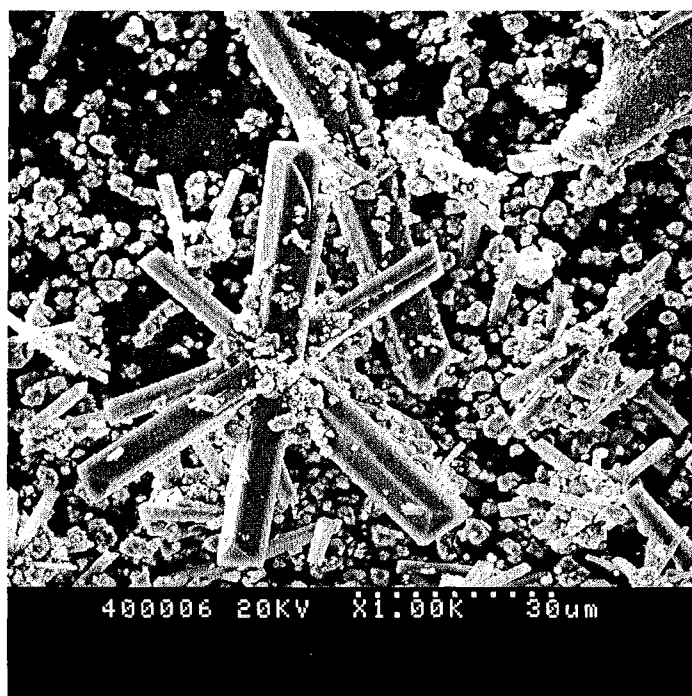


Figure 28 : Photos MEB d'un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ en électrons secondaires à gauche et en rétrodiffusés à droite. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH final = 8,5.

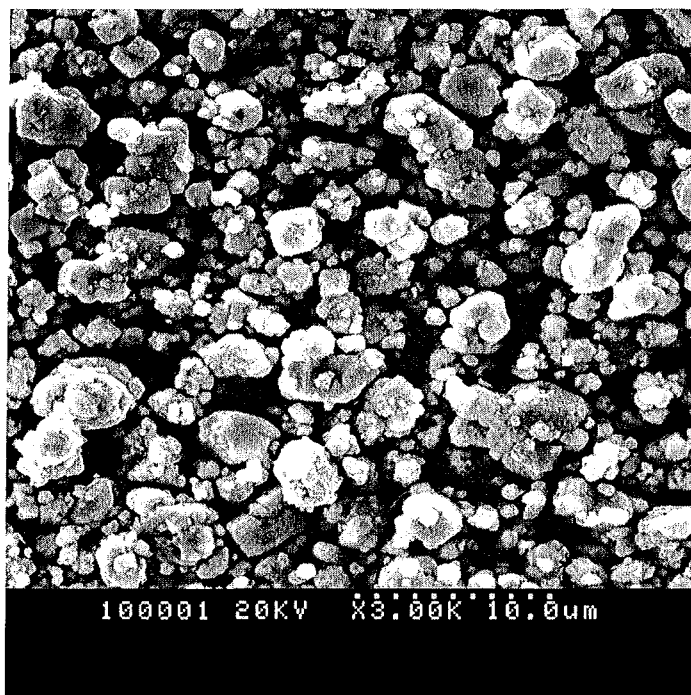


Figure 29 : Photo MEB d'un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ en électrons secondaires. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH final = 9,6.

Les Figures 27 et 28, comme pour la Figure 19, nous permettent de voir des cristaux de chalcocérite à côté de la poudre de cuprite. Ceci est vérifié par une analyse EDX. La forme de ces cristaux change suivant le pH mais la structure cristalline reste la même. On passe de cristaux monodisperses, bien définis et d'une morphologie bipyramidale à base carrée à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à des cristaux de tailles différentes, et sous forme d'aiguilles à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. A $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, une partie des ions sélénite précipite ce qui sera expliqué ultérieurement par le calcul (Figure 30).

Cette différence de morphologie suivant le pH permet d'expliquer la diminution du signal ESCA du sélénium 3d quand le pH diminue (Figure 26). Le signal du sélénium est directement relié à la surface qu'occupent les cristaux de chalcocérite dans l'échantillon. Ainsi, à volume égal en cristal de sélénium, les échantillons comportant des cristaux de grande surface donneront un signal ESCA du sélénium plus important.

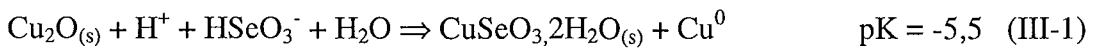
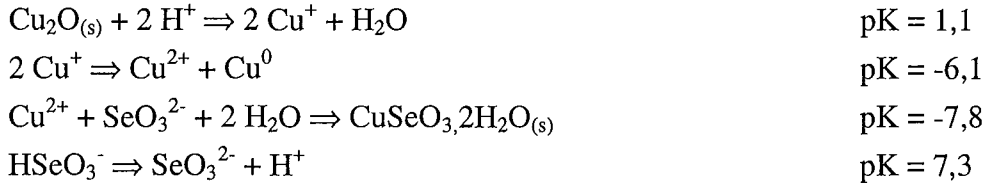
Ceci est démontré en annexe afin de justifier la diminution du signal vers les pH acide.

La présence de cuivre élémentaire n'a pu être mise en évidence par XPS ou par microscopie. Celui-ci s'est probablement oxydé en solution en Cu_2O ou en CuO , empêchant ainsi sa détection.

A. III. PRECIPITATION A pH ACIDE SOUS FORME CHALCOMENITE.

A. III. 1. Cinétique de précipitation à pH acide.

La réaction observée en milieu acide s'explique par un ensemble d'équilibres thermodynamiques [116] :



La cinétique de l'équilibre de précipitation dépend de la cinétique de dissolution de la cuprite, elle-même dépendante du pH. Une étude cinétique de la dissolution de la cuprite a été réalisée en suivant ce paramètre au cours du temps. Deux mélanges ont été préparés : l'un comprenant du Cu_2O en milieu acide perchlorique 10^{-1} M et l'autre ce même mélange auquel on a ajouté des ions sélénite. L'évolution de la concentration en protons consommés est représentée sur la Figure 30.

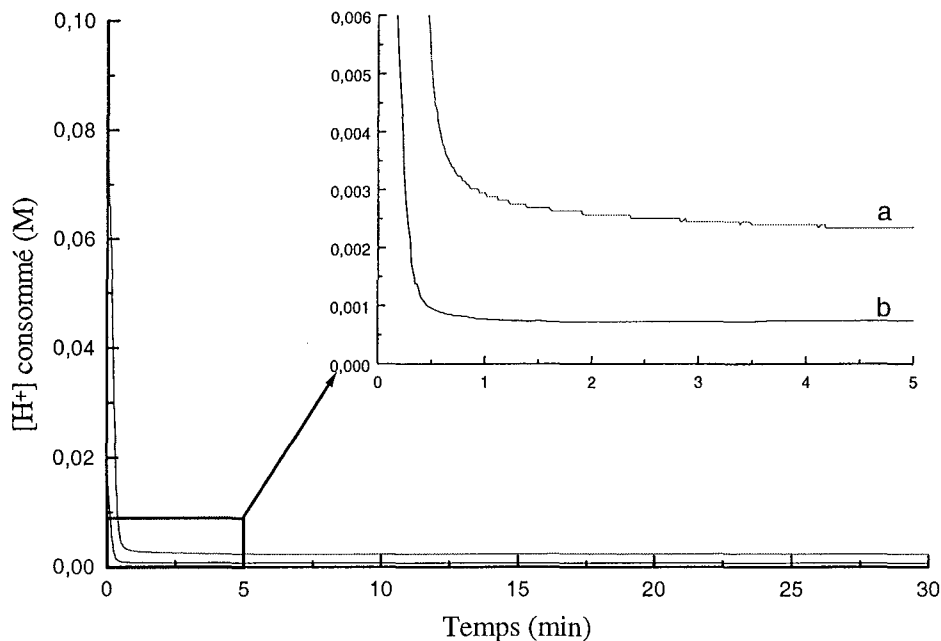


Figure 30 : Cinétique d'accumulation des ions sélénite sur Cu_2O à pH acide.

a : mélange $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$,

b : mélange $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$.

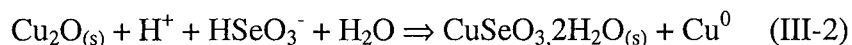
Les courbes obtenues respectivement pour des mélanges $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+$ ^(a) et $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ^(b), décroissent très rapidement : ceci indique une dissolution rapide de la cuprite en présence de protons. La consommation de protons est plus rapide pour le mélange contenant les ions sélénite. Les concentrations en cuivre du mélange **a** sont mesurées à quatre temps et sont rassemblées dans le Tableau 11. Les analyses en cuivre montrent que la dissolution est très rapide et que la plus grosse partie du cuivre est libérée en moins de 10 minutes. Une analyse ICP AES du sélénium dans le mélange **b** montre qu'au bout de 2 heures 30 minutes tout le sélénium a disparu de la solution. La présence d'ions sélénite en solution semble accélérer la cinétique de dissolution de Cu_2O en consommant les ions Cu^{2+} libérés.

Tableau 11 : Concentrations en cuivre.

Temps (minutes)	[Cu] (M)
10	$4,2 \cdot 10^{-2}$
22	$4,2 \cdot 10^{-2}$
150	$4,6 \cdot 10^{-2}$
180	$4,7 \cdot 10^{-2}$

A. III. 2. Evaluation de la quantité de sélénite précipitée en fonction du pH.

En milieu acide la précipitation du sélénite a lieu selon :



Une étude de la fixation des ions sélénite sur la cuprite, en fonction du pH, a été réalisée en contrôlant un maximum de paramètres comme les concentrations en protons ajoutés ou en cuivre libéré, les quantités d'ions sélénite adsorbé à l'équilibre ainsi que le pH final (Tableau 12).

Tableau 12 : Calcul des concentrations en ions sélénite précipité et adsorbé.



pHt	H ⁺ (M)	pHf	Aire du pic ESCA %	Quantité disparue (mmol/L)	[Cuivre] (mmol/L)	Calcul	
						CuSeO ₃ (μmol)	Se ads (μmol)
4,0	10 ⁻⁴	10,2	0,5	1,56	3*10 ⁻³ (LD)	1,25	37,75
3,5	3*10 ⁻⁴	10,1	0,6	1,65	3*10 ⁻³ (LD)	3,75	37,5
3,0	10 ⁻³	9,4	1,7	0,96	4*10 ⁻³ (LD)	12,5	11,57
2,5	3*10 ⁻³	8,8	2,6	1,69	7*10 ⁻³ (LD)	37,5	4,87
2,0	10 ⁻²	6,3	1,3	4,98	0,778	125,0	0
1,8	1,5*10 ⁻²	6,1	1,8	5,00	2,91	125,0	0
1,7	2*10 ⁻²	5,7	2,0	5,00	8,99	125,0	0
1,4	4*10 ⁻²	5,6	-	5,00	15,02	125,0	0

pHt est le pH initial théorique qu'imposent les protons ajoutés. pHf est le pH final au bout de 400 heures de réaction. La différence entre ces deux pH montre que tous les protons ont été consommés macroscopiquement. LD correspond à la limite de détection. La précision des quantités mesurées par ICP-AES en ions sélénite et en cuivre est de 2 %.

En supposant que la totalité des protons ajoutés dans le milieu a servi à libérer Cu²⁺ et que la totalité des ions Cu²⁺ précipite avec les ions sélénite pour former de la chalcocite (log K = 5,5), la quantité d'ions sélénite sous forme chalcocite peut alors être calculée. En effet, la concentration en sélénite précipité est égale à la concentration en cuivre libéré ([Cu²⁺] = [H⁺]/2) limitée par la concentration initiale en sélénite ([SeO₃²⁻] = 5*10⁻³ M). Ces concentrations théoriques en chalcocite sont placées dans la colonne intitulée CuSeO₃.

La différence entre la concentration en ions sélénite accumulé et la concentration théorique en ions sélénite précipité nous permet de déduire la concentration en sélénite sorbé (Figure 31).

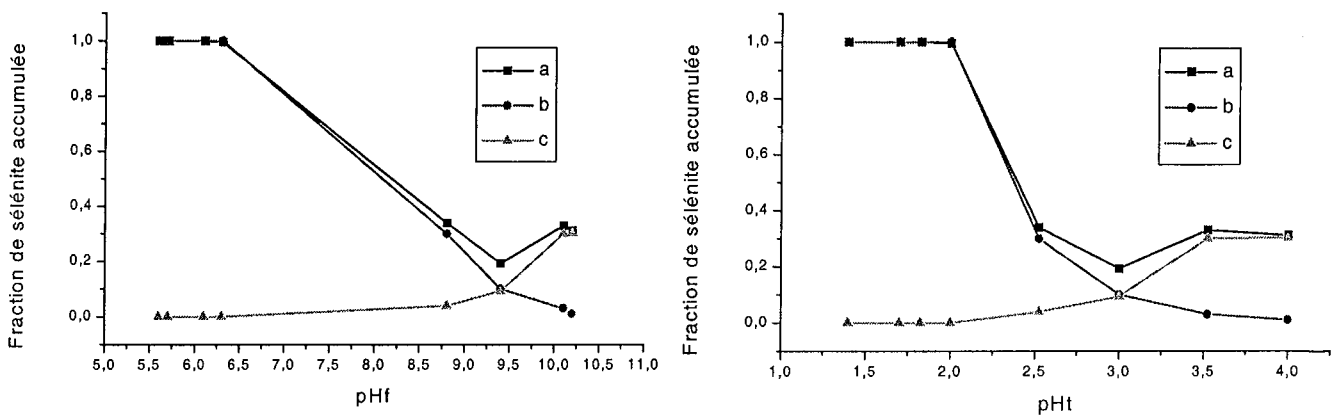


Figure 31 : Corrélation entre résultats expérimentaux et théoriques du mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{H}^+$. a correspond à la quantité d'ions sélénite accumulé sur la poudre de Cu_2O (disparition de la solution). b représente la concentration calculée en ions sélénite sous forme chalcomérite. c est la concentration calculée d'ions sélénite adsorbé. pHt est le pH initial théorique qu'imposent les protons ajoutés. pHf est le pH final au bout de 400 heures de réaction.

Tableau 13 : Evolution du pH.

pHt	1,4	1,7	1,8	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
pHf	5,6	5,7	6,1	6,3	8,8	9,4	10,1	10,2

A la différence de concentration en ions sélénite près ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ au lieu de $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), on s'aperçoit que le calcul justifie les résultats expérimentaux (notamment les photos MEB). La photo de la Figure 28, avec une concentration initiale en protons de $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, correspond à un $\text{pHt} = 3,15$ ou à $\text{pHf} = 8,5$. A ce pH, l'adsorption et la précipitation se produisent.

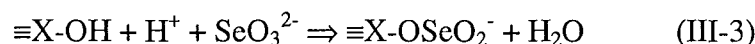
En conclusion, deux mécanismes de fixation se produisent :

- un à pH acide, donnant lieu à une précipitation de l'ion sélénite sous forme chalcomérite.
- un à pH basique, où l'on observe un autre phénomène de sorption de l'ion sélénite sur Cu_2O .

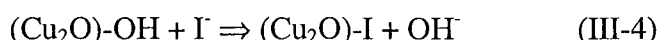
A. IV. MECANISMES DE FIXATION A pH BASIQUE.

Cette partie concerne l'accumulation des ions sélénite sur la cuprite dans un domaine de pH correspondant à la stabilité thermodynamique de ce minéral.

L'adsorption de l'ion sélénite sur différents minéraux est connue de la littérature (goethite, alumine...). La goethite est probablement le minéral qui a été le plus étudié vis à vis de l'adsorption des oxyanions du sélénium. De nombreux auteurs ont mis en évidence l'adsorption des ions sélénite sur celle-ci conduisant à la formation d'un complexe de sphère interne (équilibre III-3) [120] :



D'autre part, Cu_2O est connu pour adsorber les ions iodure, à pH basique, selon un processus d'échange d'ions hydroxyle de surface par les ions iodure (équilibre III-4) [110,126]:



En accord avec ces résultats, on peut proposer l'hypothèse d'une adsorption des ions sélénite sur la cuprite. Dans ce cas de figure, le processus d'accumulation devrait être directement relié à la quantité accumulée d'ions sélénite sur le Cu_2O en suspension : plus il y a de Cu_2O , plus il y a de sites potentiels d'adsorption et plus la quantité d'ions sélénite adsorbée devrait être importante (pour des concentrations en solution quasi-constantes). La quantité d'ions sélénite accumulée sur Cu_2O a été mesurée en fonction de la concentration en adsorbant (10 à 80 g/L) pour un temps de réaction de 450 heures correspondant à une situation d'équilibre dans nos conditions expérimentales (Figure 32).

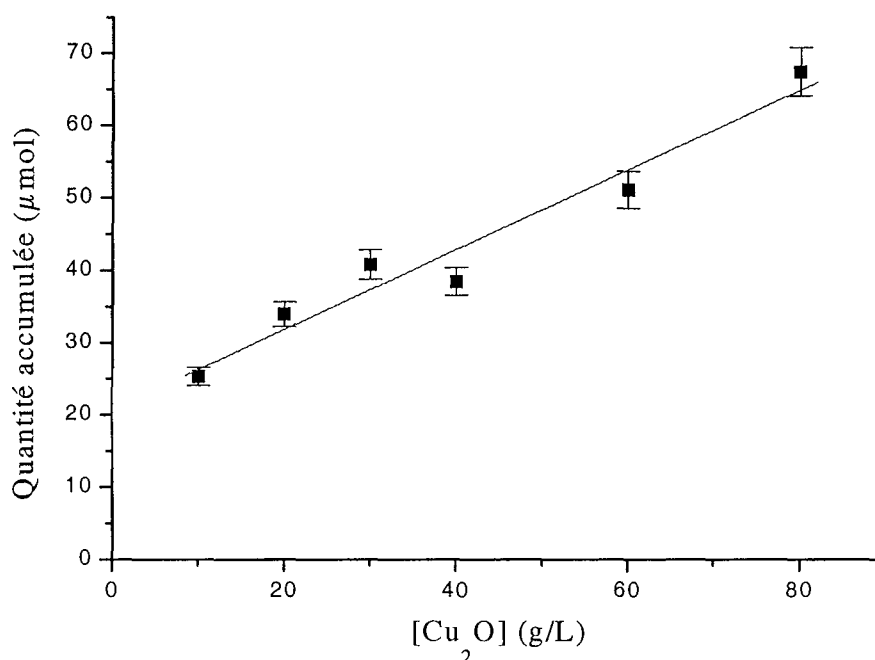


Figure 32 : Evolution de la quantité d'ions sélénite accumulée en fonction de la teneur en Cu_2O . $[\text{Cu}_2\text{O}] = \text{variable} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 10,0$, $t = 450 \text{ heures}$.

On remarque certes une évolution linéaire de la fixation de l'ion sélénite en fonction de la concentration en Cu_2O (ce qui fait penser à de l'adsorption) mais cette courbe ne passe pas par l'origine. On en conclut qu'à côté de l'adsorption proprement dite, un autre mécanisme d'accumulation doit se produire.

Rappelons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est long (environ 15 jours), or l'adsorption est un phénomène rapide [133]. Nous nous proposons d'étudier les mécanismes d'accumulation sur deux échelles de temps de réaction : pour un temps court, seule l'adsorption devrait intervenir et pour un temps plus long, l'ensemble des mécanismes se produirait.

A. IV. 1. Adsorption.

La variation de la quantité d'ions sélénite fixée sur Cu_2O , en fonction de la concentration en Cu_2O , pour un temps de réaction très court (5 minutes) est représentée sur la Figure 33.

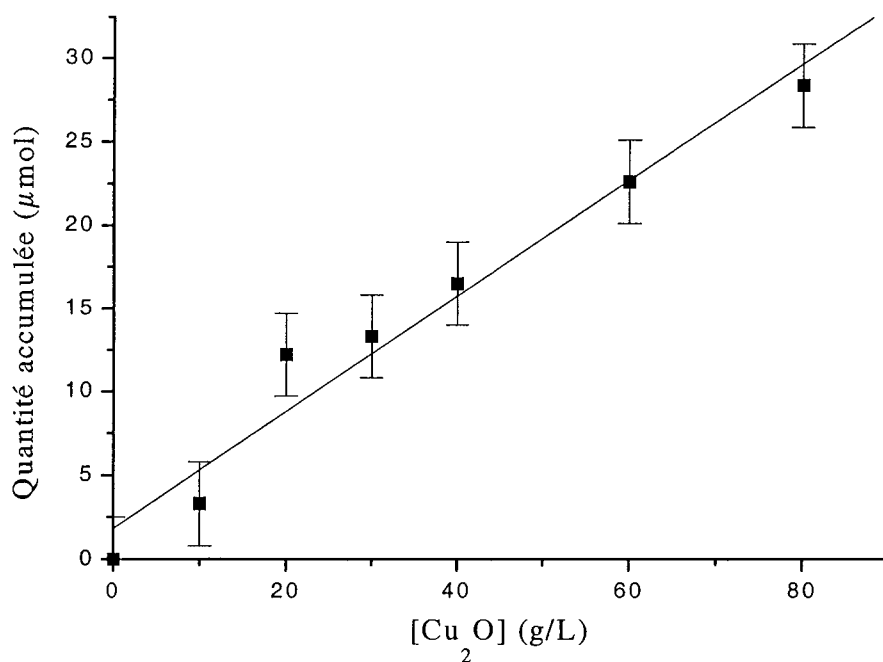


Figure 33 : Variation de la quantité d'ions sélénite accumulée en fonction de la teneur en Cu_2O . [Cu₂O] = variable + [SeO₃²⁻] = 4*10⁻³ M, pH = 10,0, t = 5 minutes.

Pour ce temps de réaction, la quantité d'ions sélénite accumulée sur Cu₂O est directement proportionnelle à la teneur en Cu₂O, et ce pour des concentrations d'ions sélénite en solution assez proches les unes des autres (variant de 3 à 4*10⁻³ M).

Afin d'estimer la quantité maximale d'ions sélénite que l'on puisse fixer sur la poudre de Cu₂O par adsorption, des mesures d'aires spécifiques ont été réalisées (Tableau 14).

Tableau 14 : Aires spécifiques de Cu₂O.

Mesures	Masse (g)	Aire spécifique (m ² /g)
1	4,14	1,56
2	14,88	1,06
3	14,88	1,05
4	14,87	1,07

La moyenne des aires spécifiques est de 1,2 m²/g avec un écart type de 0,3 m²/g. L'erreur faite sur les mesures d'aire spécifique vient probablement de l'hétérogénéité du solide.

En supposant que les ions sélénite recouvrent toute la surface du Cu₂O, la quantité de sélénite nécessaire pour atteindre une monocouche sur la poudre de Cu₂O peut être estimée comme suit.

Pour [Cu₂O] = 30 g/L (soit 0,75 g dans 25 mL), la surface totale est de 1,2 * 0,75 = 0,9 m² dans 25 mL.

La surface de l'ion sélénite projeté sur un plan (disque) vaut : $\Pi \cdot r^2 = \Pi \cdot (0,239 \cdot 10^{-9})^2 = 1,79 \cdot 10^{-19}$ m². (rayon ionique de l'ion sélénite = 0,239 nm [134], rayon ionique de l'ion séléniate = 0,256 nm [135])

Le nombre de molécules sur la surface est de : $m = 0,9 / 1,79 \cdot 10^{-19} = 5,02 \cdot 10^{18}$.

Soit un nombre de mole d'ions sélénite sur la surface de $n = m / 6,02 \cdot 10^{23} = 0,833 \cdot 10^{-5}$ dans 25 mL soit un nombre de mole de $8,3 \cdot 10^{-6}$ (soit $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/g). Un calcul similaire conduit à un nombre de mole d'ions séléniate de $7,5 \cdot 10^{-6}$ (soit 10^{-5} mol/g).

D'après ce petit calcul approximatif, on s'aperçoit qu'une monocouche théorique d'ions sélénite correspond à $8,3 \cdot 10^{-6}$ mol (pour [Cu₂O] = 30 g/L). Si on se reporte à la Figure 34, pour une concentration de 30 g/L en Cu₂O, la quantité disparue est d'environ 10^{-5} mol ce qui semble correspondre à une monocouche aux erreurs expérimentales près.

La Figure 34 montre la variation de la constante de partage (Kd) en fonction de la concentration en Cu₂O. Cette constante est le rapport de la quantité d'ions sélénite accumulée sur le solide (en mol par gramme de solide) par la quantité restante en solution à l'équilibre

(en mol/L) [136]. Dans le cas d'une adsorption, la constante de partage est indépendante de la teneur en Cu_2O [133,137] tant que le taux de recouvrement reste faible.

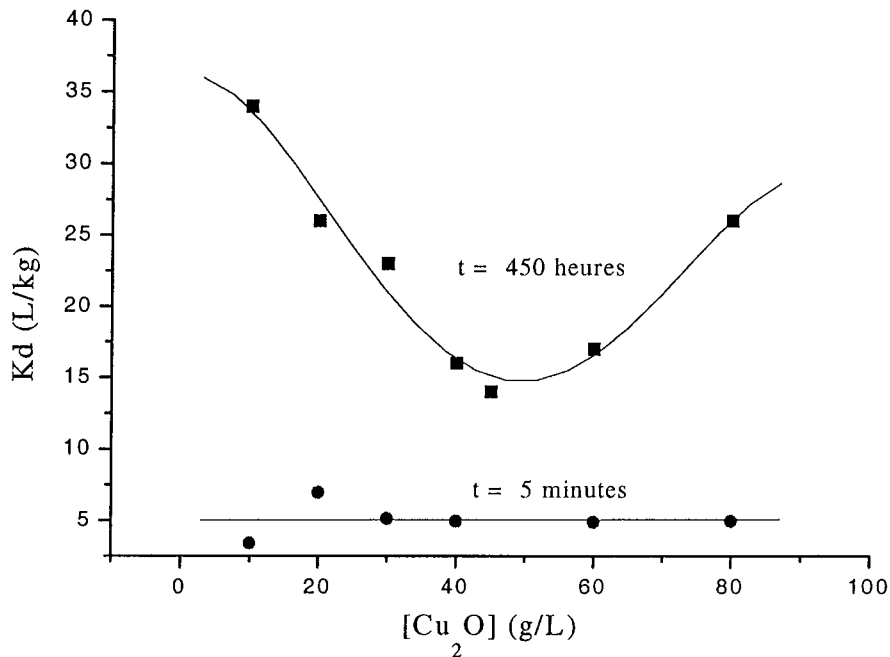


Figure 34 : Variation du Kd en fonction de la concentration de Cu_2O . pour $t = 5$ minutes et 450 heures. $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M.

La valeur de Kd est pratiquement constante quelle que soit la concentration de Cu_2O pour $t = 5$ minutes. Pour comparaison, la constante de partage de l'adsorption des ions iodure sur Cu_2O [126] est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Constantes de partage des ions iodure et sélénite sur Cu_2O .

pH	$[\text{X}^n]$ (M)	$[\text{Cu}_2\text{O}]$ (g/L)	Temps de réaction	Kd (L/kg)	log Kd
10,0	$[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$	30	450 heures	22,9	1,36
10,0	$[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$	30	5 minutes	5,1	0,71
9,5	$[\text{I}^-] = 10^{-4}$	60	48 heures	~ 5	0,70

Pour un temps de réaction de 5 minutes, les quantités accumulées en ions sélénite sur le solide, l'invariabilité de Kd avec la concentration en Cu_2O et la similitude entre les Kd de l'ion sélénite et de l'ion iodure permettent de conclure que le mécanisme d'adsorption se produit majoritairement. Par analogie avec d'autres surfaces d'oxydes métalliques

[70,115,133], on peut suspecter la formation d'un complexe de sphère interne, ce qu'il faudrait confirmer par des études à force ionique variable :



Etant donné que le processus adsorption consomme des protons, il est possible de connaître la quantité que l'on peut accumuler sur la poudre de Cu_2O par adsorption par simple mesure du pH (Figure 35) en fonction de la quantité d'ions sélénite ajoutée dans le milieu.

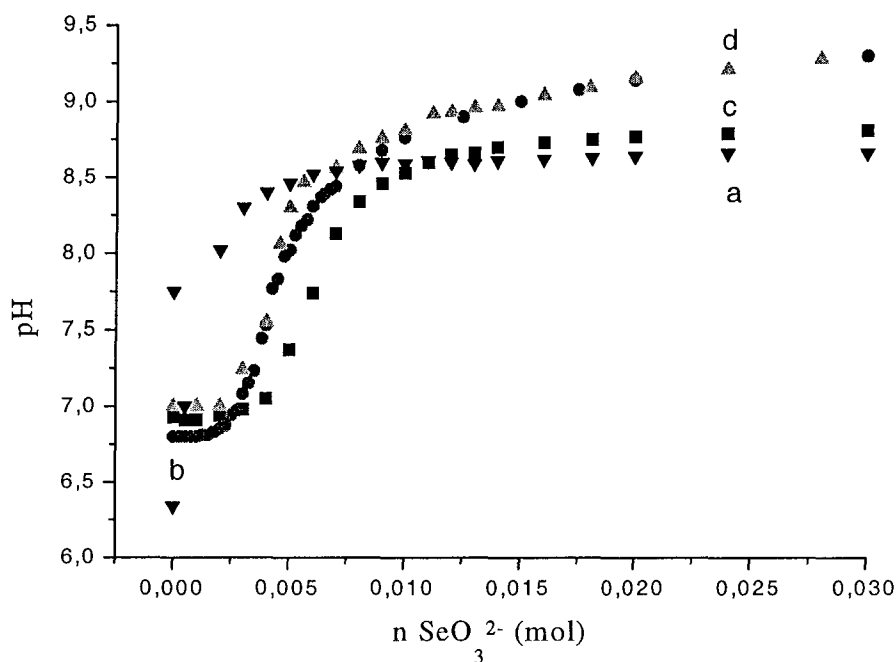


Figure 35 : Titrage par les ions sélénite.

a : eau + $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-2}$ M, b : $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30$ g/L + $[\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M,
c : $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30$ g/L + $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-2}$ M, d : $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30$ g/L + $[\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M.

Au point équivalent, la concentration en sélénium en solution est d'environ 10^{-5} M alors que la concentration initiale ajoutée est de $2,32 \cdot 10^{-4}$ M : 95 % du sélénium ajouté initialement s'est accumulé sur la surface correspondant à $5,8 \cdot 10^{-6}$ mol (soit $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/g).

La Figure 34 montrait que la constante de partage pour $t = 450$ heures était bien plus grande que pour un temps de 5 minutes et que celle-ci était variable en fonction de la teneur en Cu_2O : en plus de l'adsorption, un autre mécanisme se produit.

A. IV. 2. Précipitation de surface.

La Figure 36 est une superposition des Figures 32 et 33 précédemment obtenues pour deux temps de réaction différents (respectivement $t = 450$ heures et $t = 5$ minutes).

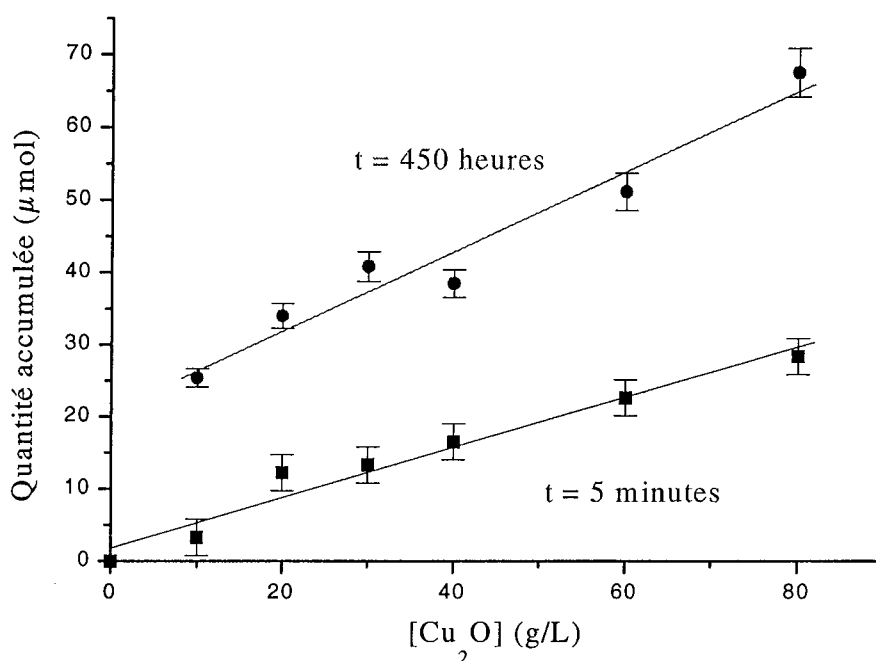


Figure 36 : Influence du temps de réaction sur la fixation du sélénium (IV) sur Cu_2O .
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = \text{variable} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 10,0$.

La courbe à $t = 450$ heures (Figure 36) montre que le processus de fixation est une somme du phénomène d'adsorption et d'un autre mécanisme qui implique apparemment toujours la même quantité accumulée ($20 \mu\text{mol}$). Précédemment, nous avons remarqué que la cinétique globale d'accumulation d'ions sélénite était lente et nous observions une oxydation de la surface de Cu_2O par l'oxygène résiduel présent dans les tubes. Cette oxydation était d'autant plus intense que le temps de réaction augmentait ou que le pH du milieu devenait basique.

L'oxydation de la surface de Cu_2O à pH basique, en accord avec la thermodynamique, a été observée par spectroscopie de photoélectrons (ESCA).

Deux échantillons ont été préparés :

- l'un contenant du Cu_2O en solution aqueuse dégazée à l'azote et placé hermétiquement dans un tube à centrifuger (échantillon d),
- l'autre contenant du Cu_2O dans les mêmes conditions auquel un ajout de NaOH ($[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ dans un volume total de 25 mL) a été effectué (échantillon e).

Au bout de 4 jours, les suspensions sont filtrées, séchées et analysées par XPS afin de visualiser l'oxydation de surface de la cuprite (Figure 37). Les produits d'oxydation de la cuprite susceptibles (CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$) de se former ont également été analysés (échantillon b et c Figure 37) et les énergies de liaison de ces composés ont été comparés à celles trouvées dans la littérature (Tableau 16).

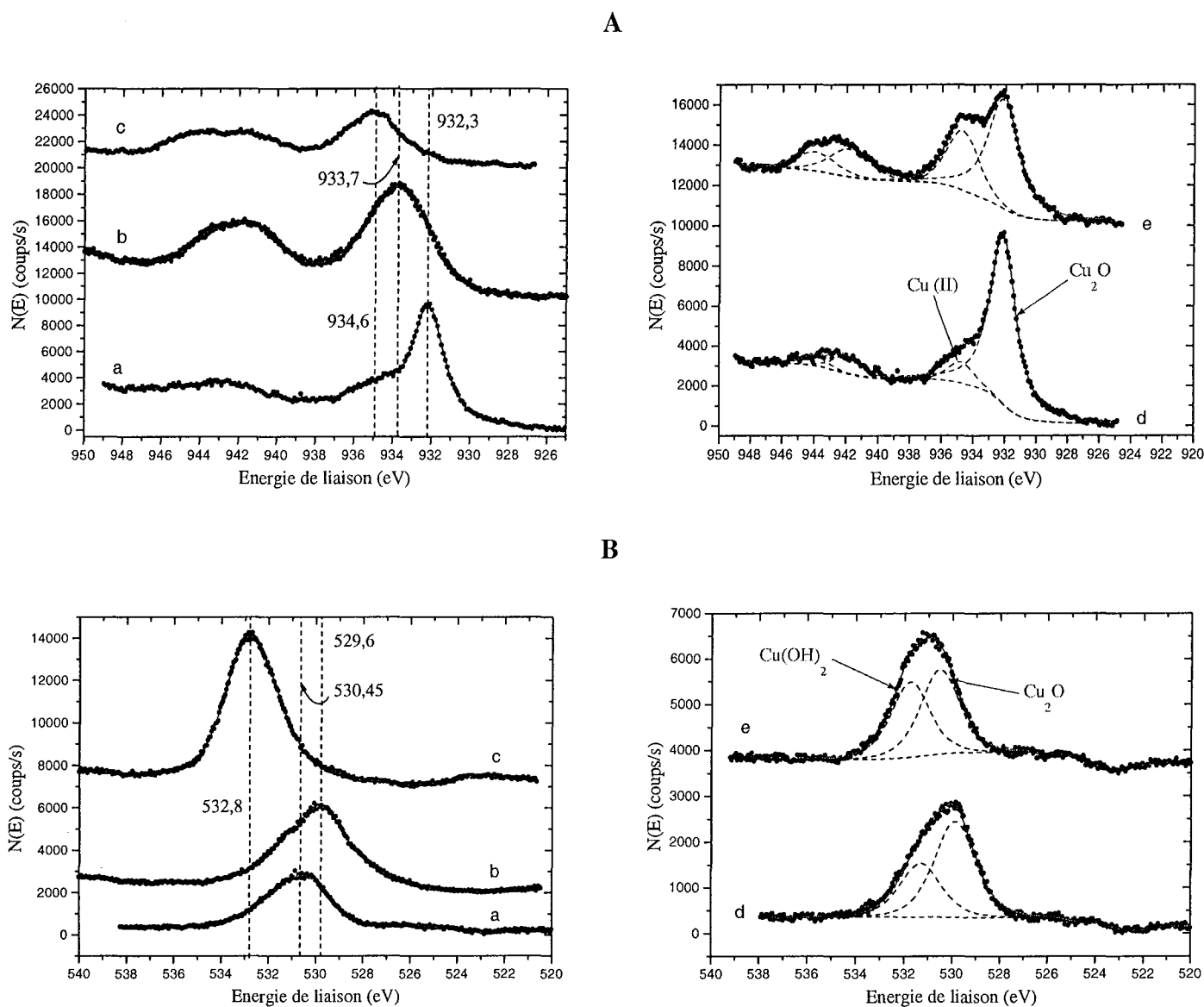


Figure 37 : Spectre ESCA du (A) cuivre $2p_{3/2}$, (B) de l'oxygène $1s$ de (a) Cu_2O , (b) CuO , (c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (d) Cu_2O en solution aqueuse après 5 jours et (e) Cu_2O en solution aqueuse après 5 jours et en présence d' OH^- .

Tableau 17 : Energies de liaison des composés à base de cuivre .

Composé	Energie de liaison $\text{Cu}2p_{3/2}$ (eV)	satellite	Energie de liaison Cu Auger (eV)	Energie de liaison O1s (eV)
Cu	932,6 ^a	non	567,8 ^a	-
Cu_2O	932,3 932,5 ^a ,932,8 ^b ,932,5 ^c	non	569,1 570,4 ^a ,570,1 ^b ,569,7 ^c	530,4 530,1 ^a ,530,5 ^b ,530,3 ^c
CuO	933,7 933,8 ^a ,933,5 ^b ,933,75 ^c	oui	568,6 568,6 ^a ,568,9 ^b ,568,6 ^c	529,6 529,6 ^a ,529,7 ^b ,529,4 ^c
CuSeO_3	934,6		570,1	531,1
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	934,6	oui	571,15	532,8

a = [79], b = [78], c = [80]

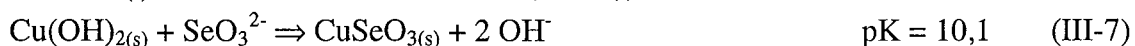
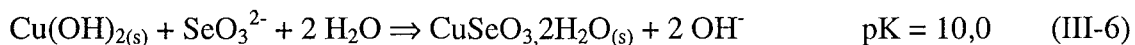
Le pic satellite du cuivre $2p_{3/2}$ de 941 à 945 eV (échantillons b et c, partie A, Figure 37) est caractéristique de l'oxydation de Cu_2O (en CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$). $\text{Cu}(\text{OH})_2$ présente un pic principal du cuivre $2p_{3/2}$ à 934,6 eV (échantillon c, partie A, Figure 37). Les spectres ESCA du cuivre 2p des échantillons d et e présentent un pic satellite du cuivre $2p_{3/2}$ de 941 à 945 eV et une contribution à 934,6 eV dans le pic principal du cuivre $2p_{3/2}$: ceci nous permet de conclure de la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans ces échantillons. Le pic satellite et la contribution à 934,6 eV dans le pic principal est d'ailleurs plus importante pour l'échantillon correspondant à la cuprite en milieu basique (échantillon e) comparé à l'échantillon correspondant à la cuprite sans ajout de base (échantillon d).

Les spectres ESCA de l'oxygène 1s confirment ce résultat. L'énergie de liaison de CuO est de 529,6 eV (échantillon b partie B) alors que celle de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est de 532,8 eV (échantillon c partie B). La décomposition des spectres ESCA de l'oxygène 1s des échantillons d et e fait apparaître deux pics correspondant à Cu_2O et à $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ces spectres montrent également que la contribution de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est plus importante dans l'échantillon e (correspondant à la cuprite en présence d'hydroxydes) que dans l'échantillon d (correspondant à la cuprite sans hydroxyde). Le composé s'oxyde plus facilement en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu basique.

Piippo et coll. [138] avaient déjà observé l'oxydation de la cuprite en milieu basique par électrochimie.

Les analyses XPS avaient également montré que le sélénium sorbé sur le minéral était sous forme sélénite (voir page 68, Figure 26). Ce résultat exclut donc la thèse d'une réaction d'oxydo-réduction entre l'ion sélénite et la cuprite envisagée au départ.

Après avoir mis en évidence l'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nous étions en droit de nous demander si une réaction de l'ion sélénite (SeO_3^{2-}) sur $\text{Cu}(\text{OH})_2$ était possible, mais la thermodynamique nous démontra l'inverse :



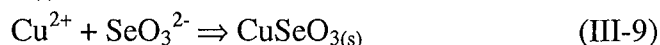
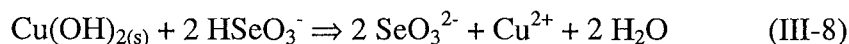
Une série de tests chimiques a été réalisée afin de vérifier cette réaction (Tableau 17) et de définir si possible les conditions de réaction de cet hydroxyde de cuivre (II) avec une espèce du sélénium (IV).

Tableau 17 : Tests chimiques.

Réactif	[réactif] _{initiale}	pHi	pHf	[Se] _{équilibre} (mol/L)	[Cuivre] _{équilibre} (mol/L)
Cu(NO ₃) ₂ + NaOH + SeO ₃ ²⁻	5*10 ⁻³ M 10 ⁻² M 5*10 ⁻³ M	10,5	9,3	5,0*10 ⁻³	1,3*10 ⁻⁵
Cu(NO ₃) ₂ + NaOH + HSeO ₃ ⁻	10 ⁻² M 2*10 ⁻² M 2*10 ⁻² M	-	9,3	1,5*10 ⁻²	4,0*10 ⁻⁶
CuSeO ₃ + eau	40 g/L	6,1	6,1	1,6*10 ⁻⁵	2,8 10 ⁻⁴
CuSeO ₃ + NaOH	40 g/L 10 ⁻² M	12	8,9	3,8*10 ⁻³	2,0*10 ⁻⁶

L'ion Cu²⁺ réagit préférentiellement avec OH⁻ plutôt qu'avec SeO₃²⁻. Un mélange 'Cu(NO₃)₂ + NaOH + SeO₃²⁻' donne lieu à la formation de Cu(OH)_{2(s)} et les ions SeO₃⁻ formés restent en solution. La variation de pH et la très faible concentration en cuivre prouvent la formation de Cu(OH)_{2(s)}. Ceci démontre d'une part que la réaction entre Cu(OH)_{2(s)} et SeO₃⁻ est impossible, en accord avec la thermodynamique, mais aussi que l'ion sélénite ne s'adsorbe pas sur le solide Cu(OH)_{2(s)}.

Par contre HSeO₃⁻, la forme monoprotinée de l'ion sélénite, peut réagir avec Cu(OH)_{2(s)} par réaction acide/base suivie de la formation un sélénite cuivrique (CuSeO_{3,2H₂O(s)} ou CuSeO_{3(s)}) comme l'indiquent les résultats du Tableau 17 et les analyses XPS. Ceci nous conduit aux expressions suivantes :



Un mélange 'Cu(NO₃)₂ + NaOH + HSeO₃⁻' est réalisé afin de confirmer l'équilibre de précipitation à pH basique. La concentration finale en sélénium montre que l'équivalent de 5*10⁻³ M de sélénium en solution a précipité.

Afin de voir si le sélénite cuivrique est stable en solution, un mélange sélénite cuivrique / eau, laissé en agitation pendant 400 heures sous azote, a été réalisé. Au bout de ces 400 heures, les concentrations en sélénium et en cuivre ainsi que les pH initiaux et finals ont été mesurés. La concentration en sélénium correspond à la limite de dosage de l'ICP-AES. Une petite quantité de cuivre est libérée en solution et le pH reste constant. Le sélénite cuivrique est stable dans l'eau.

'CuSeO₃ + NaOH' est un mélange sélénite cuivrique / soude laissé en agitation pendant 400 heures sous azote. La variation de pH entre le pH initial et le pH final montre que la totalité des OH⁻ de départ a été consommée. Il n'y a pas de cuivre en solution, par contre, 3,8*10⁻³ M de sélénium a été libéré. Ceci prouve que le sélénite cuivrique a été dissous et que le cuivre a précipité avec les hydroxydes pour former Cu(OH)_{2(s)}.

Ces tests chimiques nous permettent de prouver que la réaction entre Cu(OH)_{2(s)} et HSeO₃⁻ est possible et que le produit formé, à savoir un sélénite cuivrique, est stable jusqu'à une certaine concentration en ions hydroxyde.

Il nous reste à prouver l'existence possible de HSeO₃⁻ dans le milieu, ce qui revient à montrer que SeO₃²⁻ peut réagir dans une réaction acide/base avec la cuprite. On sait que les groupements hydroxyle de surface des oxydes métalliques sont acides et peuvent réagir avec les bases (Figure 38 : cas de la soude)

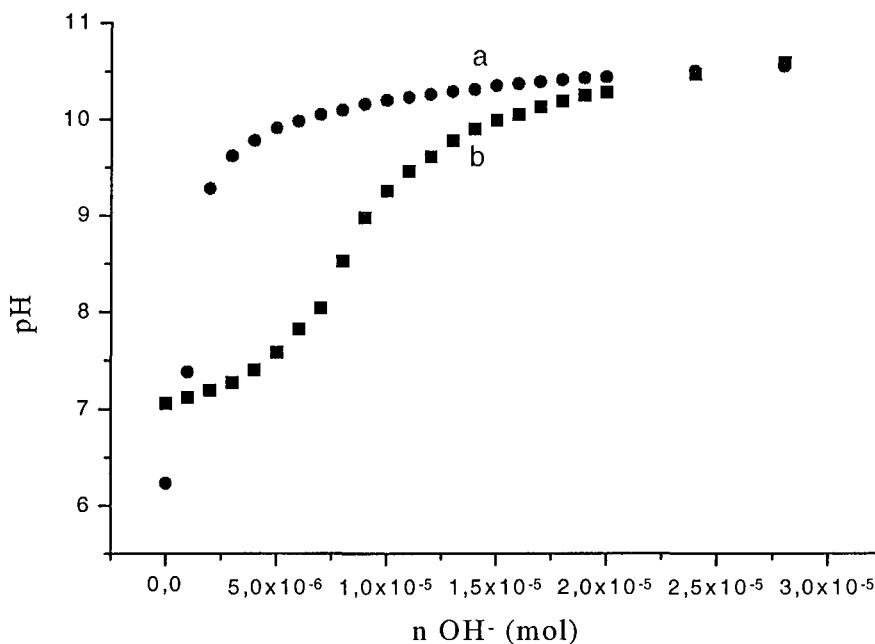
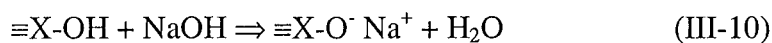


Figure 38 : Titrage par la soude.
a : eau + [OH⁻] = 2*10⁻³ M, b : [Cu₂O] = 30 g/L + [OH⁻] = 2*10⁻³ M

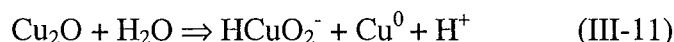
Les résultats de la Figure 38 nous prouvent qu'un réactif basique peut être consommé en solution pour ioniser les sites de surface de Cu₂O selon :



'≡X-OH' représente les sites de surface.

Dans le cas des hydroxydes, le nombre de mole à l'équivalence vaut $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ($1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$), proche de celui calculé à partir des aires spécifiques ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ soit $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$).

Afin de confirmer la présence de HSeO_3^- dans le milieu, on peut noter que l'oxydation de Cu_2O en $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ libère des protons car à pH basique, il peut y avoir formation de HCuO_2^- (Figure 39) selon l'équilibre suivant :



Les protons libérés peuvent former HSeO_3^- . Il est intéressant de noter que dans la plupart des expériences réalisées, le pH final est toujours voisin de 10,0 (Figure 38). Or, à ce pH, 1% du sélénite total reste sous forme HSeO_3^- (pKa du couple $\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_3^{2-}$ de 8,0) et peut réagir avec le produit d'oxydation de la cuprite pour former de la chalcocénite.

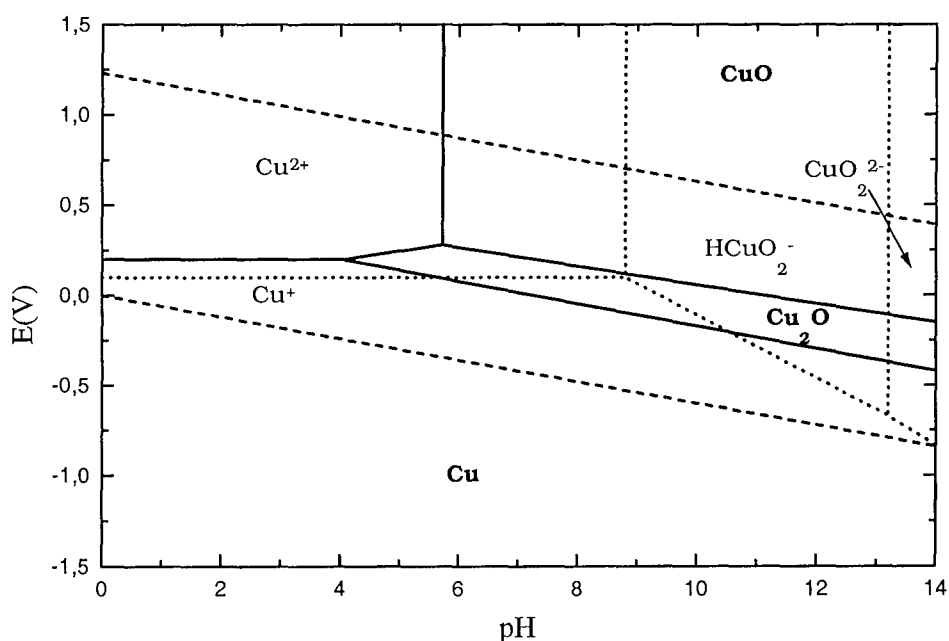


Figure 39 : Diagramme potentiel-pH du cuivre [112,139].
Concentration en espèces dissoutes de 10^{-4} M .

La microscopie électronique à balayage (MEB) ne permet pas de voir cette précipitation de surface, nous nous sommes alors tournés vers des techniques d'analyse plus sensibles comme la microscopie électronique à transmission (MET). Seulement, la granulométrie de la poudre étudiée doit être inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ or la poudre de Cu_2O activé utilisée habituellement possède une granulométrie de $3,88 \mu\text{m}$ ($d_{20} = 2,55 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 5,12 \mu\text{m}$). Une synthèse de Cu_2O [140] décrite en annexe nous a permis de descendre à une

granulométrie égale à $0,56 \mu\text{m}$ ($d_{20} = 0,375 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 1,0 \mu\text{m}$) tout à fait acceptable pour la microscopie électronique à transmission.

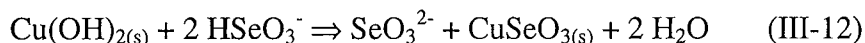
La précipitation de surface peut alors être mise en évidence par MET. Les Figures 40, 41 et 42 sont au même grossissement.

La Figure 40 représente Cu_2O seul en solution. Ces octogones illustrent la structure cristalline du Cu_2O , à savoir la maille cubique (diamètre moyen des grains = $0,2 \mu\text{m}$). La Figure 41 est issue d'un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ pendant un temps de réaction de 5 minutes. La couronne lumineuse autour des grains de Cu_2O correspond à un effet de bord. L'adsorption n'est pas visible du fait de la trop faible épaisseur de cette couche. Par contre, pour un mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ avec un temps de réaction plus long ($t = 450$ heures), une photographie MET (figure 42) avec des analyses EDX (courbes a et b) montre la présence d'une pellicule d'ions sélénite d'une épaisseur de 2 à 4 nm sur les grains de Cu_2O . Ce film correspond à un empilement de 4 à 8 couches d'ions sélénite successives et contient 7,5 % de sélénium. L'épaisseur de la couche et la quantité d'ions sélénite accumulée sur les grains sont trop importantes pour qu'il ne s'agisse que d'un seul phénomène d'adsorption, ce qui confirme la thèse des deux mécanismes à pH basique.

Afin de préciser la nature du précipité mis en évidence par MET, une série d'analyses XPS a été réalisée. Les spectres ESCA de deux échantillons à pH basique d'une isotherme obtenue précédemment (Figure 21 page 65, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ont été repris et comparés aux spectres de composés pouvant se former dans ces conditions à savoir $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Figure 43). Les parties A, B et C correspondent aux spectres XPS du cuivre 2p, de l'oxygène 1s et du cuivre Auger respectivement. Les spectres XPS des échantillons d et e présentent un pic satellite du cuivre $2p_{3/2}$ à 942 eV et une contribution dans le pic principal à 934,6 eV. Ceci nous permet de conclure à la présence de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et/ou $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) dans le mélange contenant Cu_2O .

La nette différence de position du pic de l'oxygène des échantillons a, b et c ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et Cu_2O) permet de connaître la nature du composé à base de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et/ou $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$). La décomposition du signal de l'oxygène 1s permet de conclure que les échantillons d et e contiennent essentiellement du sélénite cuivrique et de la cuprite. L'épaulement des spectres du cuivre Auger des échantillons d et e à 570,1 eV confirme la présence de sélénite cuivrique et l'absence de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ dans ces échantillons.

La nature du précipité de sélénite cuivrique n'a pu être précisée davantage ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ou $\text{CuSeO}_{3(s)}$?), seulement aucun cristal de chalcomérite n'a été observé à pH basique. Une petite réserve peut être émise au sujet du sélénite à la surface du Cu_2O mais tout porte à croire à la formation d'un sélénite cuivrique. L'équilibre sera donc écrit comme suit par la suite en tenant compte de cette remarque :



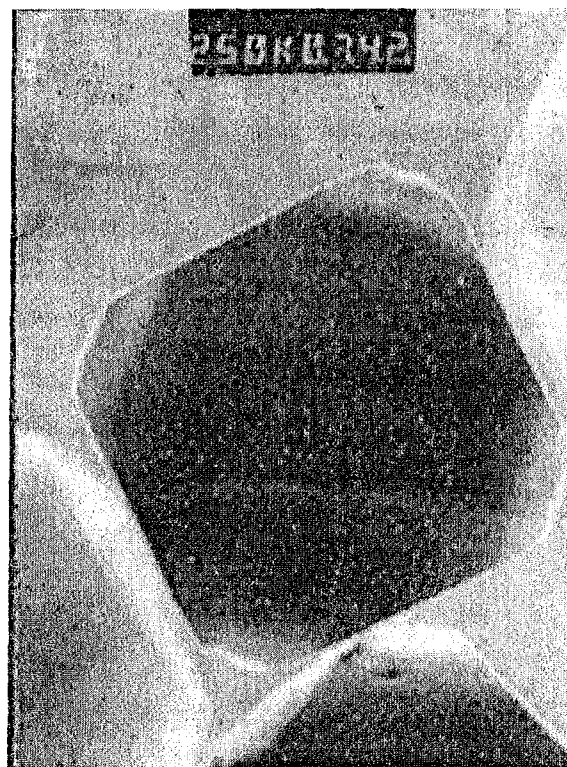
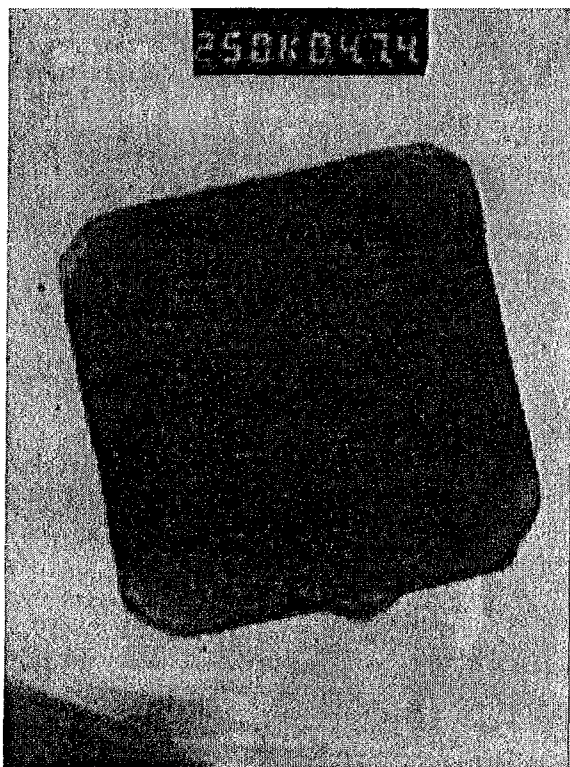


Figure 40 : Photographie MET d'un grain de Cu_2O . Figure 41 : Photographie MET d'un grain de Cu_2O dans un mélange $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, temps de réaction de 5 minutes, $\text{pH} = 10,2$.

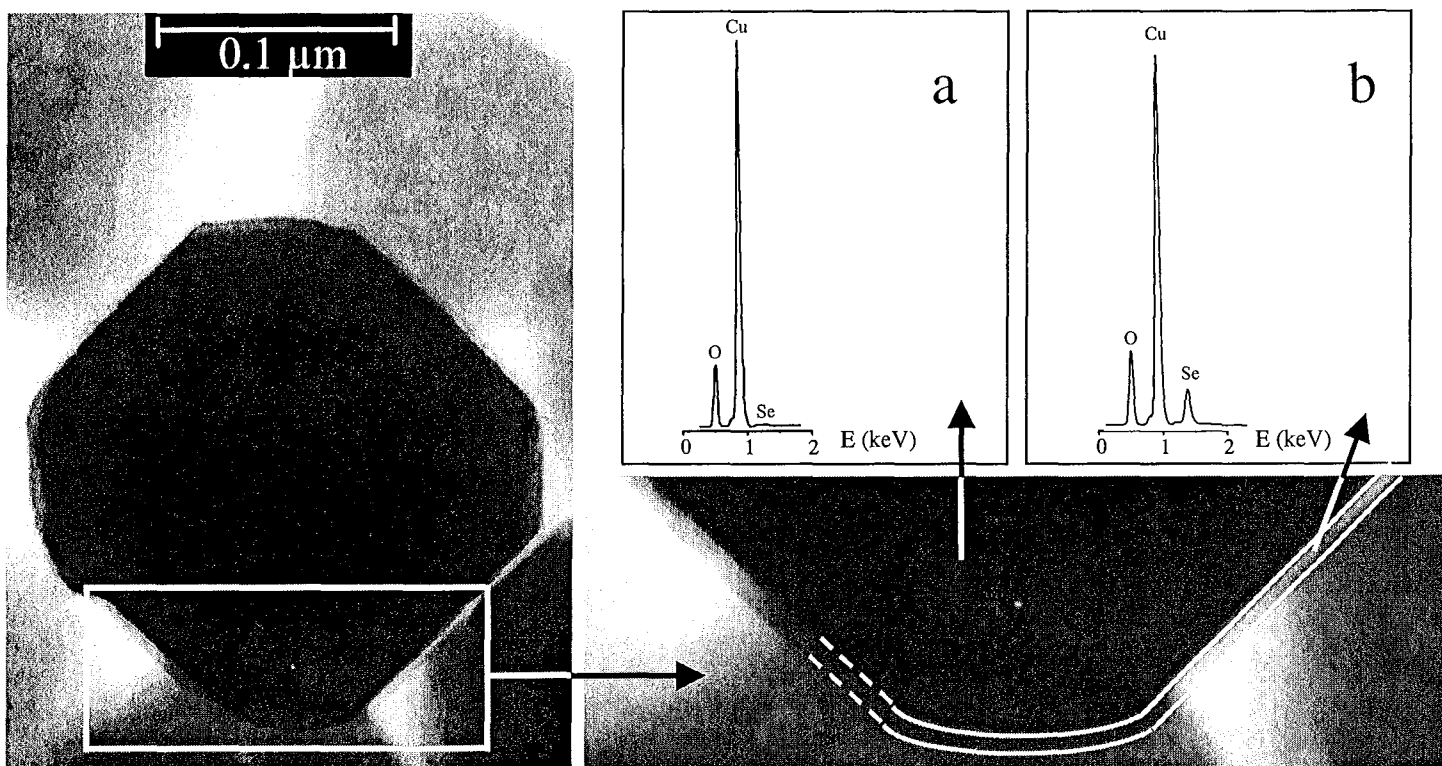
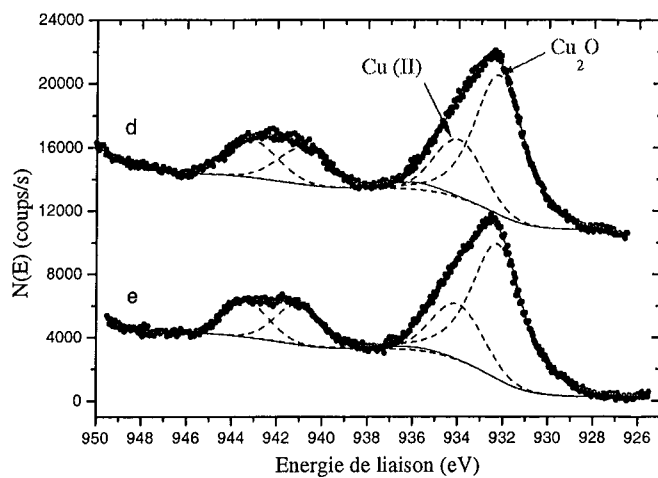
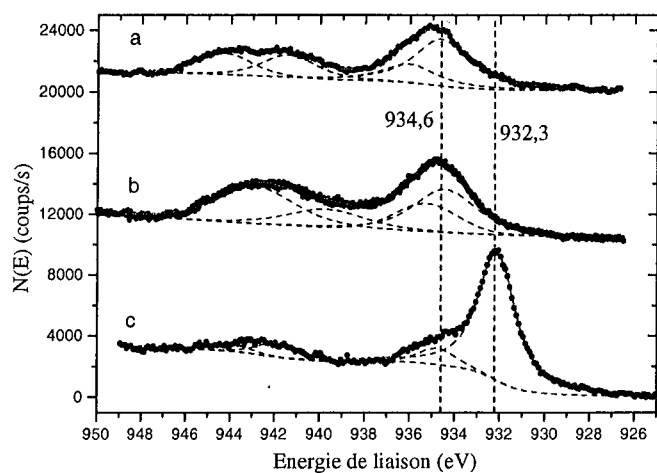
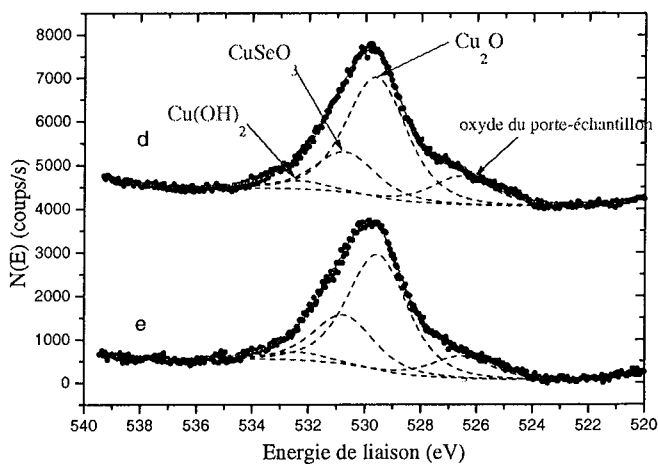
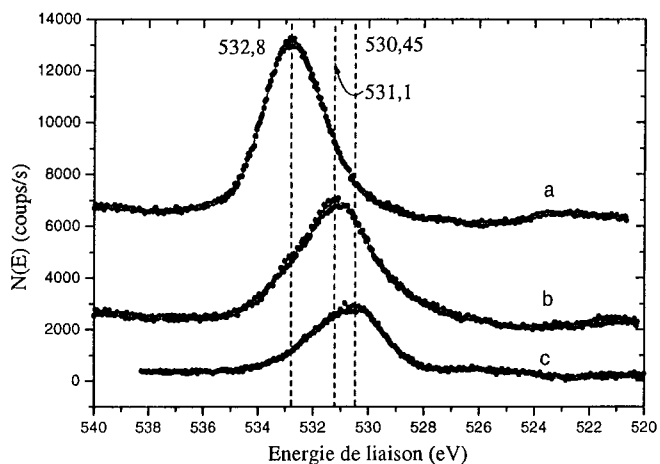


Figure 42 : Photographie MET et spectres EDX d'un grain de Cu_2O dans un mélange $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, temps de réaction de 450 heures, $\text{pH} = 10,2$.

A



B



C

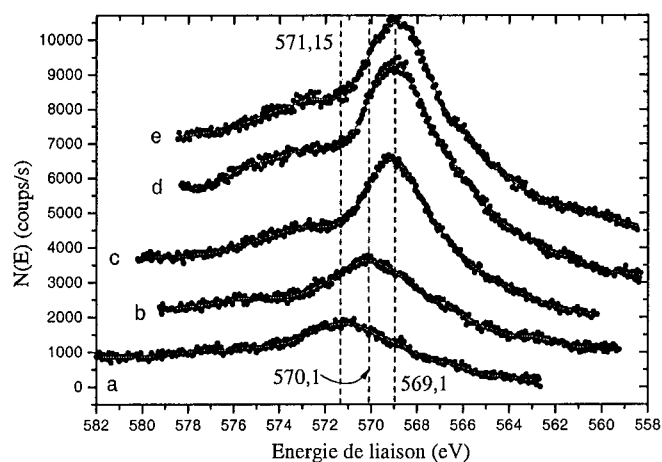


Figure 43 : Spectre ESCA du (A) cuivre 2p_{3/2}, (B) de l'oxygène 1s et (C) du cuivre Auger pour (a) Cu(OH)₂, (b) CuSeO₃, (c) Cu₂O, (d) un mélange Cu₂O + SeO₃²⁻ à pH = 10,7 et (e) un mélange Cu₂O + SeO₃²⁻ à pH = 11,3.

A. V. INFLUENCE D'IONS COMPÉTITEURS (Cl⁻) SUR L'ACCUMULATION DE SeO₃²⁻ EN FONCTION DES MÉCANISMES.

En milieu géologique profond, les ions chlorure sont abondants (jusque [Cl⁻] = 5*10⁻² M) [84]. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence éventuelle de ces ions sur le processus d'accumulation des ions sélénite sur la cuprite. L'influence des ions chlorure a été envisagée en milieu acide et en milieu basique. En milieu basique, deux temps de réaction ont été considérés afin de différencier l'influence des chlorures sur l'adsorption et la précipitation de surface.

Dans un premier temps, afin de s'affranchir des effets de matrice potentiels sur la détermination des ions sélénite, nous avons construit deux droites d'étalonnage sans chlorure et avec une concentration en ions chlorure de 0,5 M (Figure 44).

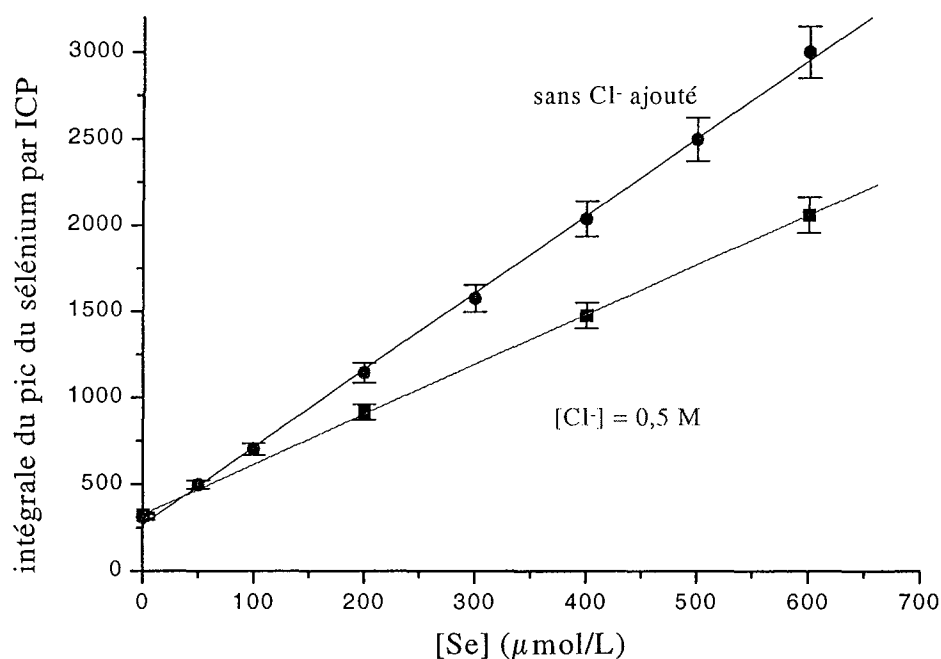


Figure 44 : Droites d'étalonnage en ions sélénite par ICP-AES à diverses concentrations en ions chlorure.

S'apercevant d'un écart relativement important dans la réponse du sélénium en fonction de la concentration en ions chlorure, nous avons jugé nécessaire de tracer une droite d'étalonnage pour chaque concentration en ions chlorure ([Cl⁻] = 10⁻², 10⁻¹ et 0,5 M).

A. V. 1. Influence des ions chlorure à pH acide.

Des mélanges de Cu_2O à 30 g/L, d'ions sélénite à $2 \cdot 10^{-3}$ M et d'ions chlorure à différentes concentrations (0, 10^{-2} , 10^{-1} et 0,5 M) ont été réalisés. Des courbes d'étalonnage ont été tracées pour chaque concentration en ions chlorure afin de quantifier le sélénium disparu de la solution. La Figure 45 représente la quantité d'ions sélénite accumulée en fonction de la concentration en ions chlorure ajoutée dans le milieu. On remarque un effet de compétition $\text{Cl}^- / \text{SeO}_3^{2-}$ par la décroissance de la courbe dans ces conditions et à ce pH. Néanmoins, cet effet est assez faible puisque un excès de 250 ions chlorure pour un ion sélénite (pour $[\text{Cl}^-] = 0,5$ M) ne résulte qu'en une diminution de 8 % de la quantité accumulée.

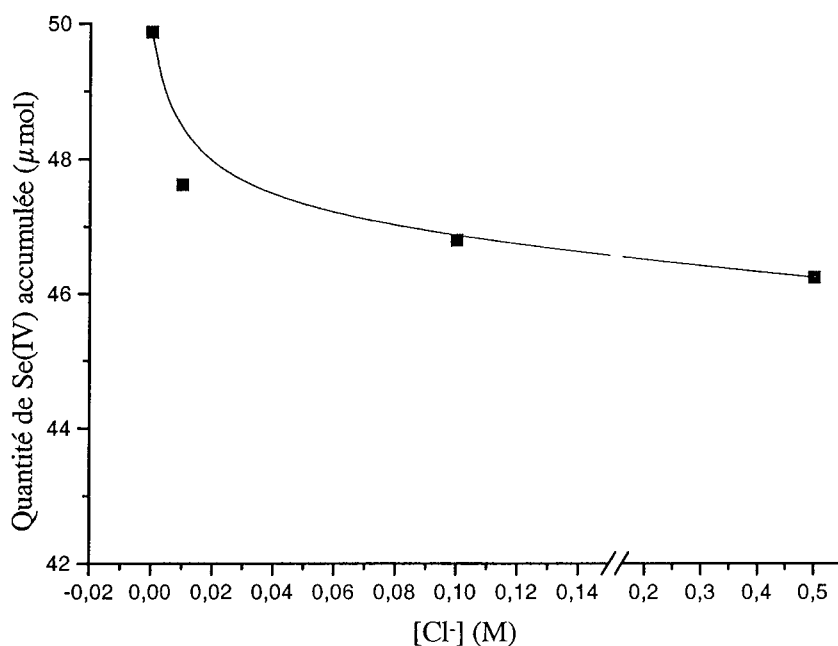


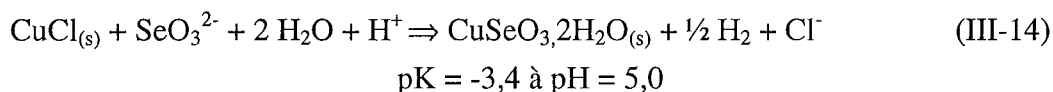
Figure 45 : Influence des ions chlorure à pH acide. $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30$ g/L + $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M + $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ M + $[\text{Cl}^-] = 0, 10^{-2}, 10^{-1}$ et 0,5 M, pH = 4,5.

En milieu acide, Cu_2O se dissout et donne des ions Cu^+ . Ce cuivre (I) formé peut soit se dismuter, soit précipiter avec les ions chlorure [116] :



Dans le cas de la dismutation, et en présence de sélénium (IV), il y a précipitation de sélénite de cuivre (II).

La thermodynamique nous permet de prévoir l'influence théorique des ions chlorure sur l'accumulation des ions sélénite sur la cuprite dans le cas le plus défavorable, c'est à dire, celui qui permet la formation de CuCl . L'effet d'interférence est alors caractérisé par la réaction entre CuCl et SeO_3^{2-} :



On s'aperçoit que cette réaction est possible et ne dépend que des concentrations respectives en ions sélénite et en ions chlorure et du pH du milieu.

A. V. 2. Influence des ions chlorure en milieu basique.

L'influence des ions chlorure a aussi été envisagée à pH basique, pour différentes concentrations en Cu_2O et différents temps de réaction ($t = 5$ minutes et $t = 450$ heures). On a choisi de prendre ces deux temps de réaction afin d'évaluer les effets de compétition en fonction des deux mécanismes. Au niveau de l'adsorption, on s'attend à avoir une simple compétition des ions chlorure. Pour ce qui est de la réaction de surface entre HSeO_3^- et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, en principe, il ne devrait pas y avoir d'interférence.

La Figure 46 représente la quantité d'ions sélénite disparue de la solution en fonction de la concentration en Cu_2O et en fonction de la concentration en chlorure pour un temps de réaction de 5 minutes. On s'aperçoit que la quantité accumulée diminue en fonction de la concentration en ions chlorure, ce qui prouve l'effet de compétition des ions chlorure. Cet effet reste assez faible.

Pour un temps de réaction de 450 heures, l'évolution est différente (Figure 47). En théorie, les ions chlorure ne devraient avoir aucune influence au niveau de la réaction de surface entre HSeO_3^- et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$: on devrait retrouver la même diminution de la quantité accumulée en ions sélénite en fonction de la concentration en ions chlorure, pour chaque concentration en Cu_2O . On s'aperçoit ici que la diminution de la quantité accumulée est plus importante que dans le cas d'un phénomène d'adsorption seul. Les ions chlorure agissent donc non seulement sur l'adsorption mais aussi sur la réaction de surface, résultat assez étonnant. Ceci peut s'expliquer par leur interférence sur les deux mécanismes de fixation. Pour l'adsorption, cette influence était déjà visible par simple compétition au niveau des sites de surface. Pour la réaction de surface, les ions chlorure peuvent limiter la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ nécessaire au piégeage des ions sélénite.

La spectroscopie de photoélectrons peut nous aider à confirmer cette explication. La variation des spectres ESCA du cuivre 2p, du sélénium 3d et du chlore 2p en fonction de la concentration en chlorure nous donnent de précieux renseignements sur l'état de surface de Cu_2O . L'augmentation des pics satellites du cuivre $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ quand la concentration en ions chlorure diminue montre la limitation de l'oxydation du Cu_2O en présence d'ions chlorure (Figure 48). La décomposition du pic principal du cuivre $2p_{3/2}$ permet aussi de suivre l'oxydation de la cuprite. Les pics à 934,6 eV et à 932,3 eV sont attribués à $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et à Cu_2O respectivement. Le pic relatif à $\text{Cu}(\text{OH})_2$ diminue quand augmente la concentration en chlorure. En d'autres termes, les ions chlorure limitent la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Les Figures 49 et 50 prouvent que la quantité de sélénium (IV) accumulée sur la surface diminue quand augmente la concentration en ions chlorure.

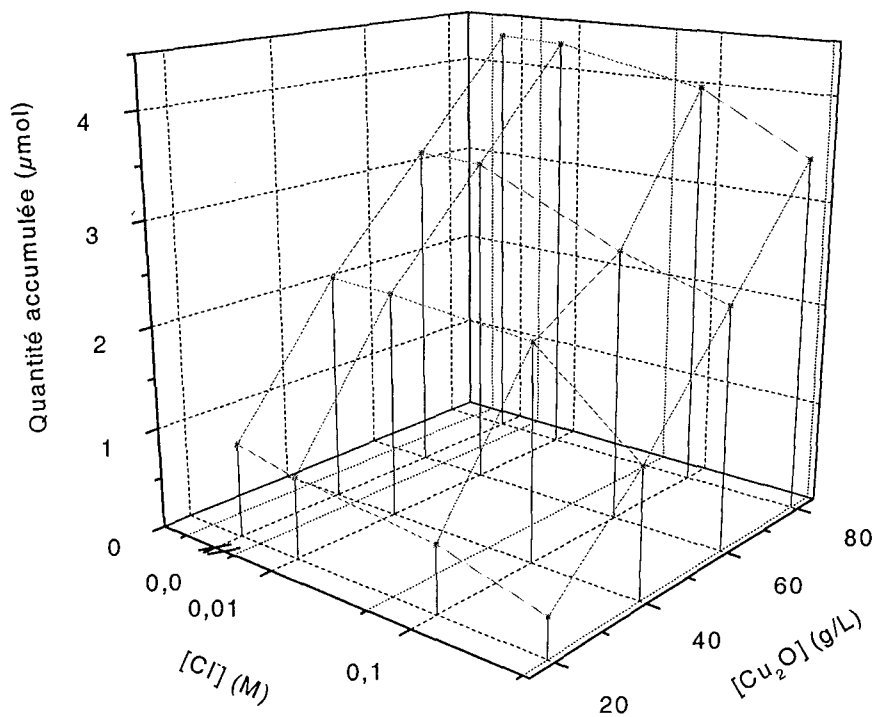


Figure 46 : Influence des ions chlorure à pH basique. $[Cu_2O] = 20, 40, 60$ et 80 g/L + $[SeO_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M + $[Cl^-] = 0, 10^{-2}, 10^{-1}$ et $0,5$ M. $t = 5$ minutes, $pH = 10,0$.

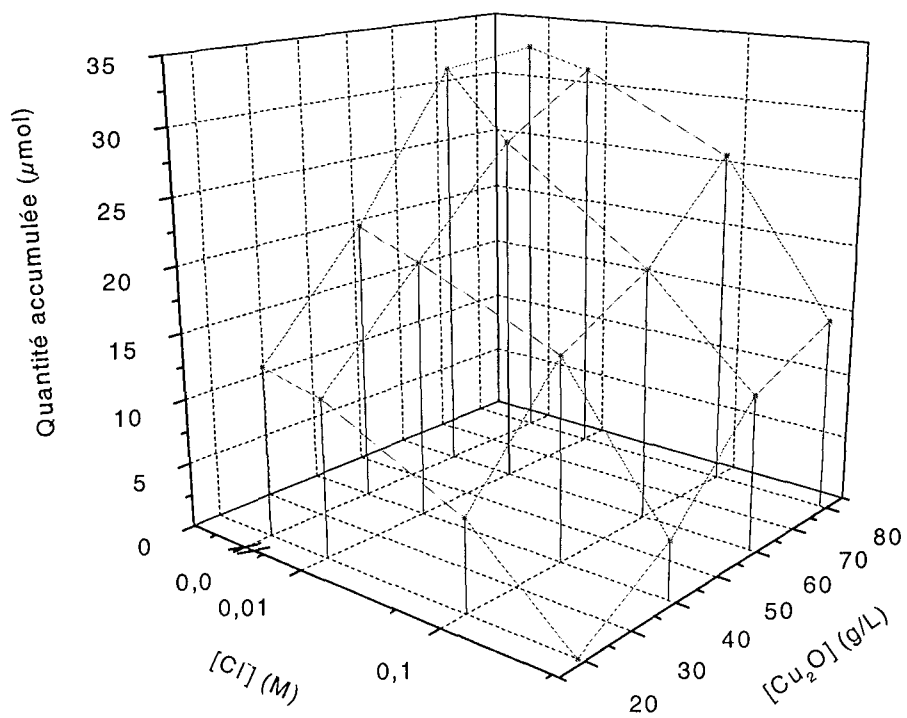


Figure 47 : Influence des ions chlorure à pH basique. $[Cu_2O] = 20, 40, 60$ et 80 g/L + $[SeO_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M + $[Cl^-] = 0, 10^{-2}, 10^{-1}$ et $0,5$ M. $t = 450$ heures, $pH = 10,0$.

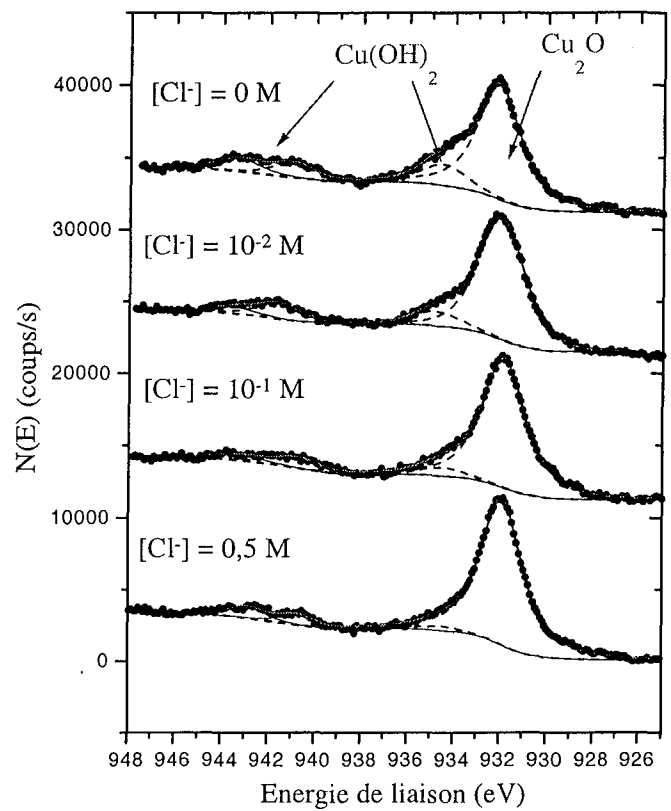
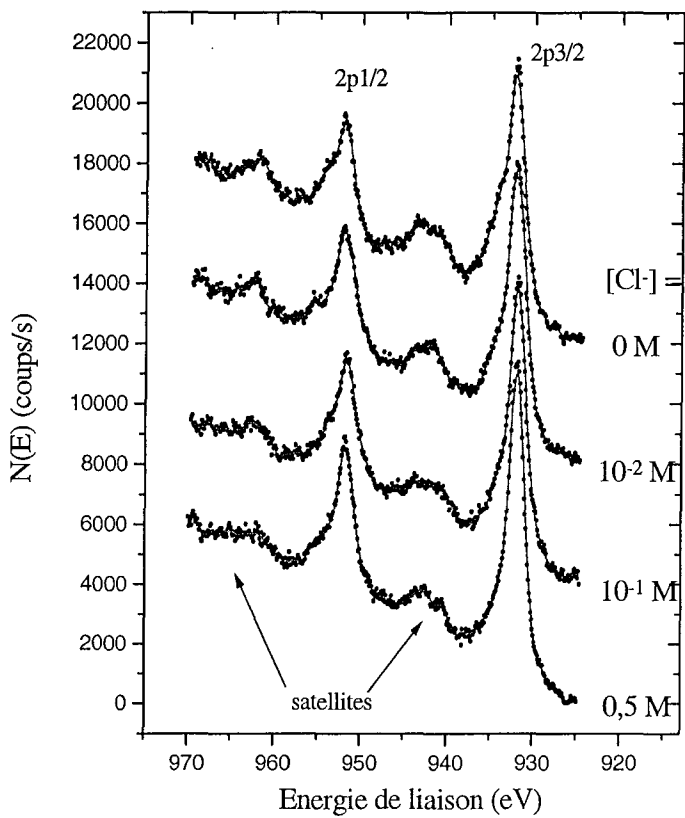


Figure 48 : Variation du signal ESCA du cuivre 2p et décomposition du signal du cuivre 2p_{3/2}.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 60 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{Cl}^-] = 0, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ et } 0,5 \text{ M}, t = 450 \text{ heures}, \text{pH} = 10,0.$

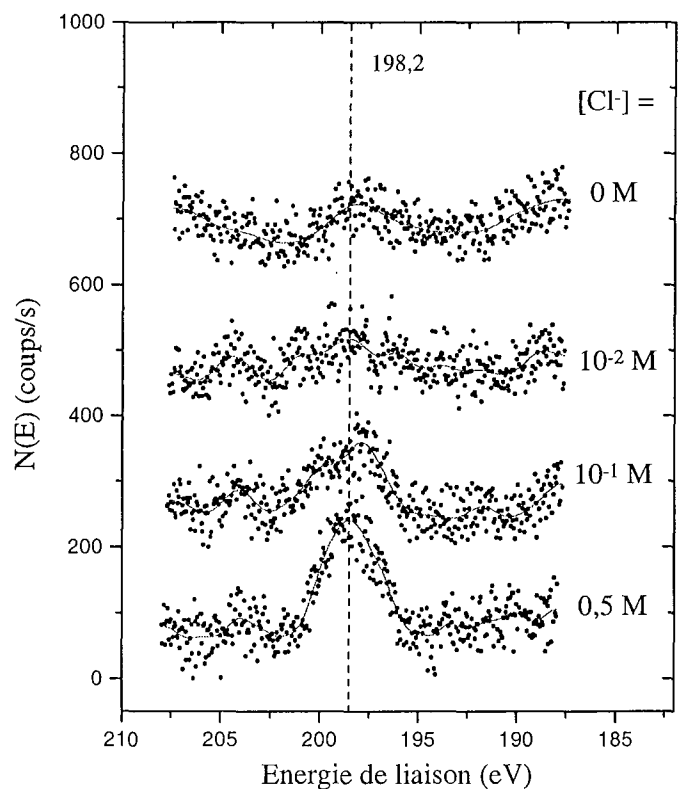
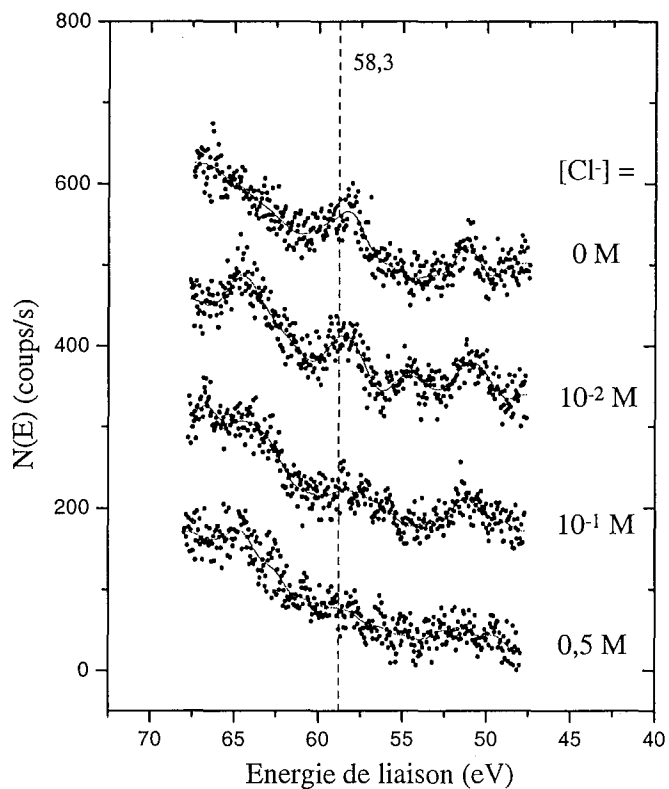


Figure 49 : Variation du signal ESCA du sélénium 3d. Figure 50 : Variation du signal ESCA du chlore 2p.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 60 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{Cl}^-] = 0, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ et } 0,5 \text{ M}, t = 450 \text{ heures}, \text{pH} = 10,0.$

D'autres expériences ont été réalisées afin de confirmer l'effet des ions chlorure sur l'oxydation de Cu_2O . Deux mélanges ont été préparés : l'un contenant Cu_2O en milieu basique ($[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$) et l'autre, ce même Cu_2O en milieu basique en y ajoutant des ions chlorure ($[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$). Il est alors possible de suivre l'oxydation de ces échantillons en fonction du temps. Etant donné que le pic satellite du cuivre $2p_{3/2}$ est caractéristique du cuivre (II) et le pic principal du cuivre (I) et du cuivre (II), la limitation de l'oxydation de Cu_2O par les ions chlorure est alors visible en représentant l'aire du pic satellite sur l'aire du pic principal en fonction du temps (Figure 51). Les conditions limite sont les produits purs à savoir Cu_2O et $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ avec des rapports respectivement de 0,14 et 0,52. Pour un temps de réaction de 15 jours, on s'aperçoit que Cu_2O en milieu basique en présence de chlorure est 70% fois moins oxydé que Cu_2O en absence de Cl^- . Si l'on se rapporte à la Figure 47, pour une concentration en Cu_2O de 40 g/L, une diminution de 75% de la quantité accumulée en ions sélénite entre un mélange avec une concentration en ions chlorure de 0,5 M et un mélange sans ion chlorure est visible.

La limitation de la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ entraîne une baisse de la quantité accumulée en ions sélénite sur Cu_2O .

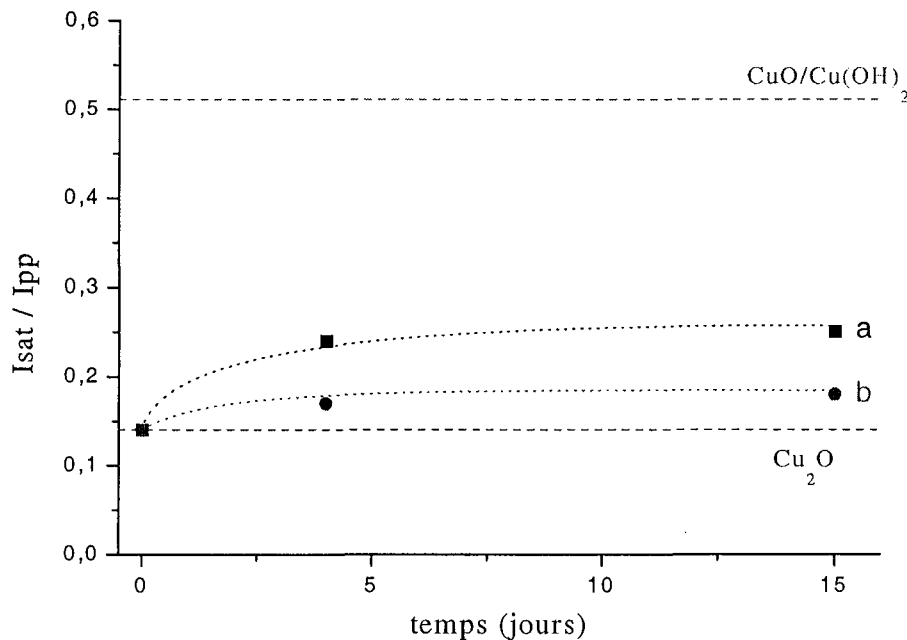


Figure 51 : Influence des ions chlorure sur l'oxydation du Cu_2O . Isat/Ipp correspond au rapport du pic satellite sur le pic principal du cuivre $2p_{3/2}$. a : $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$, pH = 8,4. b : $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M} + [\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$, pH = 10,2.

B. Adsorption des ions sélénite sur Cu_2O à partir de solutions diluées.

B. I. ETUDE EXPERIMENTALE.

Jusqu'à présent, le sélénium était dosé par la torche à plasma (ICP-AES) et la limite de détermination est de $3 \cdot 10^{-5}$ M. Afin de pouvoir doser des concentrations plus faibles en sélénium (IV) (de 10^{-7} M à 10^{-5} M), la voltampérométrie de redissolution cathodique sur électrode tournante d'argent a été utilisée [23].

B. I. 1. Sorption des ions sélénite sur Cu_2O .

La précipitation de l'ion sélénite sous forme chalcocérite ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) en milieu acide et la réaction chimique entre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et HSeO_3^- pour des solutions concentrées en ions sélénite ($[\text{SeO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M) ont été mises en évidence. Les constantes thermodynamiques de ces deux équilibres avaient pu être calculées à partir de données bibliographiques. Seul le mécanisme d'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite n'avait pas été étudié en détail : le complexe de surface n'avait pas été caractérisé et la constante n'avait pas été calculée. Etant donné que la précipitation n'a lieu qu'à pH acide et que la réaction chimique nécessite un temps d'équilibre de 450 heures, il est possible d'étudier exclusivement le mécanisme d'adsorption en choisissant des conditions opératoires particulières. Des valeurs de pH supérieures à 6 et un temps de réaction court (5 minutes) permettront de nous affranchir des phénomènes de précipitation et de réaction chimique. Dans ces conditions, l'isotherme, réalisée pour une concentration initiale en ions sélénite plus faible ($[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5}$ M), représentée par la Figure 52 ne rend compte que des phénomènes d'adsorption.

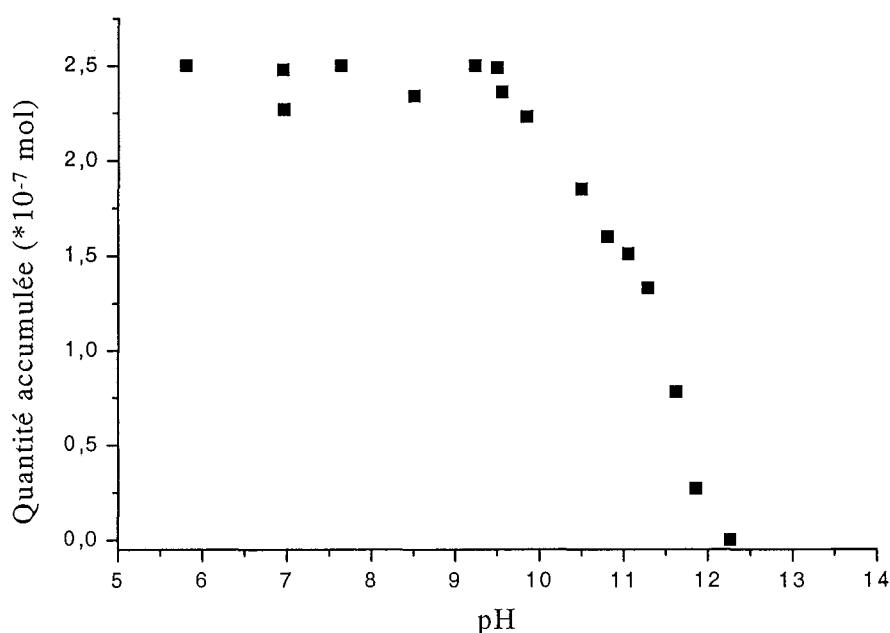


Figure 52 : Adsorption des ions sélénite sur Cu_2O en fonction du pH. $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5}$ M, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10$ g/L, $V_{\text{total}} = 25$ mL, $t_{\text{réaction}} = 5$ minutes.

La modélisation de cette courbe permettra d'évaluer la constante d'adsorption du sélénite sur la cuprite et de la comparer avec celles engageant d'autres minéraux.

B. I. 2. Influence de la teneur en solide.

L'influence de la teneur en cuprite sur l'adsorption du sélénite en fonction du pH est représentée Figure 53.

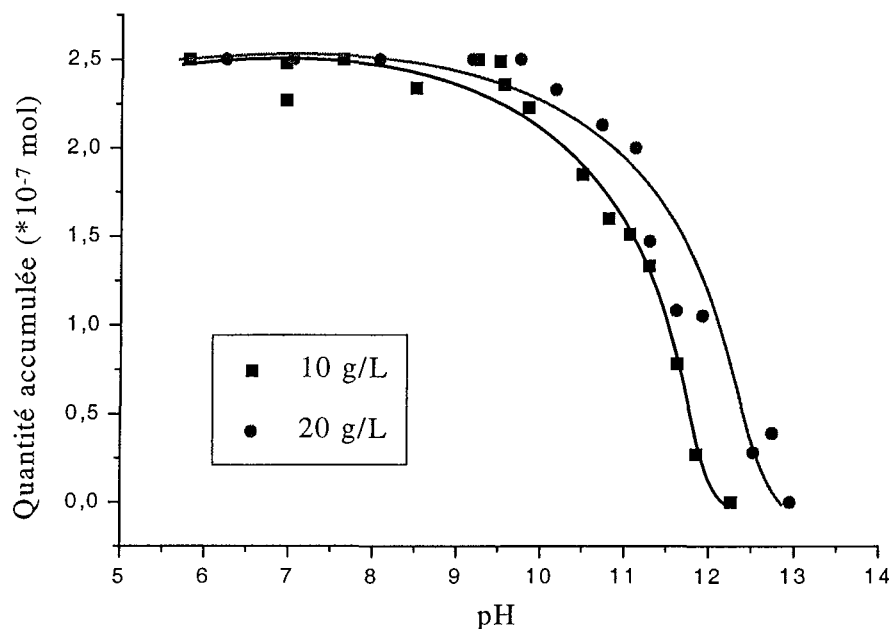


Figure 53 : Influence de la teneur en solide sur l'adsorption du sélénite sur la cuprite. $[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{initiale}} = 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$, $t_{\text{réaction}} = 5 \text{ minutes}$.

La sorption est quantitative jusqu'à $\text{pH} = 9$ et jusqu'à ce pH, l'effet de l'augmentation de masse de Cu_2O ne peut être discerné. Le front de l'isotherme se déplace vers les pH basiques quand la teneur en solide augmente. La quantité d'ions sélénite adsorbée augmente avec la teneur en solide car une augmentation de la quantité de solide implique un plus grand nombre de sites de fixation disponible. Dans le cas d'une adsorption, la constante de partage (K_d) est indépendante de la concentration en solide si l'on dispose d'une surface de solide homogène. Cette constante est le rapport entre la quantité en sélénite accumulée sur le solide (en mol par gramme de solide) et la quantité restante en solution à l'équilibre (en mol/L). La Figure 53 montre qu'à $\text{pH} \sim 10$, les quantités de sélénite accumulées sont de $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ et $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ($[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{initiale}} = 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$) pour des teneurs respectives en Cu_2O de 10 et 20 g/L. Ceci correspond à des valeurs de K_d de $52,5 \text{ L.Kg}^{-1}$ et $57,5 \text{ L.Kg}^{-1}$ pour des teneurs en Cu_2O de 10 g/L et 20 g/L respectivement. La similitude des constantes de partage nous permet de conclure que nous étudions bien le phénomène d'adsorption et que la surface du solide est homogène.

B. I. 3. Influence d'un sel de fond (NaNO_3).

L'effet de la force ionique du milieu sur l'adsorption du sélénium n'a été étudié que pour un seul sel de fond, le nitrate de sodium. La gamme de force ionique s'étend de 10^{-3} à 1 M. Le changement de concentration du sel de fond influence l'adsorption de deux façons :

- en modifiant le potentiel à l'interface et ainsi l'activité des espèces adsorbées,
- en modifiant la compétition des ions du sel de fond avec les espèces anioniques du sélénium adsorbées sur les sites disponibles.

Etant donné que les ions de l'électrolyte s'adsorbent au même plan que les ions adsorbés par complexe de sphère externe, ces complexes seront plus sensibles à la force ionique du milieu que les ions s'adsorbant en complexe de sphère interne. Un changement de force ionique de trois ordres de puissance de dix (10^{-3} à 1 M) a une faible influence sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite (Figure 54). Ceci s'apparente au cas de l'adsorption de l'ion sélénite sur la goéthite [97] et suggère dans les deux cas, la formation d'un complexe de sphère interne.

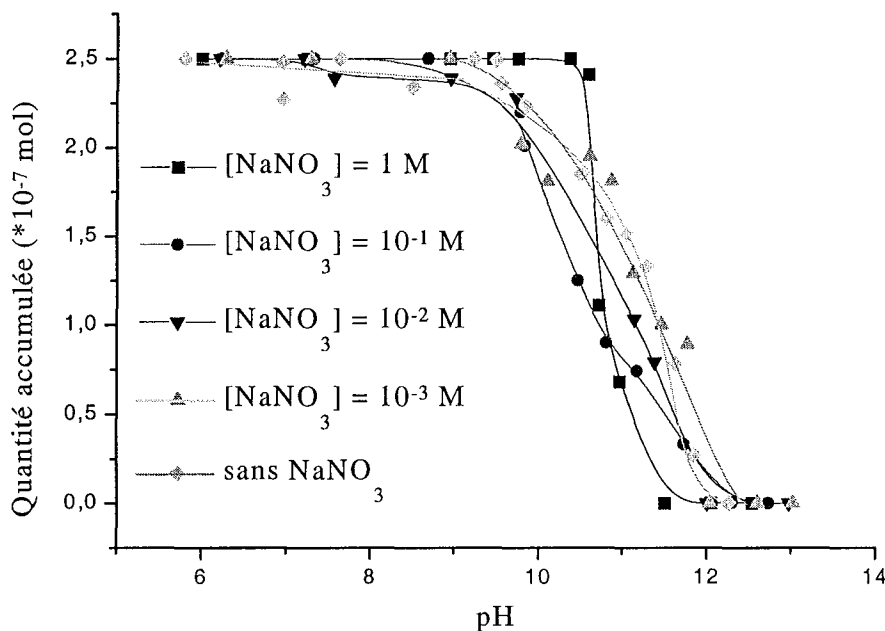


Figure 54 : Influence de la concentration de NaNO_3 sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite. $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5}$ M, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10$ g/L, $V_{\text{total}} = 25$ mL, $t_{\text{réaction}} = 5$ minutes.

B. I. 4. Influence des ions chlorure.

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'influence des ions chlorure sur l'adsorption de l'ion sélénite ($[\text{SeO}_3^{2-}]_{\text{initiale}} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $V_{\text{total}} = 25$ mL) sur la cuprite ($[\text{Cu}_2\text{O}]$

= 20, 40, 60 et 80 g/L). On observait en général une diminution de la quantité d'ions sélénite disparue de 10 à 30 % quand la concentration en ions chlorure passait de 0 à 0,5 M selon la teneur en solide.

Pour une concentration initiale en ions sélénite sensiblement plus faible (10^{-5} M), on observe une diminution de 30 % de la quantité d'ions sélénite quand la concentration en ions chlorure passe de 0 à 0,5 M pour une teneur en solide de 10 g/L (Figure 55). L'interférence des ions chlorure semble être indépendante de la concentration en ions sélénite quand on passe d'une concentration initiale en ions sélénite de $2 \cdot 10^{-3}$ M à 10^{-5} M.

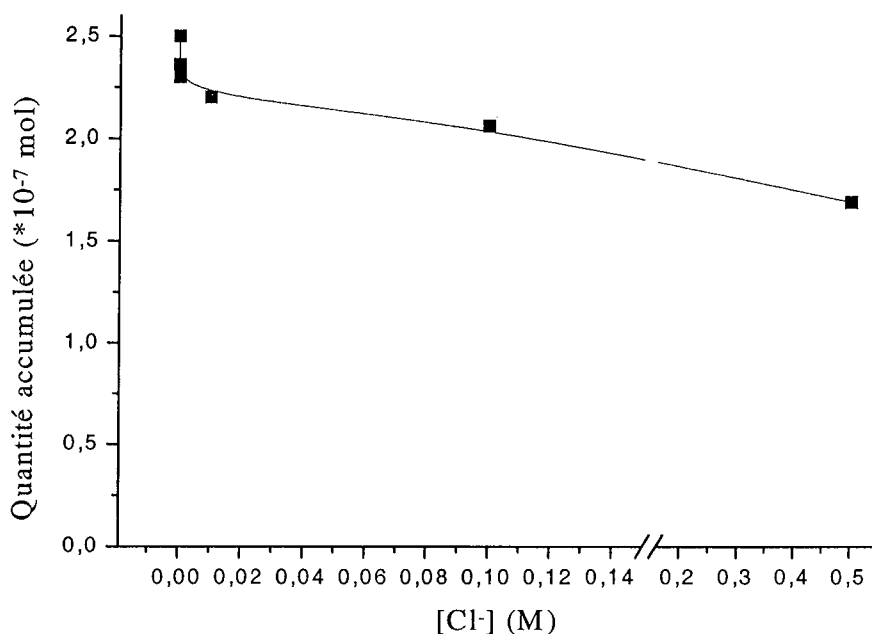


Figure 55 : Influence des ions chlorure sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite. $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5}$ M, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10$ g/L, $V_{\text{total}} = 25$ mL, $t_{\text{réaction}} = 5$ minutes, $\text{pH} \sim 8,5$.

B. I. 5. Réversibilité de l'adsorption.

La réversibilité de l'adsorption du sélénium (IV) sur la cuprite avec le pH a été examinée en préparant un mélange Cu_2O / sélénium (IV), en mesurant le pH et la quantité adsorbée à l'équilibre, en réajustant le pH et en mesurant à nouveau la quantité adsorbée à ce nouveau pH et à l'équilibre. Le pH de deux échantillons à pH acide a été ajusté à pH basique et inversement. Le fait que les points correspondant à des échantillons où le pH a été réajusté appartiennent à la tendance générale de la courbe (Figure 56) montre que l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite est complètement réversible. Balistrieri L.S. et Chao T.T. démontrèrent de cette façon la réversibilité de l'adsorption de l'ion sélénite sur la goethite [92].

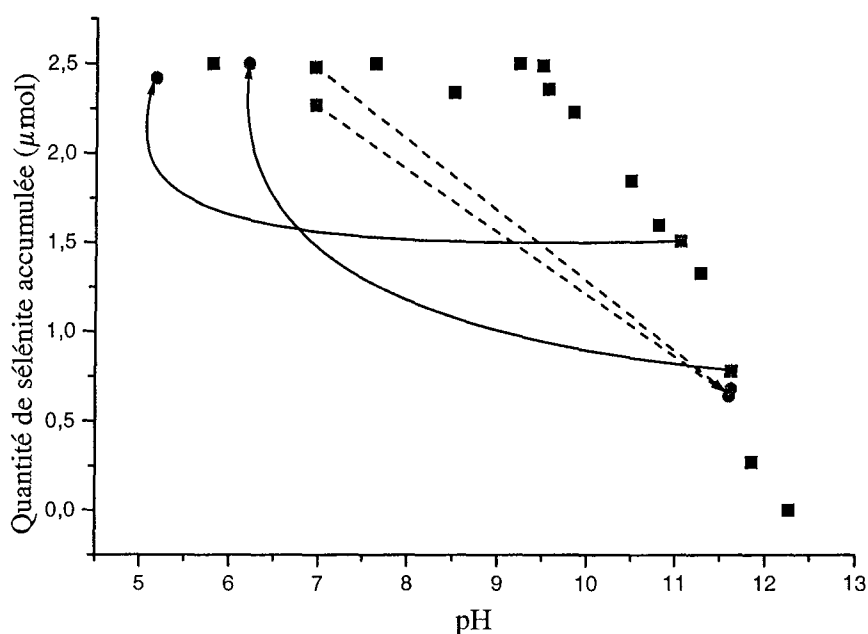
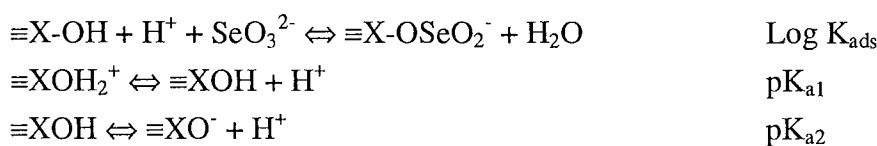


Figure 56 : Réversibilité de l'adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O .
 $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$, $t_{\text{réaction}} = 5 \text{ minutes}$.

B. II. MODELISATION DE L'ADSORPTION DE SeO_3^{2-} SUR Cu_2O .

Suspectant l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite par formation d'un complexe de sphère interne grâce aux résultats concernant l'influence de la force ionique (page 97 de ce document), trois équilibres ont été choisis afin de la modéliser :



La modélisation ne tient pas compte du fait que l'adsorption donne lieu à un complexe de sphère externe ou de sphère interne. L'équilibre d'adsorption écrit ci-dessus représente ce qu'utilise le programme afin de modéliser les isothermes.

Ces trois équilibres sont généralement pris en compte lors de la modélisation de l'adsorption de l'ion sélénite sur divers minéraux comme les oxydes de fer [97], l'alumine [101], le bioxyde de manganèse [107] ou la bentonite [142]. L'équilibre conduisant à un complexe bidentate ne permettait pas la convergence du système et a donc été négligé. L'adsorption de la forme protonée de l'ion sélénite (HSeO_3^-) sur la cuprite n'a pas été prise en

compte étant donné qu'à $\text{pH} < 7$, le processus de précipitation peut se produire (équilibre 1 page 63).

La modélisation des isothermes de sorption du sélénite sur la cuprite nous conduit aux constantes suivantes (Tableau 19) :

Tableau 19 : Constantes calculées après modélisation.

$[\text{Cu}_2\text{O}]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{SeO}_3^{2-}]$ (M)	$[\text{NaNO}_3]$ (M)	Modèle	$\log K_{\text{ads}}$	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	WSOS/DF
10	10^{-5}	-	couche diffuse	15,2	9,7	12,1	0,63
20	10^{-5}	-	couche diffuse	14,5	9,0	12,0	0,44
10	10^{-5}	10^{-3}	couche diffuse	15,5	-	-	5,44
10	10^{-5}	10^{-2}	couche diffuse	15,4	-	-	2,72
10	10^{-5}	10^{-1}	double couche	15,4	-	-	1,67

Les constantes d'acidité des isothermes avec ajout de sel de fond n'ont pu être calculées car les courbes modélisées et les critères de convergence (WSOS/DF) n'étaient pas satisfaisants. A titre indicatif, il est intéressant de comparer ces constantes aux constantes relatives à d'autres minéraux. (Tableau 20)

Tableau 20 : Comparatif des constantes selon les minéraux étudiés.

	Cu_2O	Goethite	HFO	Bentonite	Al_2O_3	MnO_2
		[Hay88]	[Hay88]	[Bou98]	[Gho94]	[Ba190]
$\text{p}K_{\text{a}1}$	9,4	5,8	5,1	4,0	6,0	-0,8
$\text{p}K_{\text{a}2}$	12,0	11,1	10,7	4,0	10,2	3,8
$\log K_{\text{ads}}$	15,2	15,1	14,45	10,51	5,09	18,15

Plusieurs remarques peuvent être formulées à propos des résultats obtenus par la modélisation. Tout d'abord, la constante d'adsorption correspondant à la cuprite est similaire à celle de la goethite ou de l'hydroxyde de fer (HFO). La faible variation de la constante d'adsorption en fonction de la force ionique nous permet de confirmer le mécanisme d'adsorption par complexe de sphère interne. Cette modélisation nous a permis d'estimer les constantes d'acidité de la surface et ceci nous a conduit à un pH_{pcn} de 10,75. Cette valeur est assez élevée par rapport à celles relatives aux autres minéraux (goethite, HFO, bentonite, Al_2O_3 et MnO_2) et ceci vient du fait que le front de nos isothermes est déplacé vers les pH basiques (Figure 54 page 97). Les eaux profondes étant le plus souvent alcalines ($7 < \text{pH} < 9$), la cuprite est alors relativement bien adaptée pour adsorber l'ion sélénite.

Voici un exemple d'une courbe modélisée. (Figure 57)

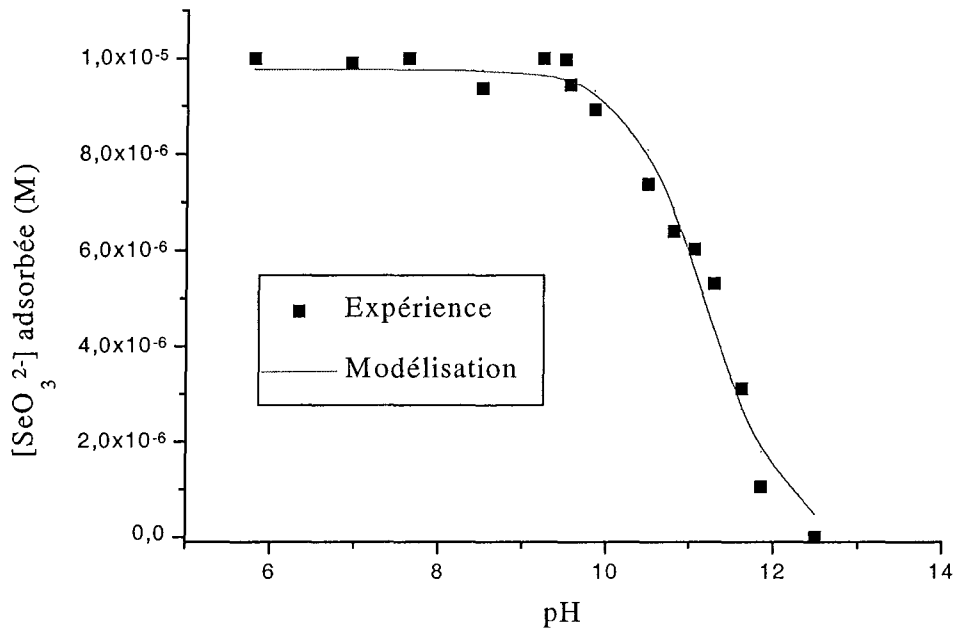
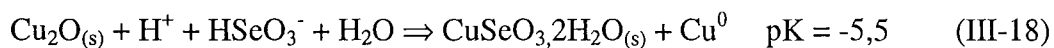


Figure 57 : Modélisation de l'isotherme obtenue dans les conditions suivantes.
 $[Cu_2O] = 10 \text{ g/L} + [SeO_3^{2-}]_{initiale} = 10^{-5} \text{ M}$

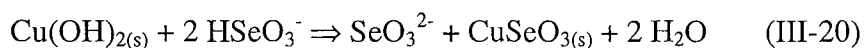
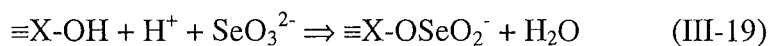
Conclusion

La fixation de l'ion sélénite sur la cuprite a été étudiée et trois mécanismes de sorption ont été identifiés selon le pH du milieu :

En milieu acide, l'ion sélénite précipite sous forme de chalcomérite ($CuSeO_3 \cdot 2H_2O_{(s)}$):



En milieu basique, deux mécanismes se produisent : adsorption et réaction chimique à la surface des particules de Cu_2O :



Les techniques d'analyse du solide ont permis de caractériser le produit précipité, en milieu acide, de l'ion sélénite sous forme de chalcomérite ($CuSeO_3 \cdot 2H_2O$). La microscopie électronique à balayage montre très clairement la présence de cristaux de chalcomérite sur la

poudre de cuprite. Les analyses XPS ont permis de connaître la composition du précipité grâce au pic satellite du cuivre 2p correspondant au cuivre (II) et grâce à la position du pic du sélénium traduisant son degré d'oxydation (Se(IV)). La diffraction des rayons X donne la structure cristallographique du composé ainsi obtenu à savoir la chalcomérite. A pH basique, aucun cristal de chalcomérite n'a été observé, bien qu'une analyse EDX et une analyse XPS aient prouvé la présence d'ions sélénite sur la poudre de Cu_2O traduisant ainsi un phénomène d'adsorption. La précipitation est rapide et limitée par la libération du cuivre en solution (dissolution de Cu_2O).

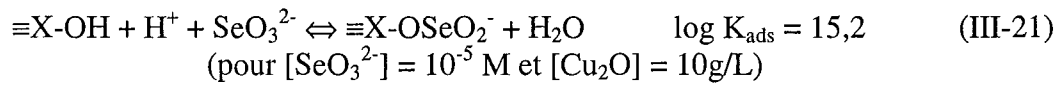
En milieu basique, les quantités d'ions sélénite accumulées à différents temps de réaction (450 heures et 5 minutes), en fonction de la teneur en solide, sont en faveur de deux mécanismes :

- pour un temps de réaction très court (5 minutes), seul un mécanisme d'adsorption se produit. Il est corroboré par la proportionnalité de la quantité accumulée en ions sélénite sur Cu_2O en fonction de la teneur de Cu_2O en suspension. Les quantités accumulées pour différentes concentrations sont de l'ordre de grandeur de celle qui correspondrait à une monocouche.
- pour un temps de réaction plus long (450 heures), un autre processus s'ajoute à l'adsorption. Il implique une quantité d'ions sélénite accumulée quasi-constante, et ce quelle que soit la teneur en solide. Il s'agit d'une précipitation de surface. Une photographie MET avec analyse EDX et une caractérisation XPS montrent la présence d'une pellicule de sélénite d'une épaisseur de 2 à 4 nm à la surface des grains de Cu_2O . L'épaisseur de la couche et la quantité d'ions sélénite accumulée sur les grains sont trop importantes pour qu'il ne s'agisse que d'un seul phénomène d'adsorption, ce qui confirme la thèse des deux mécanismes. La présence de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ a été mise en évidence par XPS à pH basique et trois hypothèses ont été proposées pour justifier de la présence d'hydrogénosélénite dans le milieu. La formation d'un précipité de sélénite cuivrique a été observée par XPS. Aucune réaction d'oxydo-réduction n'a été observée entre l'ion sélénite et la cuprite malgré la possibilité thermodynamique de cette réaction.

Après avoir optimisé l'analyse du sélénium par ICP-AES en présence d'ions chlorure, une étude de l'interférence de cet ion sur la fixation de l'ion sélénite sur Cu_2O a été réalisée. Dans nos conditions expérimentales, les ions chlorure ont peu d'influence sur la précipitation en milieu acide. En milieu basique, les ions chlorure ont un effet sur l'adsorption de l'ion sélénite par compétition au niveau des sites de fixation : un excès de 250 fois plus d'ions chlorure par rapport aux ions sélénite ne résulte qu'en une diminution d'à peine 50 % de la capacité d'adsorption de la cuprite vis à vis du sélénite. Par ailleurs, les ions chlorure ne semblent agir sur le processus de précipitation de surface (en milieu basique) que par le biais d'une limitation de l'oxydation de la surface de la cuprite en $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Des isothermes d'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite, pour de faibles concentrations en ions sélénite (10^{-5} M), ont été établies et modélisées par le mode de calcul

FITEQL 3.2, en fonction de la teneur en solide et de la concentration en nitrate de sodium, afin d'évaluer les constantes d'acidité de la surface et d'adsorption de l'ion sélénite. Ceci nous a permis de justifier le mécanisme d'adsorption par complexe de sphère interne :



L'influence des ions chlorure sur l'accumulation de l'ion sélénite est indépendante de la concentration en ions sélénite quand on passe d'une concentration en ions sélénite de $2 \cdot 10^{-3}$ M à 10^{-5} M.

CHAPITRE IV :

Accumulation des ions séléniate sur la cuprite

Introduction

Cette partie concerne l'accumulation des ions séléniate sur $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. L'influence du pH sur la fixation des ions séléniate sur $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ a été étudiée pour différentes concentrations initiales en ions séléniate. Ces isothermes ont permis d'identifier plusieurs mécanismes de fixation. Les techniques d'analyse de surface (microscopie électronique à transmission et spectroscopie de photoélectrons X) ainsi que l'influence de quelques paramètres physico-chimiques (teneur en $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et ajout d'un sel de fond) se sont révélés être très utiles pour comprendre les mécanismes de sorption se produisant à l'interface solide / solution. Thermodynamiquement, à un pH correspondant à ceux rencontrés dans le milieu naturel ($7 < \text{pH} < 9$), Cu_2O peut réduire l'ion séléniate en ion sélénite, en sélénium élémentaire ou en ion séléniure. Les équilibres sont très déplacés lors de la formation de séléniure de cuivre.

A . Mécanismes de sorption.

A. I. INFLUENCE DU pH.

Trois isothermes ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en séléniate : $2 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 58), $4 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 59) et $8 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 60). Le pH est ajusté par de faibles ajouts d'acide perchlorique 0,1 M et de NaOH 0,1 M. Les pH représentés sur les figures suivantes sont les pH mesurés à l'équilibre ($t = 450$ heures).

Pour ces trois courbes, on peut remarquer une forte décroissance de la quantité accumulée vers $\text{pH} \sim 8$ ainsi qu'une totale disparition de l'ion séléniate en solution à des pH inférieurs à 8. Ceci nous permet d'augurer d'un mécanisme de précipitation à pH acide comme dans le cas de l'ion sélénite. Le pH d'un milieu contenant Cu_2O à 30 g/L et des ions séléniate à $2 \cdot 10^{-3}$ M ou $8 \cdot 10^{-3}$ M est de 8,5. Il est intéressant de noter que pour ces trois courbes, à $\text{pH} = 8,5$, la quantité accumulée en ions séléniate est de 10 μmol environ. Cette valeur est proche de celle observée lors de l'étude de l'adsorption de l'ion sélénite sur ce minéral. En effet, rappelons qu'il était possible d'adsorber $8,3 \cdot 10^{-6}$ mol ($1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/g) d'ions sélénite sur Cu_2O (à 30 g/L dans $V_{\text{total}} = 25$ mL). Ce même calcul avait été fait pour l'ion séléniate et la monocouche théorique d'ions séléniate correspondait à $7,5 \cdot 10^{-6}$ mol (10^{-5} mol/g, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30$ g/L dans $V_{\text{total}} = 25$ mL). Ceci semble être le signe d'une adsorption à $\text{pH} > 8$. A pH très basique, la quantité accumulée est quasi nulle.

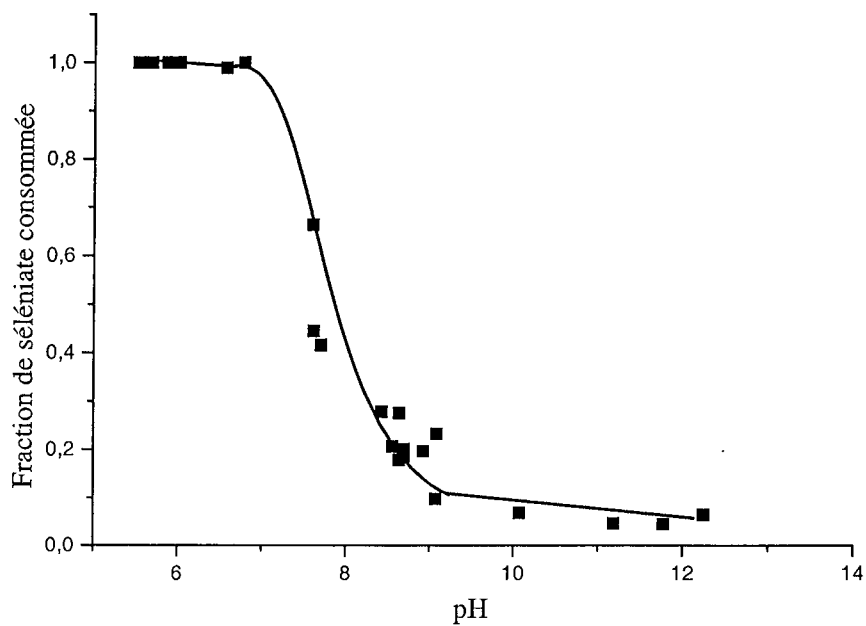


Figure 58 : Influence du pH sur la fixation de l'ion séléniate sur la cuprite.
 $[Cu_2O] = 30 \text{ g/L}$, $[SeO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans 25 mL.

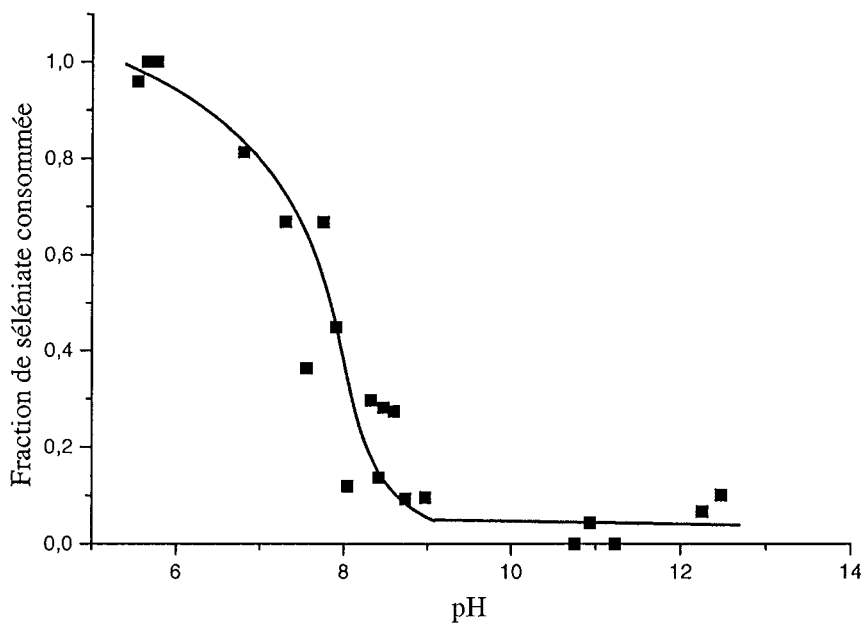


Figure 59 : Influence du pH sur la fixation de l'ion séléniate sur la cuprite.
 $[Cu_2O] = 30 \text{ g/L}$, $[SeO_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans 25 mL.

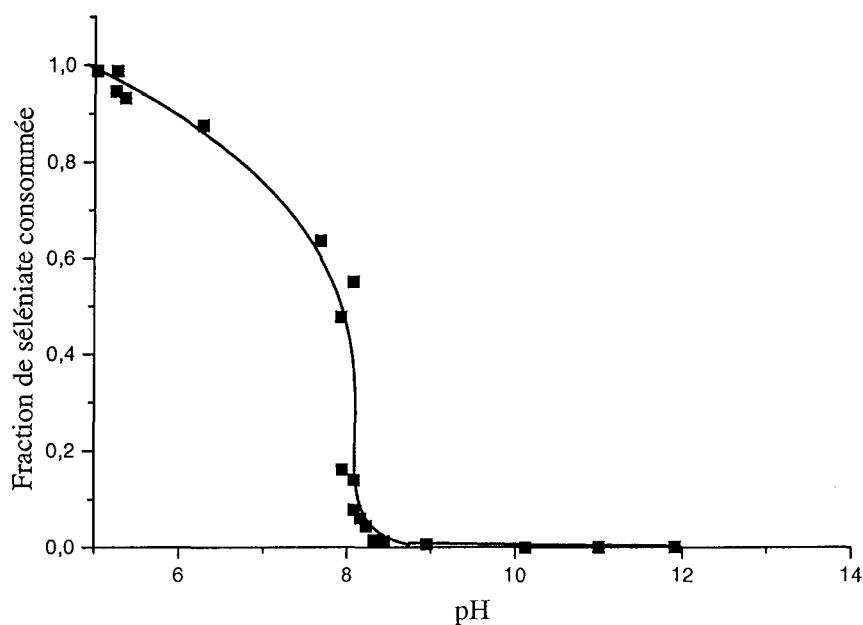


Figure 60 : Influence du pH sur la fixation de l'ion séléniate sur la cuprite.
 $[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_4^{2-}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans 25 mL.

Par analogie avec la fixation de l'ion sélénite sur Cu_2O , une étude cinétique a été réalisée en milieu acide et en milieu basique.

A. II. A pH < 8 : PRECIPITATION.

A. II. 1. Etude cinétique.

Une analyse ICP-AES d'un mélange comprenant initialement de la cuprite et des ions séléniate en milieu acide ($[\text{Cu}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$ dans $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$) montre qu'en moins de 10 minutes tout le sélénium a disparu de la solution. La cinétique de fixation des ions séléniate semble tout aussi rapide que celle du sélénite augurant d'une précipitation à pH acide.

A. II. 2. Caractérisation de la précipitation du séléniate par microscopie électronique à transmission.

La précipitation de surface peut être mise en évidence par microscopie électronique à transmission (MET). La Figure 61 montre les photographies d'un mélange cuprite / séléniate pour des valeurs de pH inférieures ou supérieures à 8. A $\text{pH} < 8$, les grains de Cu_2O sont

légèrement dissous et un précipité se forme entre ces grains. Une analyse EDX montre que ces amas contiennent une quantité appréciable de sélénium par rapport à la quantité à la surface des grains de Cu_2O (Figures 62 et 63). Le sélénium semble former un précipité amorphe avec le cuivre car la diffraction des rayons X ne permet pas d'identifier ce produit. L'analyse EDX ne nous permet pas de conclure sur la nature du précipité formé. Ces amas ne sont pas visibles à $\text{pH} > 8$.

Deux hypothèses peuvent être formulées. En milieu acide, la cuprite se dissout pour donner du Cu^+ qui se dismute en Cu^{2+} et en Cu^0 . Le séléniate pourrait donc réagir avec Cu^+ ou Cu^{2+} pour former un composé insoluble. Koleva V. et Stoilova D. [143] ont montré que des précipités de séléniate cuivrique (formation de $\text{CuSeO}_4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4,3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4,\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4,1/2\text{H}_2\text{O}$ ou de CuSeO_4) pouvaient se former. Nous avons vérifié cette hypothèse et celle-ci semble peu probable étant donné que le séléniate de cuivre (II) est très soluble dans l'eau. Une réaction d'oxydo-réduction pourrait aussi se produire entre l'ion séléniate et le cuivre (I) (voir annexe 1 page 161), libéré lors de l'attaque acide du Cu_2O , conduisant à l'apparition de Cu^{2+} et de SeO_3^{2-} qui précipiteraient sous forme de sélénite cuivrique ($\text{CuSeO}_3,2\text{H}_2\text{O}$). Des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer avec précision le mécanisme de fixation à $\text{pH} < 8$.

Afin de savoir si le produit formé était un séléniate ou un sélénite cuivrique, plusieurs expériences ont été réalisées. Des précipités de sélénite et de séléniate de cuivre (II) ont été préparés en mélangeant des solutions équimolaires d'ions sélénite ou d'ions séléniate avec une solution de cuivre (II). Les échantillons a, b et c sont des références correspondant à la cuprite (Cu_2O), un sélénite cuivrique (CuSeO_3) et un séléniate cuivrique (CuSeO_4) respectivement. L'échantillon 'd' consistait à mélanger de la cuprite avec une solution d'ions séléniate en milieu acide ($[\text{Cu}_2\text{O}] = 20 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,2 \text{ M}$ dans un volume total de 25 mL), conditions rencontrées pour les points expérimentaux des isothermes pour des pH inférieurs à 8. Les deux échantillons suivants (échantillons e et f) sont des mélanges à 50/50 de l'échantillon d et du 'CuSeO₃' (échantillon b) ou du 'CuSeO₄' (échantillon c).

Les analyses XPS du cuivre 2p, de l'oxygène 1s, du cuivre Auger et du sélénium 3d (parties A, B et C de la Figure 64 et Figure 65) de ces échantillons permettent de préciser la nature du produit formé lors d'un mélange cuprite / séléniate en milieu acide.

La différence d'énergie de liaison du cuivre 2p entre un sélénite (échantillon b) et un séléniate cuivrique (échantillon c) n'est pas suffisante pour connaître la nature du précipité. Les positions du pic principal du 'CuSeO₃' et du 'CuSeO₄' sont de 934,6 eV et de 935,1 eV. Tous les échantillons à base du composé 'a' ont un pic principal à 932,3 eV. Le mélange f, à 50 % de 'a' et 50 % de 'CuSeO₄', possède ces deux pics. Les mélanges 'd' et 'e' ne présentent pas de composante correspondant au CuSeO_3 (à 934,6 eV) ni de composante correspondant au CuSeO_4 (à 935,1 eV) d'ailleurs. Ceci est d'autant plus surprenant que le mélange 'e' contient au minimum 50 % de CuSeO_3 .

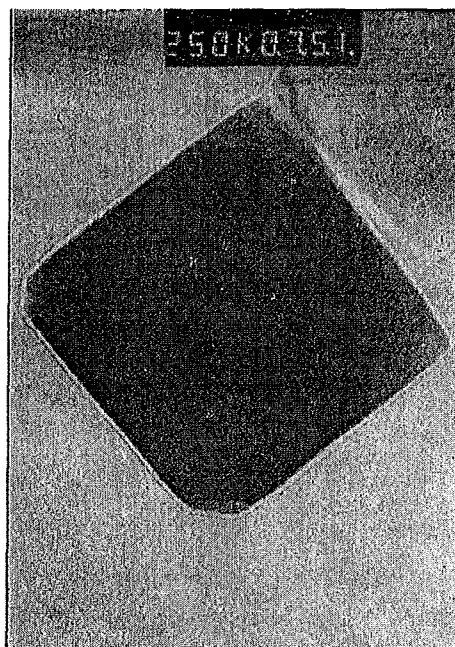
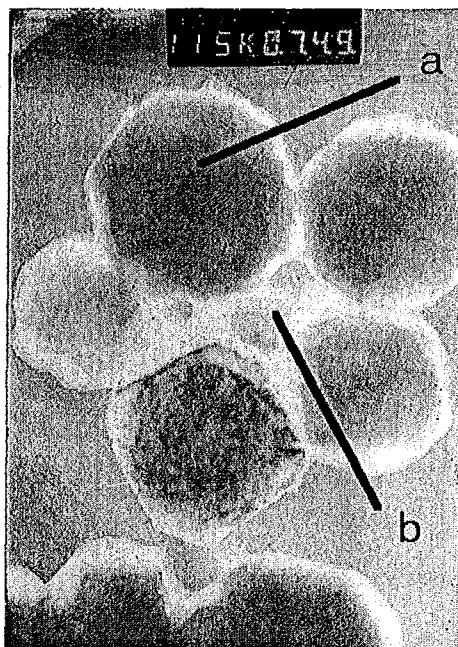


Figure 61 : Photographies MET d'un mélange ' $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_4^{2-}$ ' en milieu acide (à gauche) et basique (à droite).

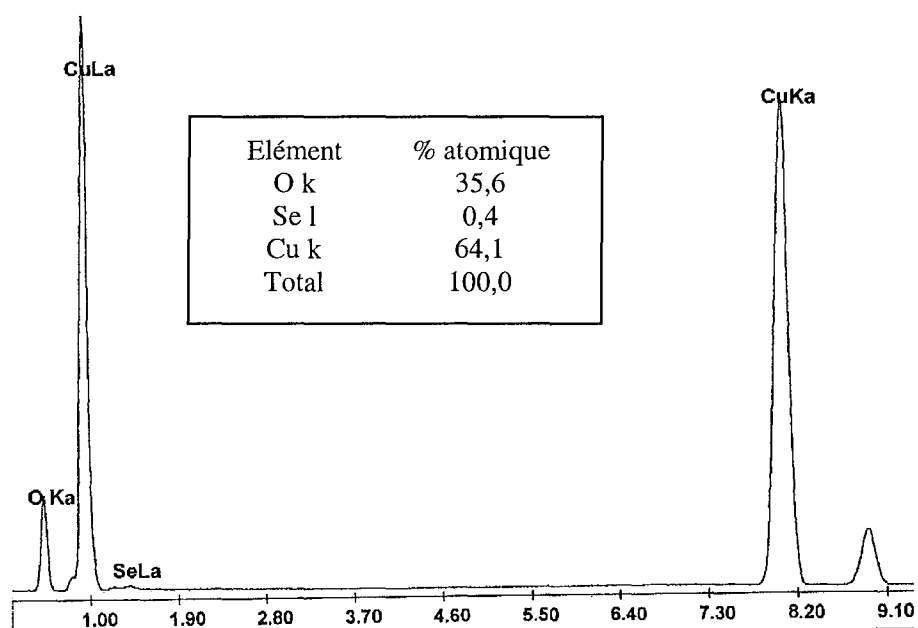


Figure 62 : Analyse EDX focalisée en a.

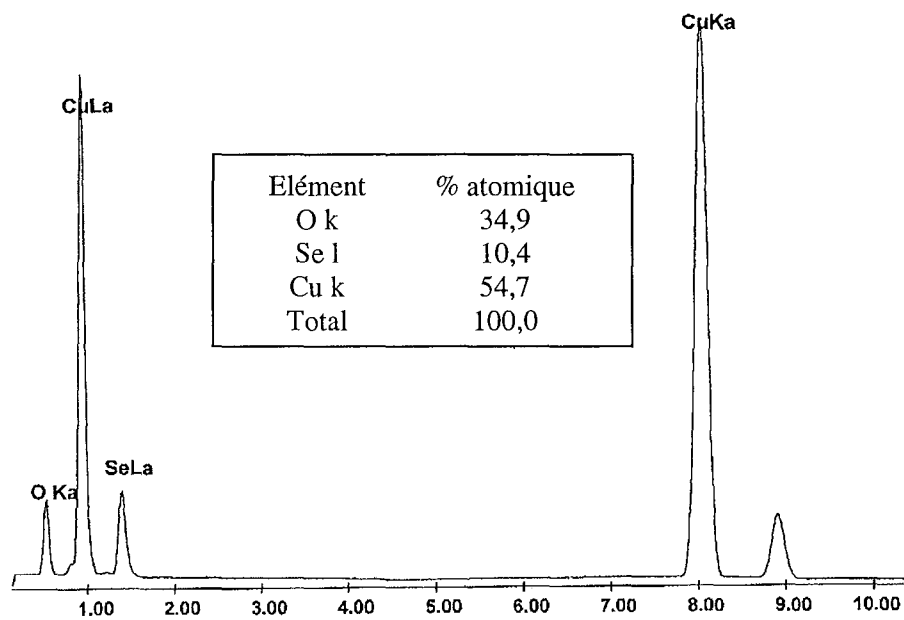


Figure 63 : Analyse EDX focalisée en b.

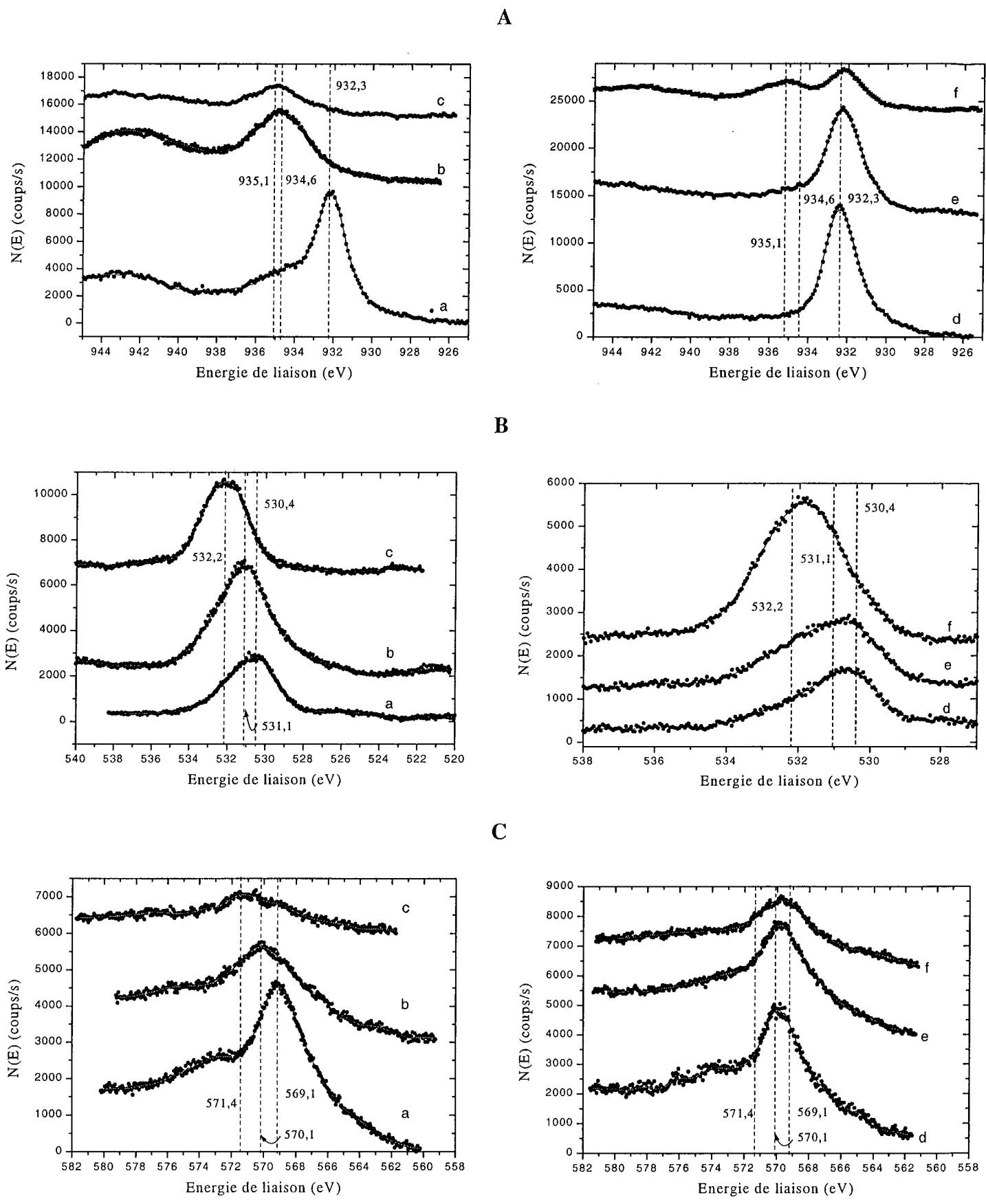


Figure 64 : Spectre ESCA du (A) cuivre $2p_{3/2}$, (B) de l'oxygène $1s$ et (C) du cuivre Auger pour (a) Cu_2O , (b) CuSeO_3 , (c) CuSeO_4 , (d) $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10 \text{ g/L} + [\text{SeO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M} + [\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$, (e) mélange 50% de a et 50 % de CuSeO_3 , (f) mélange 50 % de a. et 50 % de CuSeO_4 .

Les signaux ESCA de l'oxygène 1s pour ces mêmes échantillons sont représentés dans la partie B de la Figure 64. L'oxygène impliqué dans un composé de type 'CuSeO₃' aura une énergie de liaison de 531,1 eV (échantillon b) alors que l'oxygène impliqué dans un composé de type 'CuSeO₄' aura une énergie de liaison de 532,2 eV (échantillon c). Les signaux de l'oxygène 1s pour les échantillons d et e sont similaires et ont une énergie de liaison comprise entre 530,4 et 531,1 eV, signe d'un mélange sélénite cuivrique / cuprite. L'échantillon 'f', mélange de 50 % de 'd' et 50 % de 'CuSeO₄', a un signal plus large dont l'énergie de liaison tend vers celle de l'échantillon 'c' ('CuSeO₄') : cet échantillon semble contenir le sélénite et le séléniate cuivrique ainsi que la cuprite. Les signaux ESCA de l'oxygène 1s permettent de suspecter la présence de CuSeO₃ dans l'échantillon d.

De même pour le cuivre Auger (partie C, Figure 64), les échantillons d et e sont très similaires et l'énergie de liaison du pic est à 570,1 eV. L'énergie de liaison de l'échantillon 'c' est de 571,4 eV. L'échantillon correspondant au mélange '50 % de d et 50 % de CuSeO₄', possède un pic principal à 570,1 eV et un épaulement à 571,4 eV : on a ici les deux contributions correspondant aux deux composés présents dans l'échantillon, le sélénite et le séléniate de cuivre (II). Les spectres des échantillons d, e et f présentent également une contribution à 569,1 eV correspondant à la cuprite (échantillon a).

Les signaux ESCA du sélénium 3d (Figure 65) montrent que le sélénium (IV) a une énergie de liaison de 59,1 eV alors que le sélénium (VI) a lui une énergie de liaison de 60,7 eV. La position intermédiaire et le faible signal du sélénium dans l'échantillon 'd' ne permet pas une exploitation fiable de ce résultat.

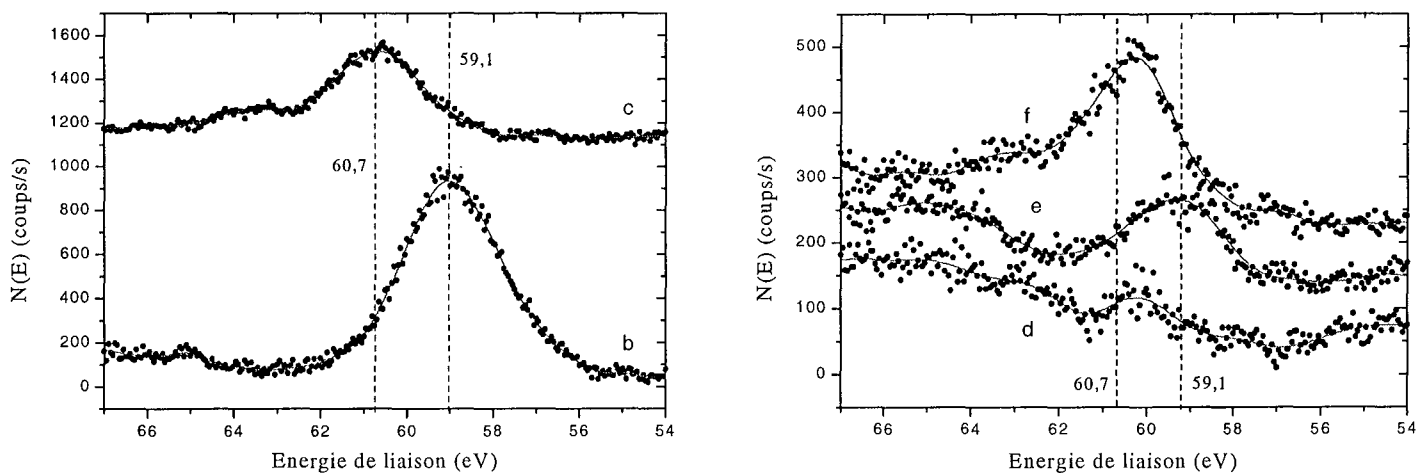
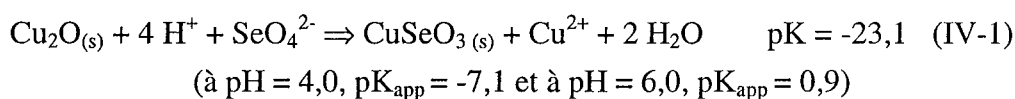
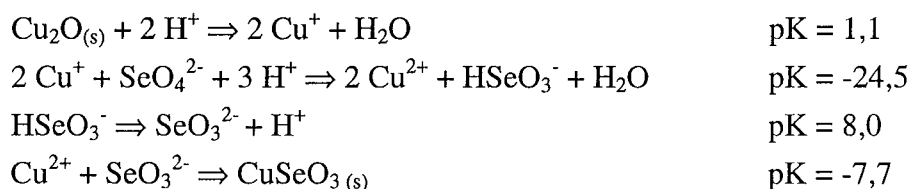


Figure 65 : Spectre ESCA du sélénium 3d pour (b) CuSeO₃, (c) CuSeO₄, (d) [Cu₂O] = 10 g/L + [SeO₄²⁻] = 0,1 M + [H⁺] = 0,1 M, (e) mélange 50% de a et 50 % de CuSeO₃, (f) mélange 50 % de a. et 50 % de CuSeO₄.

Ces analyses XPS permettent de suspecter la présence de sélénite cuivrique dans un mélange de cuprite avec une solution d'ions séléniate en milieu acide ($[\text{Cu}_2\text{O}] = 20 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,2 \text{ M}$ dans un volume total de 25 mL). Ce composé doit être différent de celui obtenu dans le cas des ions sélénite en présence de cuprite à pH acide car les analyses par diffraction des rayons X et par microscopies (MET et MEB) n'avaient pas permis de voir un cristal de chalcocérite. Il s'agit soit d'un sélénite cuivrique amorphe soit d'un cristal de chalcocérite de taille inférieure aux critères de Bragg.

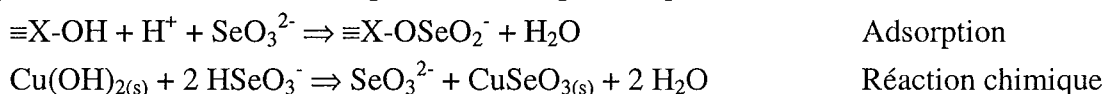
La réaction observée en milieu acide peut s'expliquer par l'ensemble des équilibres thermodynamiques :



En présence de protons, le Cu_2O se dissout et libère du Cu^+ . Ce Cu^+ réagit avec le séléniate pour donner du Cu^{2+} et du sélénite. Ces deux derniers précipitent ensemble pour former un sélénite cuivrique non cristallisé. La constante de la réaction montre que cet équilibre est très déplacé vers la droite. Le calcul des pK apparents montre que cette réaction est très dépendante du pH. D'autres expériences sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

A. III. A pH > 8 : ADSORPTION.

A pH > 8, seul le mécanisme d'adsorption intervient à la différence de l'ion sélénite sur cuprite où deux mécanismes se produisaient à pH basique :



A. III. 1. Mise en évidence de l'adsorption.

A. III. 1. a. Cinétique d'adsorption.

Une étude cinétique de la fixation des ions séléniate sur Cu_2O a été réalisée dans la zone de stabilité de la cuprite (Figure 66). Cette courbe cinétique a été comparée à celle obtenue dans le cas de la fixation du sélénite sur Cu_2O dans les mêmes conditions.

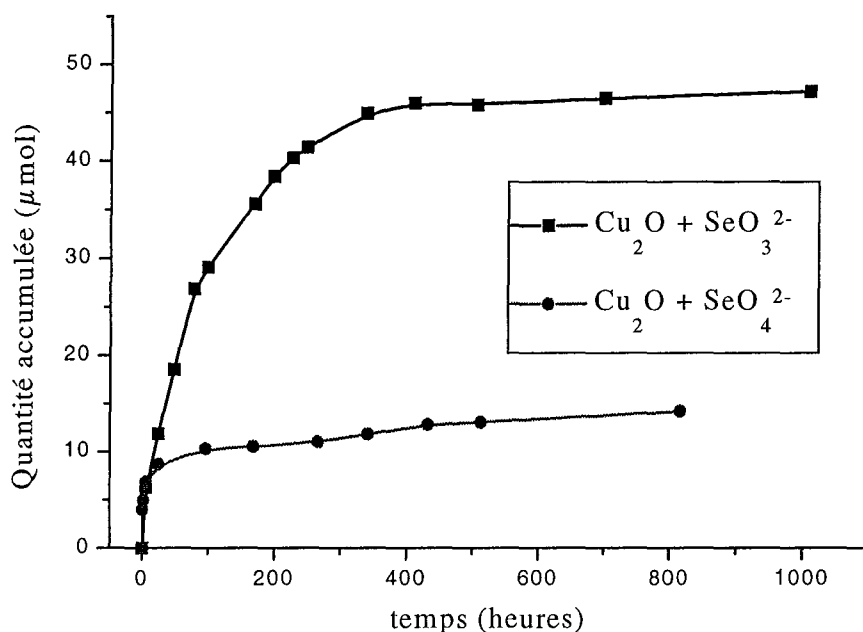


Figure 66 : Cinétique d'adsorption à pH > 8.
mélange $[Cu_2O] = 30 \text{ g/L} + [SeO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH = 8,5.

On peut remarquer que, dans les premières heures de réaction, les deux courbes sont confondues, puis l'équilibre est atteint plus rapidement pour le mélange 'Cu₂O + SeO₄²⁻'. Cette superposition des courbes s'explique par la rapidité du mécanisme d'adsorption commun aux deux systèmes ('Cu₂O + SeO₄²⁻' et 'Cu₂O + SeO₃²⁻') par rapport à la réaction chimique plus lente. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de l'ordre de quelques heures alors que le temps d'équilibre de la réaction chimique est d'une quinzaine de jours. La courbe correspondant au mélange 'Cu₂O + SeO₄²⁻' atteint son maximum pour une quantité accumulée d'environ 10 μmol (confère page 77), quantité nécessaire pour former une monocouche d'ions séléniate à la surface du grain de Cu₂O, alors que pour le système 'Cu₂O + SeO₃²⁻', une réaction chimique entre le Cu(OH)₂, résultant de l'oxydation à l'air de Cu₂O et le sélénium (IV) s'ajoutait au mécanisme d'adsorption. Cette réaction chimique n'a pas lieu d'être quand le séléniate est en présence de Cu₂O.

A. III. 1. b. Influence de la teneur en Cu₂O.

La variation de la quantité d'ions séléniate fixée sur Cu₂O, en fonction de la teneur en solide et en fonction du temps de réaction est représentée par la Figure 67. Pour un temps de réaction de 450 heures, la quantité de séléniate accumulée est proportionnelle à la teneur en solide et elle correspond à une monocouche et ce, quelle que soit la teneur en solide. Pour ces deux raisons, nous pouvons conclure à un phénomène d'adsorption à pH > 8.

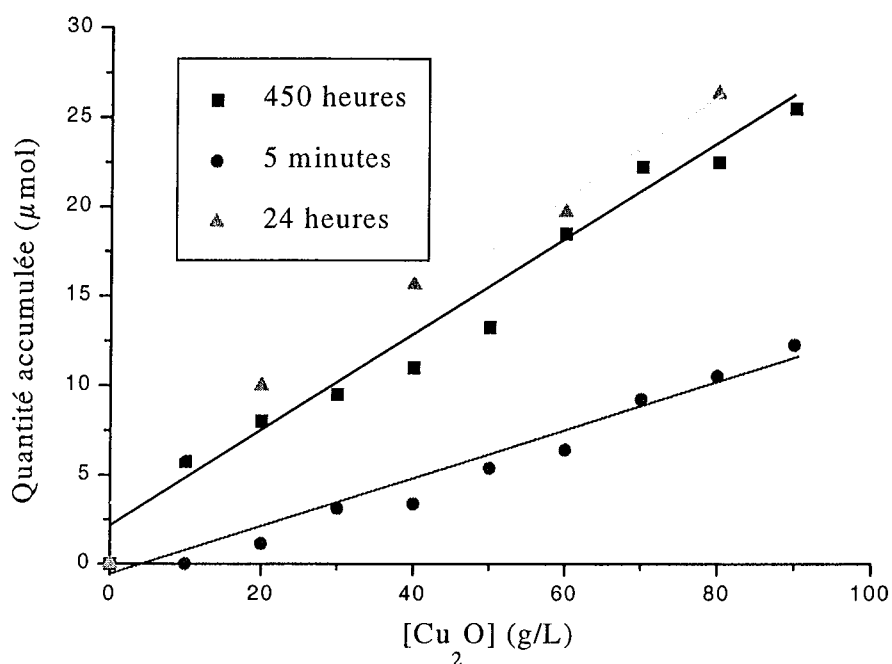


Figure 67 : Influence de la teneur en solide à pH > 8.
 $[\text{SeO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans 25 mL, pH ~ 8,5.

La différence entre les courbes correspondant à des temps de réaction de 5 minutes et de 450 heures indique que l'équilibre d'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite n'est pas atteint au bout de 5 minutes. Ce temps s'avérerait suffisant dans le cas de l'adsorption de l'ion sélénite sur Cu_2O étant donné que les pentes des courbes 'quantité accumulée en fonction de la teneur en cuprite' étaient quasiment identiques pour un temps de réaction de 5 minutes et un temps de réaction de 450 heures. Un temps de réaction intermédiaire ($t = 24$ heures) a été envisagé. La superposition des points expérimentaux, aux erreurs expérimentales près, correspondant aux temps de réaction de 24 et 450 heures permet de conclure que l'équilibre est atteint au bout de 24 heures. Ceci était prévisible si l'on se reporte à la Figure 66. Par la suite, un temps de réaction de 24 heures sera choisi.

A. III. 2. Adsorption de l'ion séléniate sur Cu_2O à partir de solutions diluées (10^{-5} M).

Afin d'étudier avec précision le phénomène d'adsorption et de pouvoir le comparer à celui de l'ion sélénite sur la cuprite, une concentration en ions séléniate de 10^{-5} M a été choisie. Les techniques utilisées habituellement (l'électrophorèse capillaire ou la torche à plasma) n'étant plus assez sensibles pour envisager l'analyse des ions séléniate de façon satisfaisante, nous avons eu recours à l'Absorption Atomique (AA) avec four graphite à effet Zeeman.

A. III. 2. a. Influence d'un sel de fond (NaNO_3).

Comme dans le cas de l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite, l'effet de la force ionique du milieu sur l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite n'a été étudié que pour un seul sel de fond, le nitrate de sodium. Le faible effet de la salinité sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite nous avait permis de déduire que l'ion sélénite s'adsorbait par formation d'un complexe de sphère interne.

La Figure 68 représente l'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite. La courbe 'a' correspond à un mélange cuprite / séléniate sans ajout de sel de fond ($[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10 \text{ g/L}$). Les courbes 'b' et 'c' correspondent au même mélange auquel un sel de fond a été ajouté conduisant à des concentrations en nitrate de sodium de 0,1 et 1 M respectivement.

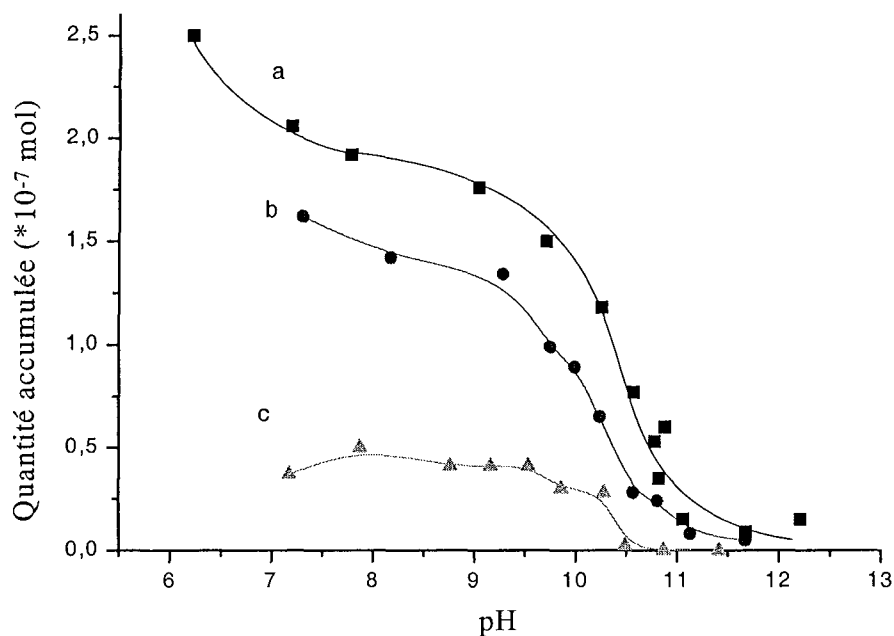
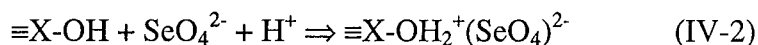


Figure 68 : Influence de la concentration en NaNO_3 sur l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite. $[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cu}_2\text{O}] = 10 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$, $t_{\text{réaction}} = 24 \text{ heures}$.
(a) sans NaNO_3 , (b) $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ et (c) $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$.

Une augmentation de la force ionique déplace le front de l'isotherme vers les pH acides et réduit de manière considérable la quantité d'ions séléniate accumulée : l'ajout de nitrate de sodium à une concentration de 1 M déplace le front de 0,5 unité de pH et fait diminuer la quantité accumulée de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

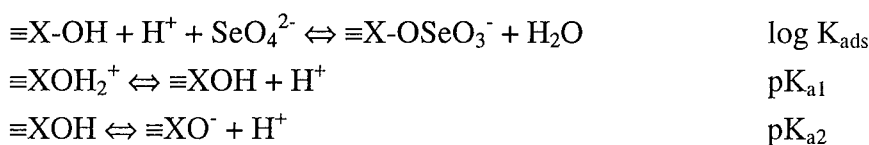
Ceci est très différent ce que l'on a rencontré dans le cas de l'ion sélénite sur la cuprite. Comme dans le cas de l'adsorption de l'ion séléniate sur goethite [97], sur alumine

[144] ou sur oxyhydroxyde de fer amorphe [107], l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite se produit par formation d'un complexe de sphère externe :



A. III. 2. b. Modélisation de l'adsorption du SeO_4^{2-} sur Cu_2O .

Les résultats concernant l'influence de la force ionique ont permis de montrer que l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite se produisait par formation d'un complexe de sphère externe. Trois équilibres ont été choisis afin de modéliser ce mécanisme d'adsorption :



L'équilibre conduisant à un complexe bidentate ne permettait pas la convergence du système et a donc été négligé. L'adsorption de la forme protonée de l'ion séléniate (HSeO_4^-) sur la cuprite n'a pas été prise en compte étant donné que cette espèce de l'ion séléniate n'existe pas ou pratiquement pas ($\text{p}K_{\text{a}} \text{HSeO}_4^- / \text{SeO}_4^{2-} = 1,91$ [7]).

La modélisation des isothermes de sorption des ions séléniate sur la cuprite nous conduit aux constantes suivantes (Tableau 21) :

Tableau 21 : Constantes calculées après modélisation.

[NaNO ₃] (M)	log K _{ads}	pK _{a1}	pK _{a2}	WSOS/DF
-	13,9	9,7	11,5	14,6
0,1	13,4	9,7	11,4	0,35
1	12,5	9,2	11,2	0,63

La variation de la constante d'adsorption en fonction de la force ionique du milieu permet de confirmer le résultat exposé par la Figure 68, à savoir que l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite se fait par formation d'un complexe de sphère externe. Là encore, les constantes obtenues sont entachées d'une erreur due à l'optimisation de plusieurs constantes simultanément. Les constantes d'acidité de surface sont d'ailleurs très proches de celles obtenues dans le cas de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite.

B. Compétition sélénite / séléniate au niveau de l'adsorption.

L'objectif de cette partie est de voir si l'accumulation des ions sélénite et séléniate est possible simultanément et si une compétition sélénite / séléniate se produit au niveau des sites de surface. Afin de mesurer la quantité d'ions sélénite ou séléniate accumulée sur le minéral, une analyse en réacteur fermé a été effectuée. Le temps de réaction a été fixé à 24 heures.

Pour étudier la fixation du sélénium sur le minéral, deux séries d'expériences ont été envisagées :

- la première consiste à examiner le comportement des ions sélénite seul et séléniate seul vis à vis du minéral,
- la seconde en mettant ces deux espèces en présence de ce même minéral.

B. I. IONS SELENITE ET SELENIATE SEULS.

Les premiers tests ont tout d'abord été effectués sur Cu_2O en présence d'ions sélénite ou séléniate seul. La teneur en solide et les concentrations en sélénium sont respectivement de 10 g/L et de $2 \cdot 10^{-4}$ M ou $4 \cdot 10^{-4}$ M.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Accumulation des ions sélénite et séléniate sur la cuprite.

Espèces accumulées	Concentration initiale ($\mu\text{mol/L}$)	Quantité disparue ($\mu\text{mol/L}$)	Adsorption (%)
Sélénite	200	148	74
	400	240	60
Séléniate	200	90	45
	400	113	28

On constate en premier lieu que l'ion sélénite est plus fortement adsorbé sur la cuprite que l'ion séléniate (deux fois plus environ), résultats déjà obtenus avec d'autres minéraux (goethite [97]).

B. II. MELANGE D'IONS SELENITE ET SELENIATE.

Dans cette série d'expériences, les ions sélénite et séléniate seront mis en présence du minéral pour voir si ce dernier est capable de fixer simultanément ces deux espèces et s'il existe une nette préférence pour un état d'oxydation particulier. Afin de pouvoir comparer les

résultats des expériences correspondant aux espèces du sélénium seules et celles correspondant au mélange des espèces du sélénium, la teneur en solide a été multipliée par deux ($[Cu_2O] = 20 \text{ g/L}$) pour les 'expériences en mélange'. Le pH a été mesuré au début et en fin de réaction. pH_0 correspond au pH du minéral en solution aqueuse avant ajout des espèces du sélénium. pH_f est le pH au bout de 24 heures de réaction.

Il est possible de suivre les quantités accumulées en ions sélénite et séléniate sur Cu_2O (Figure 69) en fonction de leurs concentrations initiales en solution pour un pH final compris entre 6,2 et 7,3. L'ESCA nous permet de voir la forme chimique du sélénium en surface en considérant le pic du sélénium 3d.

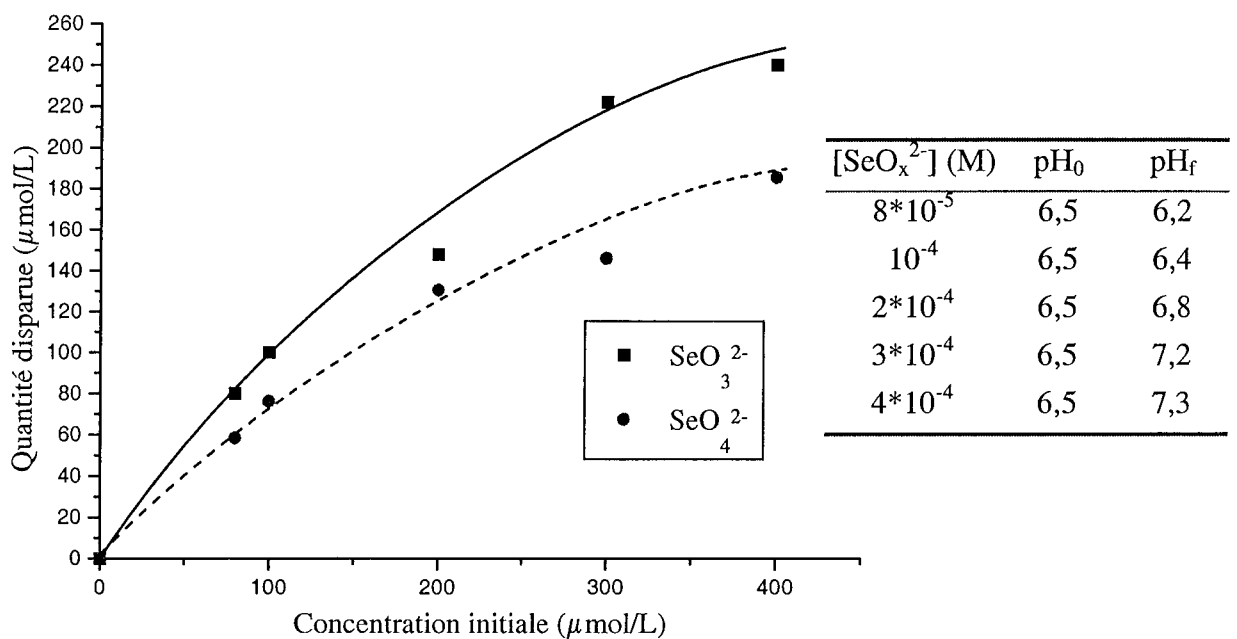


Figure 69 : Adsorption des ions sélénite et séléniate sur la cuprite. $[Cu_2O] = 20 \text{ g/L}$. Sélénite et séléniate en mélange.

Cette série d'expériences nous permet de conclure que le sélénium (IV) et le sélénium (VI) s'adsorbent simultanément sur la cuprite. Le Tableau 23 est un récapitulatif des quantités accumulées en ions sélénite ou séléniate, espèces seules ou mélangées sur la cuprite.

Tableau 23 : Accumulation des ions sélénite et séléniate sur la cuprite.

Espèces accumulées	Concentration initiale ($\mu\text{mol/L}$)	Espèces seules	Espèces mélangées
		Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)
Sélénite	200	14,8 (74 %)	7,4 (74 %)
	400	24,0 (60 %)	12,0 (60 %)
Séléniate	200	9,0 (45 %)	6,5 (65 %)
	400	11,3 (28 %)	9,3 (46 %)

Compte tenu des résultats obtenus, il est possible de dégager les résultats suivants :

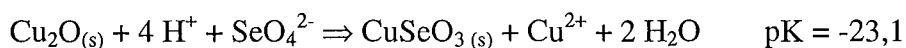
- les ions sélénite et séléniate peuvent s'adsorber seuls ou simultanément, à pH naturel, sur la cuprite.
- la cuprite, comme les oxydes de fer, montrent une plus grande affinité pour l'ion sélénite que pour l'ion séléniate.

La similitude du pourcentage de quantité accumulée (en ions sélénite et séléniate) des espèces seules et mélangées permet de montrer que l'accumulation des ions sélénite et séléniate n'est pas affectée par la présence d'ions séléniate ou sélénite respectivement. En d'autres termes, il n'y a pas de compétition entre les espèces du sélénium (sélénite et séléniate) au niveau de la fixation de ces espèces sur la cuprite.

Conclusion

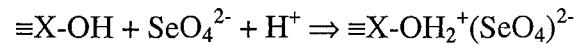
La fixation des ions séléniate sur $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ met en jeu deux mécanismes différents :

- En milieu acide, l'ion séléniate est réduit par le cuivre (I), libéré lors de la dissolution de la cuprite, pour former du cuivre (II) et un ion sélénite. Ces deux derniers réagissent et donnent un précipité de sélénite cuivrique amorphe :



Cette réaction ne se produit que pour des pH inférieurs à 6,0. Une photographie par microscopie électronique à transmission montre un amas de sélénium entre les particules de cuprite. Des analyses par spectroscopie de photoélectrons X permettent de conclure sur la nature du précipité ainsi formé : il s'agit d'un sélénite cuivrique. Les calculs thermodynamiques vérifient les résultats expérimentaux.

- En milieu basique, un phénomène d'adsorption par formation d'un complexe de sphère externe se produit :



L'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite ainsi qu'une modélisation de l'adsorption ont permis de conclure à la formation de ce complexe.

Une légère compétition sélénite / séléniate au niveau de la fixation sur la cuprite a pu être mise en évidence.

CHAPITRE V :

Accumulation des ions sélénite et séléniate sur le
produit d'oxydation de la cuprite : la ténorite
(CuO)

Introduction

L'accumulation du sélénium (IV) et (VI) a été étudiée sur le produit d'oxydation de la cuprite : la ténorite (CuO). L'étude de ce composé présente deux intérêts :

- tout d'abord, il est le composé le plus stable dans les conditions naturelles de surface,
- ensuite, il permet de donner de précieux renseignements sur la réactivité des composés à base de cuivre (II).

L'influence du pH, de la teneur en solide et de l'ajout d'un sel de fond a permis d'identifier les mécanismes de fixation des espèces du sélénium sur ce minéral. Thermodynamiquement, aucune réaction d'oxydo-réduction n'est possible entre les espèces du sélénium considérées (sélénite et séléniate) et la ténorite.

I. CINÉTIQUE DE SORPTION DES IONS SELENITE ET SELENIATE SUR CuO.

Une étude cinétique de la fixation des ions sélénite et séléniate sur la ténorite a tout d'abord été réalisée. La Figure 70 montre l'évolution de la quantité de sélénite ou de séléniate accumulée sur le solide. La quantité maximale de sélénium que l'on puisse fixer sur la ténorite est atteinte au bout de 24 heures. Ce temps d'équilibre sera retenu pour la suite du travail. Cette étude cinétique met aussi en évidence une erreur expérimentale assez conséquente. Cela tient sans doute aux faibles variations de concentrations mesurées notamment dans le cas du mélange ténorite / séléniate.

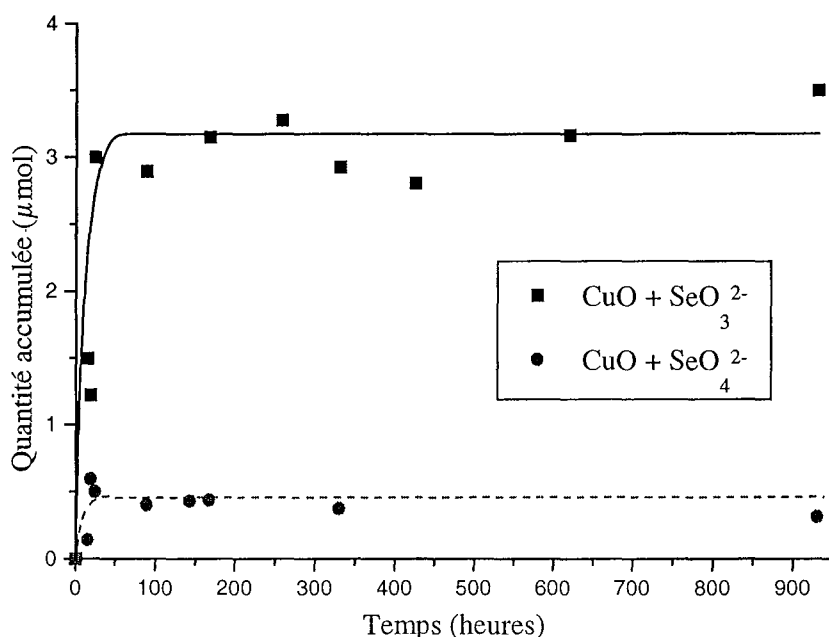


Figure 70 : Cinétique d'adsorption des ions sélénite et séléniate sur CuO.
[CuO] = 30 g/L, [SeO₃²⁻] = [SeO₄²⁻] = 5*10⁻⁴ M, V_{total} = 25 mL. pH compris entre 8,6 et 9,0.

II. INFLUENCE DU pH SUR LA SORPTION.

Deux isothermes ont été réalisées pour des concentrations initiales en ions sélénite et séléniate de $5 \cdot 10^{-4}$ M (Figure 71) et 10^{-4} M (Figure 72) respectivement. Dans les deux cas, la teneur en solide est de 30 g/L. Le pH est ajusté par de faibles ajouts d'acide perchlorique 0,1 M et du NaOH 0,1 M. Les pH représentés sur les figures suivantes sont les pH mesurés à l'équilibre. Les pH initiaux (pHi) et finals (pHf) sont mesurés et certains d'entre-eux sont rassemblés dans les tableaux placés à droite des figures. L'évolution de ceux-ci pourra se révéler être utile par la suite pour l'explication des mécanismes de fixation des espèces du sélénium sur la ténorite.

Afin d'estimer la quantité maximale d'ions sélénite que l'on puisse fixer sur la poudre de CuO par adsorption, un calcul a été effectué. En supposant que les ions sélénite (ou séléniate) recouvrent toute la surface de CuO, la quantité d'ions sélénite nécessaire pour atteindre une monocouche sur la poudre de Cu₂O peut être estimée comme suit :

la mesure de l'aire spécifique est de 0,4 m²/g (par BET / N₂) avec un écart type de 0,1 m²/g.

Pour [CuO] = 30 g/L (soit 0,75 g dans 25 mL), la surface totale est de $0,4 \cdot 0,75 = 0,3$ m² dans 25 mL.

La surface de l'ion sélénite projeté sur un plan (disque) vaut : $\Pi \cdot r^2 = \Pi \cdot (0,239 \cdot 10^{-9})^2 = 1,79 \cdot 10^{-19}$ m² ($\Pi \cdot (0,256 \cdot 10^{-9})^2 = 2,05 \cdot 10^{-19}$ m² pour l'ion séléniate)

Le nombre de molécules sur la surface est de : $m = 0,3 / 1,79 \cdot 10^{-19} = 1,68 \cdot 10^{18}$.

$$(m = 0,3 / 2,05 \cdot 10^{-19} = 1,46 \cdot 10^{18} \text{ pour l'ion séléniate})$$

Soit un nombre de mole sur la surface de $n = m / 6,02 \cdot 10^{23} = 0,28 \cdot 10^{-5}$ dans 25 mL soit un nombre de mole de $2,8 \cdot 10^{-6}$ mol (soit $3,7 \cdot 10^{-6}$ mol/g). ($0,24 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions séléniate)

D'après ce calcul approximatif, une monocouche théorique d'ions sélénite et séléniate sur CuO correspond à $2,8 \cdot 10^{-6}$ mol \pm $0,7 \cdot 10^{-6}$ (pour [CuO] = 30 g/L) et à $2,4 \cdot 10^{-6}$ mol \pm $0,7 \cdot 10^{-6}$ respectivement.

En ce qui concerne la fixation des ions sélénite sur la ténorite (CuO) (Figure 71), on s'aperçoit que l'isotherme correspondante est assez similaire à celle obtenue dans le cas de l'ion sélénite sur la cuprite (Cu₂O). On remarque une forte décroissance de la quantité accumulée vers pH \sim 7 ainsi qu'une totale disparition de l'ion sélénite en solution à des pH inférieurs à 7. La quantité d'ions sélénite accumulée est très supérieure à la monocouche. Ceci nous permet d'augurer d'un mécanisme de précipitation à pH acide comme dans le cas de la cuprite. Pour les pH basiques, cette quantité semble correspondre à une monocouche aux erreurs expérimentales près.

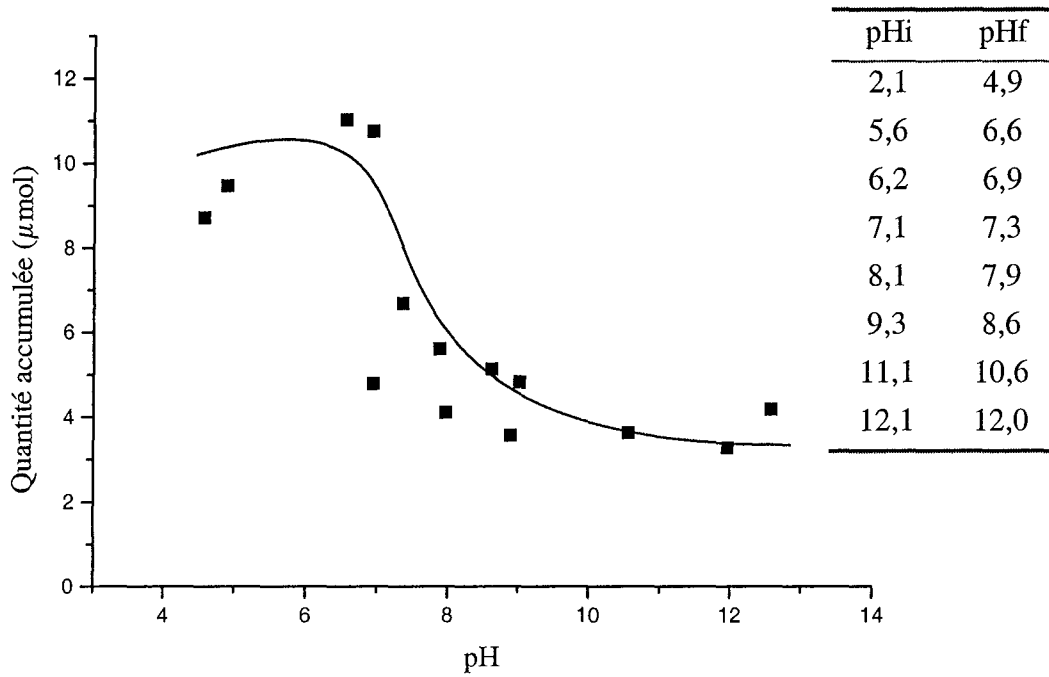


Figure 71 : Adsorption des ions sélénite sur CuO en fonction du pH.
 $[\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{CuO}] = 30 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$.

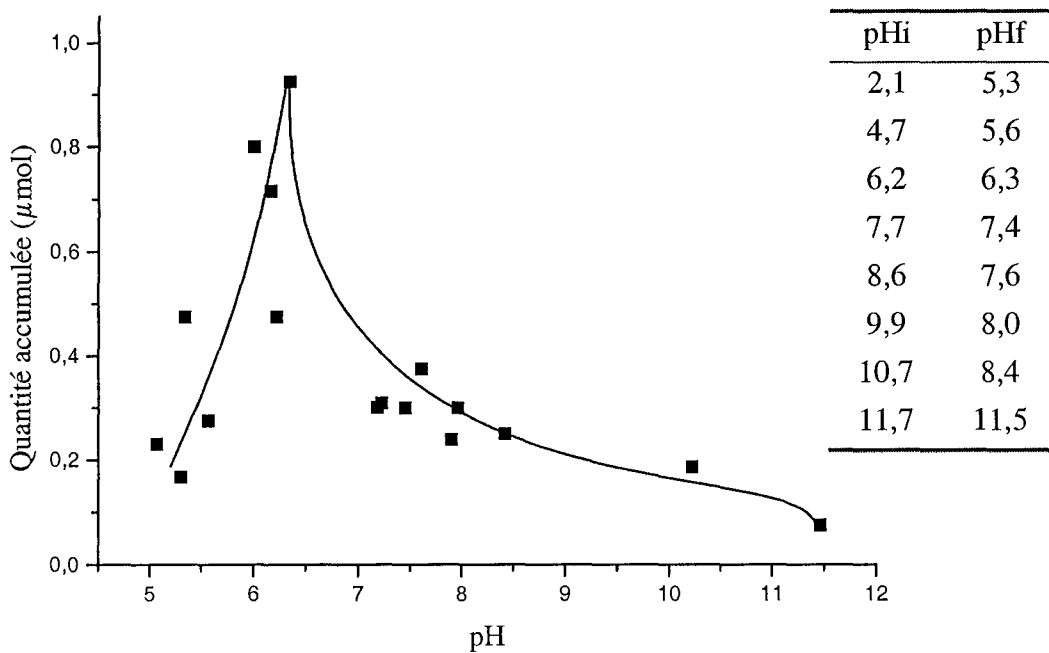


Figure 72 : Adsorption des ions séléniate sur CuO en fonction du pH.
 $[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{CuO}] = 30 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$.

L'isotherme correspondant à la fixation des ions séléniate sur CuO (Figure 72) est tout à fait différente des isothermes obtenues jusqu'à présent. Elle peut aussi se diviser en deux parties distinctes sans pour autant faire appel à plusieurs mécanismes de fixation différents. Pour des pH compris entre 6,5 et 11,5, cette isotherme a une forme commune : on observe une forte décroissance de la quantité accumulée quand les pH deviennent basiques. Les quantités accumulées sont très inférieures à la quantité correspondant à une monocouche. La partie concernant les pH inférieurs à 6,5 est assez inhabituelle car une diminution de la quantité accumulée est observée quand le pH du milieu diminue. Dans les cas étudiés précédemment, un phénomène de précipitation se produisait dans cette partie conduisant à la disparition totale des ions sélénite ou séléniate de la solution (dans le cas de Cu₂O). L'allure de cette isotherme nous permet de conclure qu'il n'y aura pas de précipitation à pH acide dans ce cas. La dissolution de CuO à pH acide peut permettre d'expliquer ce résultat : l'ajout de protons dans le milieu dissout CuO, ce qui fait diminuer la teneur du solide en suspension et donc diminuer le nombre de sites de surface capables d'adsorber l'ion séléniate. L'adsorption est le seul mécanisme de fixation dans ce cas.

III. MECANISMES DE FIXATION A pH ACIDE.

Afin de confirmer la précipitation de l'ion sélénite sur CuO en milieu acide, la poudre d'un mélange de CuO (30 g/L) et d'ions sélénite en forte concentration (10⁻¹ M) en milieu acide (pH final = 4,5 ajusté avec de l'acide perchlorique 0,1 M) est analysée par diffraction des rayons X (XRD) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Le spectre de diffraction des rayons X et les photographies MEB du mélange sont représentés par les Figures 73 et 74.

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier deux composés : la ténorite (CuO) et la chalcocérite (CuSeO₃·2H₂O). Les photographies MEB en électrons secondaires permettent de visualiser les grains de ténorite et les cristaux de chalcocérite. Ces cristaux étaient déjà visibles à la page 63 de ce document lors de la précipitation du sélénite sur la cuprite.

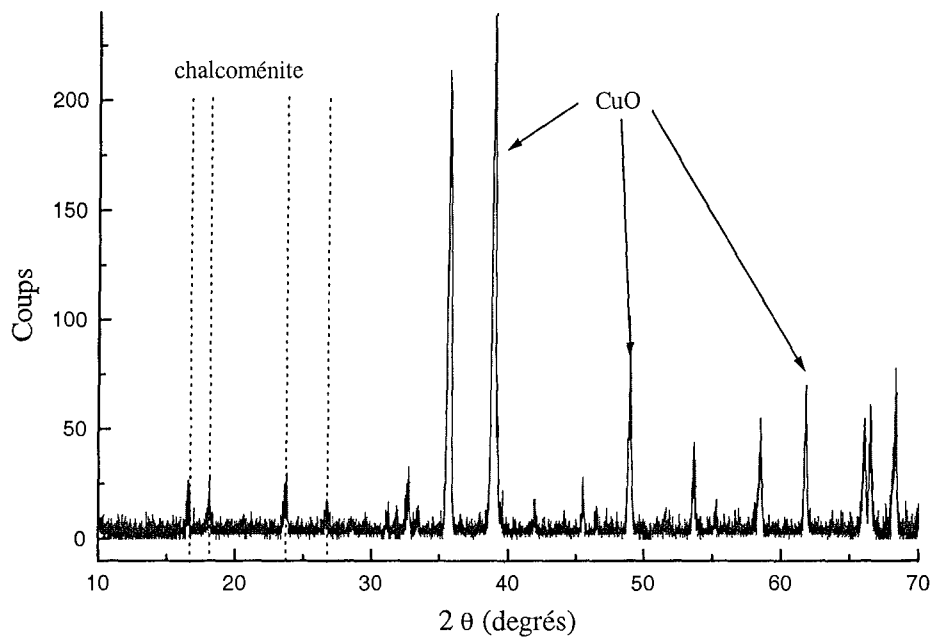


Figure 73 : Diffractogramme du mélange CuO / SeO_3^{2-}
 $[\text{CuO}] = 30 \text{ g/L} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, pHf = 4,5.

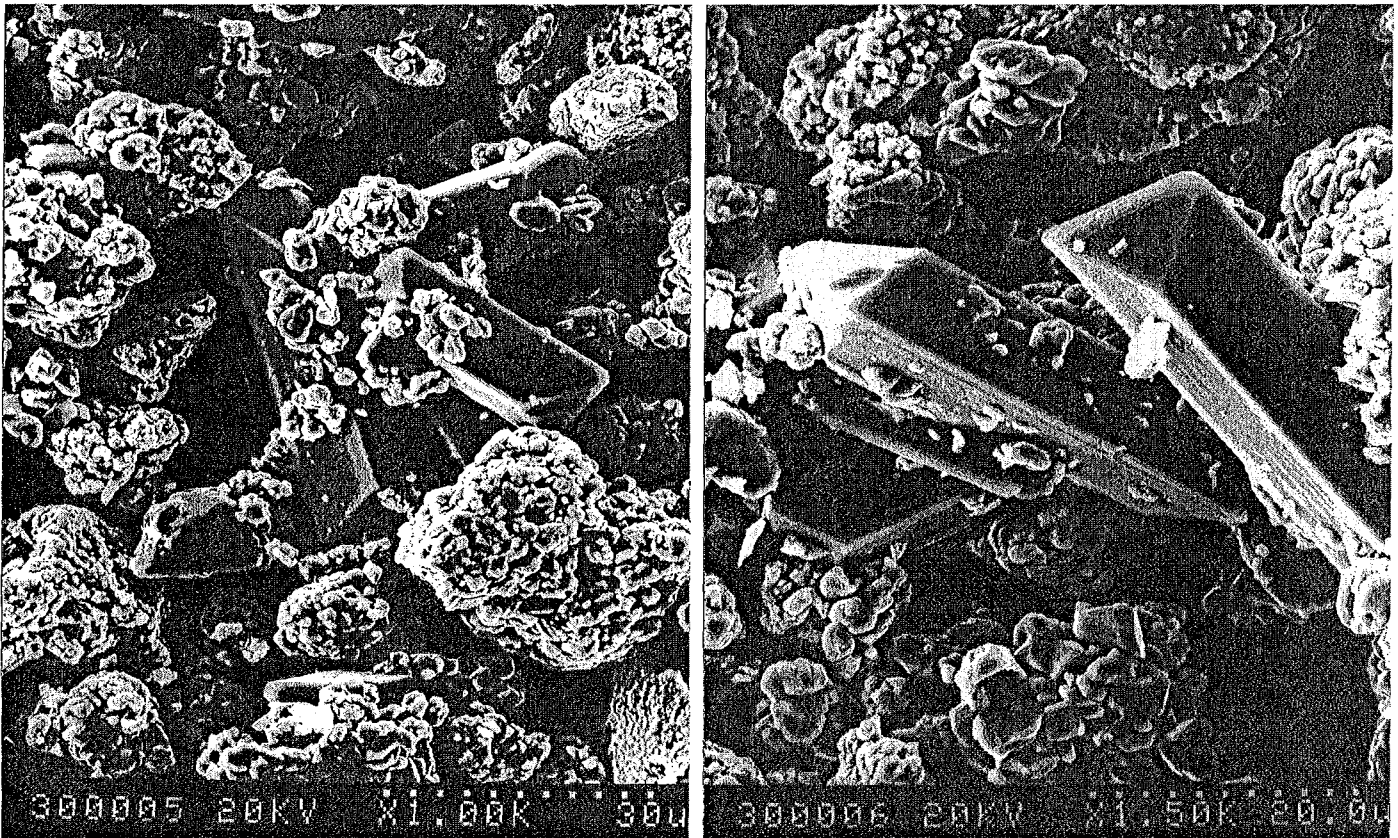
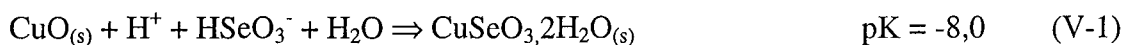
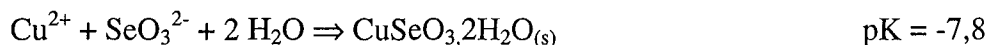


Figure 74 : Photos MEB d'un mélange CuO + SeO_3^{2-} en électrons secondaires.
 $[\text{CuO}] = 30 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, pH final = 4,5.

En présence de protons, CuO libère des ions Cu^{2+} qui réagissent avec SeO_3^{2-} pour former $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon :



Le pK de la réaction bilan est de -8,0.

L'analyse XRD d'un mélange ténorite / séléniate en présence de protons dans les mêmes conditions n'a permis d'identifier que la ténorite.

IV. INFLUENCE DE LA TENEUR EN SOLIDE.

Cette partie concerne l'accumulation des ions sélénite et des ions séléniate sur la ténorite dans un domaine de pH correspondant à la stabilité thermodynamique de ce minéral.

Précédemment, le mécanisme d'adsorption de l'ion sélénite (et de l'ion séléniate) sur la cuprite par formation d'un complexe de sphère interne (ou externe) avait pu être mis en évidence. L'hypothèse de l'adsorption des ions sélénite sur la cuprite avait été vérifiée par la proportionnalité de la quantité accumulée en ions sélénite sur le Cu_2O par rapport à la teneur en solide. Ceci revenait à obtenir une constante de partage indépendante de la masse de Cu_2O introduite dans le milieu. La formation d'un complexe de sphère interne s'expliquait par la faible influence de la force ionique sur le mécanisme d'adsorption.

Les quantités d'ions sélénite (Figure 75) et séléniate (Figure 76) accumulées sur CuO ont été mesurées en fonction de la concentration en adsorbant (10 à 80 g/L) pour un temps de réaction correspondant à une situation d'équilibre dans nos conditions expérimentales. Les barres d'erreur représentées sur les figures correspondent à l'erreur faite lors de l'analyse chimique du sélénium en solution. Pour ces figures, le rapport 'concentration en sélénium (IV ou VI) / teneur en CuO' a été judicieusement choisi afin de voir une disparition de sélénium en solution au pH du milieu et de mesurer cette disparition avec une erreur tout à fait acceptable.

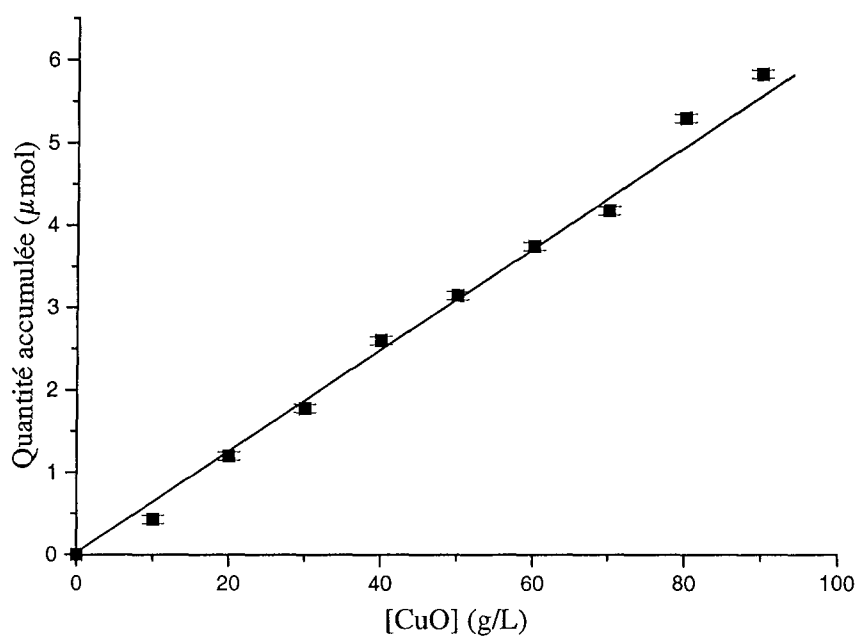


Figure 75 : Evolution de la quantité d'ions sélénite disparue de la solution en fonction de la concentration en CuO. $[\text{CuO}] = \text{variable} + [\text{SeO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 9,0$.

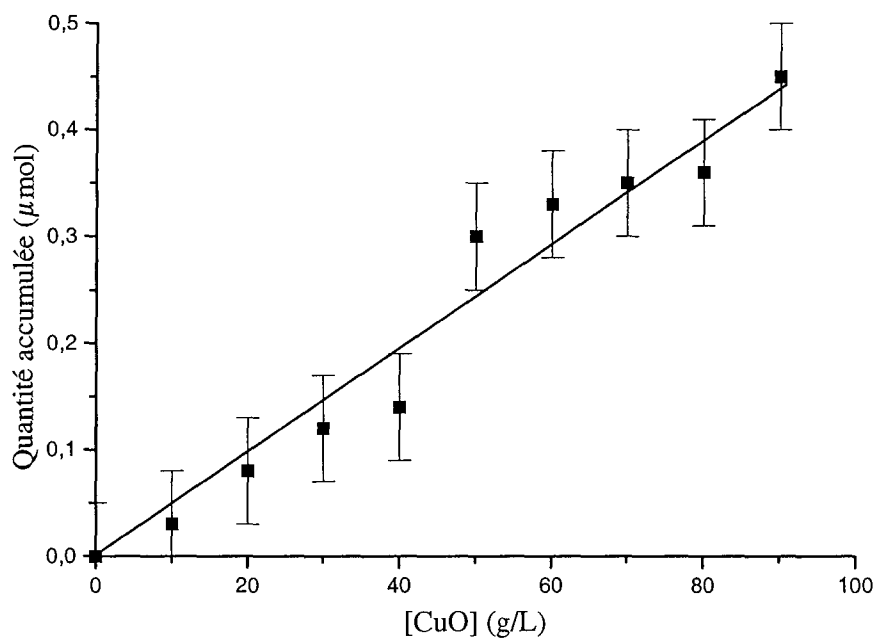


Figure 76 : Evolution de la quantité d'ions séléniate disparue de la solution en fonction de la concentration en CuO. $[\text{CuO}] = \text{variable} + [\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 7,3$.

A l'équilibre, la quantité d'ions sélénite ou séléniate accumulée sur CuO est directement proportionnelle à la teneur en solide. Pour ces deux cas, la quantité accumulée est

inférieure à la monocouche. Ceci nous permet de conclure qu'à pH basique, seul le phénomène d'adsorption se produit.

V. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ADSORPTION.

Afin de préciser la nature du mécanisme d'adsorption, l'influence de la force ionique a été envisagée. L'effet de la salinité du milieu sur l'adsorption du sélénium a été étudié pour un seul sel de fond, le nitrate de sodium. La fixation du sélénium (Figures 77 et 78) a été mesurée en fonction du pH avec ou sans sel de fond ajouté dans le milieu (sans NaNO_3 ou $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$).

Les courbes 'a' et 'b' correspondent au mélange ténorite / sélénite (Figure 77) ou ténorite / séléniate (Figure 78) sans ou avec ajout de sel de fond respectivement.

Un changement de force ionique a une faible influence sur l'adsorption du sélénite sur la ténorite (Figure 77) comparable au cas de l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite (voir Figure 54 page 97). Ceci suggère, comme dans le cas de l'ion sélénite sur la cuprite, la formation d'un complexe de sphère interne :

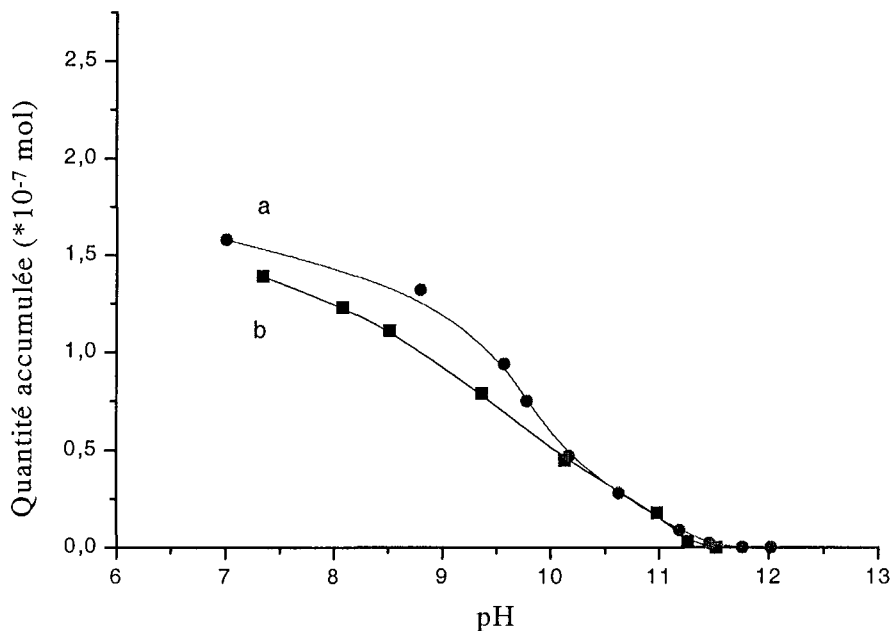
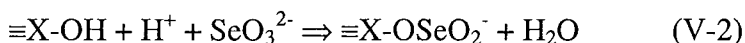


Figure 77 : Influence de la concentration en sel de fond sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la ténorite. $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CuO}] = 10 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$.
(a) sans NaNO_3 et (b) $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$.

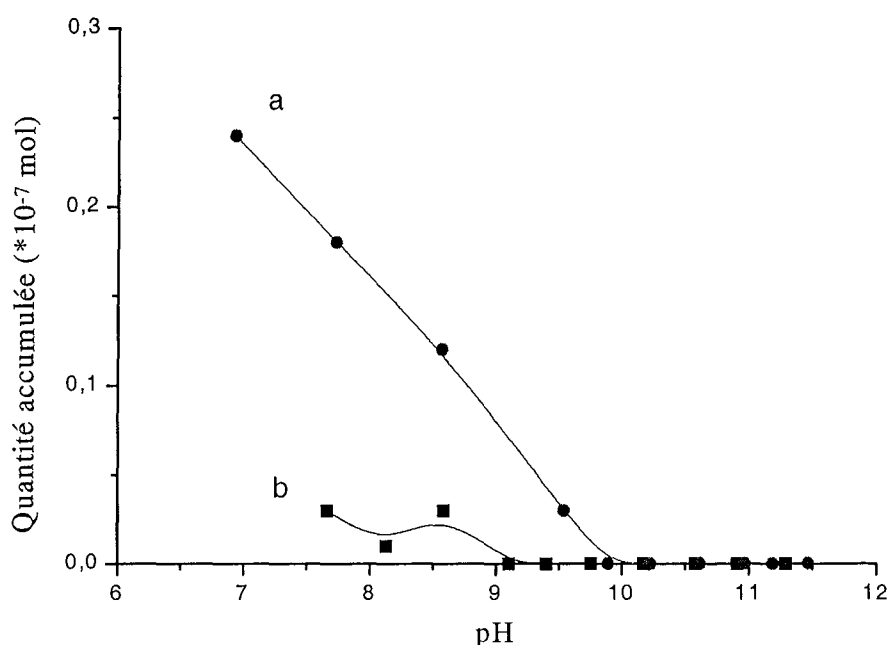
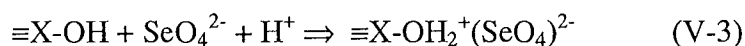


Figure 78 : Influence de la concentration en sel de fond sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la ténorite. $[\text{SeO}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CuO}] = 10 \text{ g/L}$, $V_{\text{total}} = 25 \text{ mL}$.
 (a) sans NaNO_3 , et (b) $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$.

Par contre, le changement de force ionique a une très nette influence sur l'adsorption de l'ion sélénite sur la ténorite (Figure 78) comparable au cas de l'adsorption de l'ion sélénite sur la cuprite (voir Figure 68 page 117). L'adsorption de l'ion sélénite sur la ténorite se produit par formation d'un complexe de sphère externe :



La qualité de la modélisation n'était pas suffisante pour présenter les résultats obtenus pour les courbes des Figures 77 et 78 : le paramètre WSOS/DF, paramètre traduisant l'écart entre la courbe modélisée et les points expérimentaux, n'était pas compris entre 0,1 et 20.

VI. COMPETITION SELENITE / SELENATE AU NIVEAU DE L'ADSORPTION.

Comme dans le cas de l'adsorption du sélénium sur la cuprite, l'objectif de cette partie est de voir si l'accumulation du sélénite et du sélénate est possible simultanément et si une compétition sélénite / sélénate se produit au niveau des sites de surface. Une analyse en

réacteur fermé a été effectuée afin de mesurer la quantité d'ions sélénite ou séléniate accumulée sur le minéral. Le temps de réaction a également été fixé à 24 heures.

Pour étudier la fixation du sélénium sur le minéral, deux séries d'expériences ont été envisagées :

- la première consiste à examiner le comportement l'ion sélénite seuls et séléniate seul vis à vis du minéral,
- la seconde en mettant ces deux espèces en présence de ce même minéral.

VI. 1. Ions sélénite et séléniate seuls.

Les premiers tests sont effectués sur CuO en présence d'ions sélénite ou séléniate seuls. La teneur en solide et les concentrations en sélénium sont respectivement de 10 g/L et de $2 \cdot 10^{-4}$ M ou $4 \cdot 10^{-4}$ M.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Accumulation des ions sélénite et séléniate sur le CuO.

Espèces accumulées	Concentration initiale ($\mu\text{mol/L}$)	Quantité disparue ($\mu\text{mol/L}$)	Adsorption (%)
Sélénite	200	113	56
	400	72	18
Séléniate	200	45	23
	400	34	8

On constate en premier lieu que l'ion sélénite est plus fortement adsorbé sur la ténorite que l'ion séléniate (deux fois plus environ), résultats déjà obtenus avec la cuprite. Il apparaît ensuite que la cuprite accumule davantage les espèces du sélénium que la ténorite (confère Tableau 22 page 119).

VI. 2. Mélange d'ions sélénite et séléniate.

Dans cette série d'expériences, les ions sélénite et séléniate seront mis en présence du minéral pour voir si ce dernier est capable de fixer simultanément ces deux espèces et s'il existe une nette préférence pour un état d'oxydation particulier. La teneur en solide a été multipliée par deux ($[\text{CuO}] = 20 \text{ g/L}$) pour les expériences dites 'en mélange'.

Il est possible de suivre les quantités disparues en ions sélénite et séléniate en fonction de leurs concentrations initiales en solution (Figure 79). Le pH final est compris entre 6,3 et 7,1.

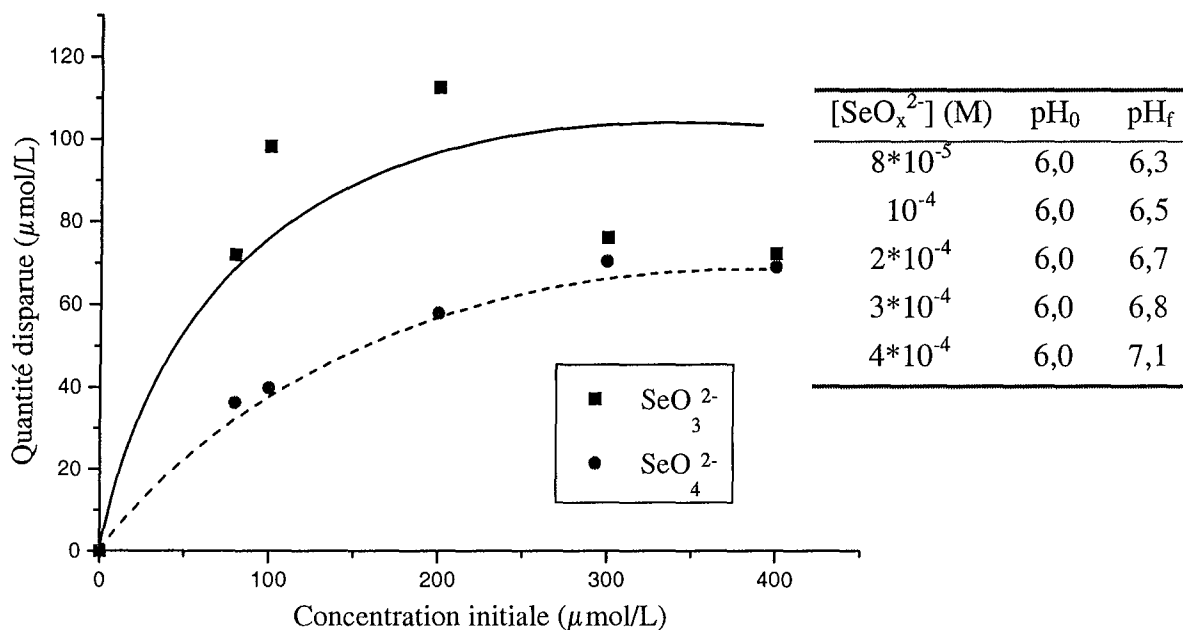


Figure 79 : Adsorption des ions sélénite et séléniate sur la ténorite. [CuO] = 20g/L.
Sélénite et séléniate en mélange.

Cette série d'expériences nous permet de conclure que le sélénium (IV) et le sélénium (VI) s'adsorbent simultanément sur la ténorite. Le Tableau 25 est un récapitulatif des quantités accumulées en ions sélénite ou séléniate, espèces seules ou mélangées sur la ténorite.

Tableau 25 : Accumulation des ions sélénite et séléniate sur la ténorite.

Espèces accumulées	Concentration initiale ($\mu\text{mol/L}$)	Espèces seules	Espèces mélangées
		Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)
Sélénite	200	11,3 (56 %)	5,6 (56 %)
	400	7,2 (18 %)	3,6 (18 %)
Séléniate	200	4,5 (23 %)	2,9 (29 %)
	400	3,4 (8 %)	3,4 (17 %)

Les mêmes conclusions peuvent être formulées que dans le cas de la cuprite à savoir que :

- les ions sélénite et séléniate peuvent s'adsorber seuls ou simultanément, à pH naturel, sur la ténorite,
- la ténorite, comme les oxydes de fer ou la cuprite, montrent une plus grande affinité pour l'ion sélénite que pour l'ion séléniate.

Il est intéressant de noter que les quantités accumulées sont moins importantes que dans le cas de la cuprite (confère Tableau 23 page 121). Dans ce cas, il n'existe aucune

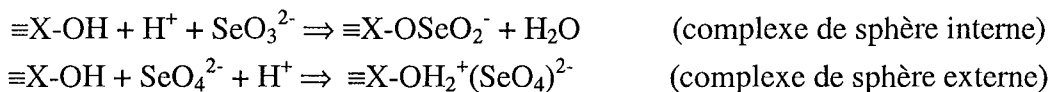
compétition sélénite / séléniate au niveau des sites de surface. Cette absence de compétition s'explique par les faibles quantités d'ions sélénite ou/et séléniate accumulées sur la surface de ténorite : environ 1/10^{ème} de la surface est recouverte de sélénium.

Conclusion

L'influence du pH du milieu sur la fixation des espèces du sélénium sur la ténorite a permis de mettre en évidence deux points importants :

- la dissolution de la ténorite à pH acide, libérant du Cu²⁺, permet de former un précipité de chalcocérite en présence d'ions sélénite. La totale disparition de l'ion sélénite en solution à pH acide et les analyses par diffraction des rayons X confirment ce résultat.
- quand à l'ion séléniate, aucun précipité n'a été observé dans nos conditions expérimentales : l'ion séléniate ne précipite pas avec le Cu²⁺ libéré. Ceci est confirmé par la diminution de la quantité accumulée quand le pH du milieu diminue pour les pH compris entre 5,0 et 6,5. La dissolution de la ténorite est responsable de cette diminution.

La proportionnalité de la quantité accumulée de sélénium en fonction de la teneur en solide permet de justifier un mécanisme d'adsorption à pH basique. L'influence de la force ionique du milieu permet de faire la différence entre une adsorption par formation d'un complexe de sphère interne et externe. La ténorite adsorbe les ions sélénite et séléniate selon :



Dans nos conditions expérimentales, aucune compétition sélénite / séléniate n'a été observée au niveau de l'adsorption.

CHAPITRE VI :

**Etude préliminaire de la fixation des espèces du
sélénium sur les sulfures de cuivre**

Introduction

Les oxydes de cuivre (I) et (II) présentent une forte affinité pour les espèces du sélénium (sélénite et séléniate), seulement selon le potentiel et la concentration en oxygène du milieu, ces oxydes de cuivre seront plus ou moins stables. En milieu réducteur, les oxydes de cuivre ne le sont pas, il est donc nécessaire de considérer cette éventualité en étudiant quelques sulfures de cuivre. En Suède, les déchets radioactifs seront placés dans des conteneurs en cuivre, eux-mêmes entreposés en profondeur dans le milieu géologique. La corrosion de ces conteneurs et les conditions physico-chimiques du milieu pourront être à l'origine de la formation de sulfures de cuivre tels que la chalcocite (Cu_2S), la bornite (Cu_5FeS_4), la covellite (CuS) et la chalcopyrite (CuFeS_2) [145-149]. Le but de cette étude préliminaire est de savoir si les sulfures de cuivre sont capables de piéger les espèces du sélénium (sélénite dans un premier temps) dans les conditions de pH du milieu profond (pH des eaux naturelles compris entre 7 et 9 environ) et s'ils peuvent éventuellement être envisagés comme additifs dans la barrière ouvragée. L'accumulation des ions sélénite et séléniate sur CuS et Cu_2S sera étudiée.

I. MINÉRAUX UTILISÉS ET CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES.

Les quatre minéraux utilisés dans cette étude sont naturels et proviennent de la société 'Ward's Natural Science Establishment'. Afin de disposer de sulfures non oxydés en surface, Fullston et coll. [125] conseillent de les broyer à l'abri de l'air, juste avant utilisation. Une boîte à gants a été utilisée pour travailler en atmosphère contrôlée. Les solutions sont dégazées par un barbotage à l'argon et l'atmosphère interne est composée d'argon de type IC ($\text{O}_2 < 2$ vpm). Un oxymètre a permis de vérifier que la concentration en oxygène en solution n'excédait pas 0,1 mg/L. La quantité de produits oxydés dans l'échantillon est ainsi limitée.

Afin de comparer les capacités de fixation du sélénium (IV) de chacun des sulfures, nous avons essayé d'obtenir des poudres ayant des caractéristiques physiques similaires (taille des grains et surface spécifique). Le Tableau 26 est un récapitulatif de la granulométrie de chaque minéral utilisé. Le d_{20} et le d_{80} correspondent au diamètre minimum atteint par 20 % et 80 % des particules respectivement.

Tableau 26 : Granulométrie des sulfures utilisés.

Minéral	Taille moyenne des particules (μm)	d_{20} (μm)	d_{80} (μm)
Cu_2S	25,6	8,1	31,6
CuFeS_2	43,3	9,3	58,8
Cu_5FeS_4	26,6	7,0	24,6
CuS	31,3	6,4	35,0

Le Tableau 27 représente la surface spécifique mesurée par BET / N₂ pour chacun de ces minéraux. Cette surface est comprise entre 0,15 et 0,25 m²/g.

Tableau 27 : Surface spécifique des sulfures mesurée par BET / N₂.

Minéral	Surface spécifique (m ² /g)
Cu ₂ S	0,15 ± 0,02
CuFeS ₂	0,19 ± 0,02
Cu ₅ FeS ₄	0,16 ± 0,02
CuS	0,25 ± 0,02

II. CINÉTIQUE DE REACTION.

A granulométrie et surface spécifique quasi-similaires, il est possible de comparer les capacités de fixation du sélénite. Tout d'abord, une étude cinétique de la fixation du sélénite sur différents sulfures a été réalisée (Figure 80), afin de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Celui-ci peut être estimé à 48 heures pour tous les sulfures excepté la chalcocite.

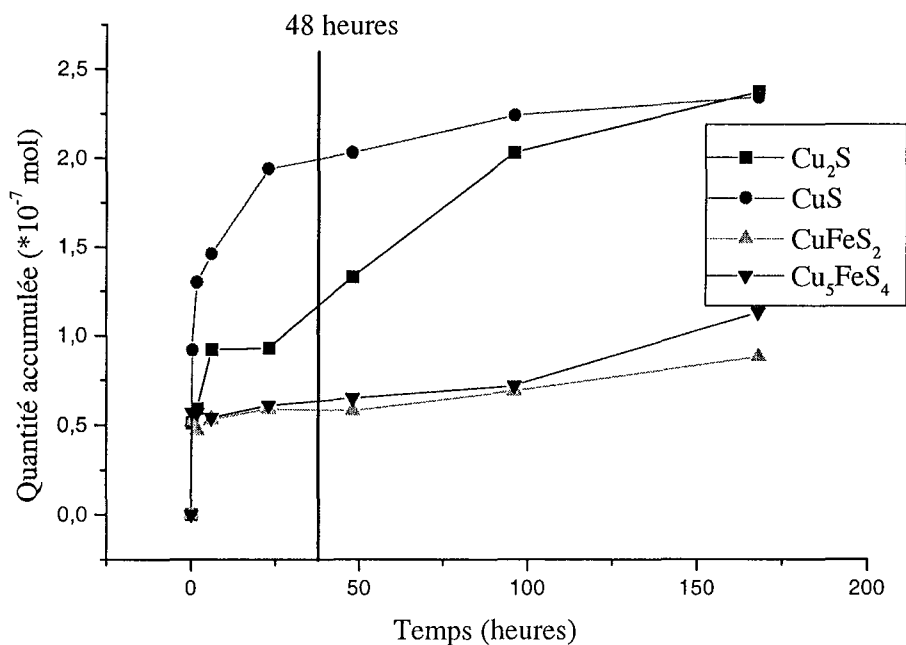
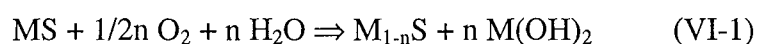


Figure 80 : Cinétique de sorption des ions sélénite sur les sulfures. [Cu₂S] = [CuS] = [CuFeS₂] = [Cu₅FeS₄] = 10 g/L, [SeO₃²⁻] = 10⁻⁵ M dans 25 mL. pH = 6,8-8,0.

La diffraction des rayons X permet de s'assurer de la pureté des produits et l'état de surface des sulfures au bout de 48 heures est vérifié par XPS. Fullston contrôle l'état de surface de ces minéraux naturels en déconvoluant le signal du cuivre $2p_{3/2}$ et explique l'oxydation de ces sulfures selon la réaction :

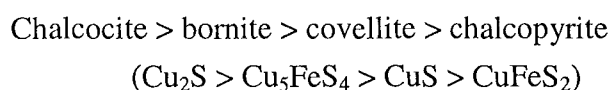


Le signal du cuivre $2p_{3/2}$ se divise en plusieurs contributions : le cuivre associé au soufre (à 932 eV en énergie de liaison), le cuivre associé à un oxygène pour former un oxyde (à 934 eV) et le cuivre associé à un ion hydroxo (à 935 eV). La Figure 81 (parties A, B, C et D) représente le spectre XPS du cuivre $2p_{3/2}$ des sulfures (Cu_2S , Cu_5FeS_4 , CuS et $CuFeS_2$) après avoir réagi avec le sélénite pendant 48 heures. La déconvolution et le calcul du rapport de l'intensité du pic correspondant à l'oxydation (le cuivre associé à un oxygène pour former un oxyde et le cuivre associé à un hydroxyde) par l'intensité du pic correspondant au cuivre associé à un soufre est reporté dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Pourcentage de la partie oxydée sur les sulfures utilisés.

Minéral	% CuO/ CuS
Cu_2S	83,5
Cu_5FeS_4	25,8
CuS	19,5
$CuFeS_2$	15,6

Mise à part la chalcocite (Cu_2S), ces minéraux sont peu oxydés et leur état d'oxydation au bout de 48 heures est comparable aux résultats de Fullston. Celui-ci obtenait un pourcentage (% CuO/ CuS) compris entre 11,9 et 23,8 en plaçant ces sulfures, après broyage, en suspension dans une solution dégazée à l'azote pendant une heure. Il avait observé que l'oxydation suivait l'ordre suivant :



Cet ordre d'oxydation se retrouve dans le Tableau 28. L'apparition de pics satellites du cuivre $2p_{3/2}$ et la forte contribution du pic relatif à l'oxyde nous permettent de conclure que Cu_2S s'oxyde en CuS ou/et en CuO . Une erreur est faite sur l'estimation de la quantité d'ions sélénite accumulée (dans le cas de la chalcocite) due à cette oxydation partielle. D'ailleurs l'augmentation de la courbe illustrant la cinétique de fixation des ions sélénite sur la chalcocite (Figure 80) à partir de 24 heures est très probablement reliée à la cinétique de fixation des ions sélénite sur un produit d'oxydation de celle-ci (CuS , Cu_2O ou CuO).

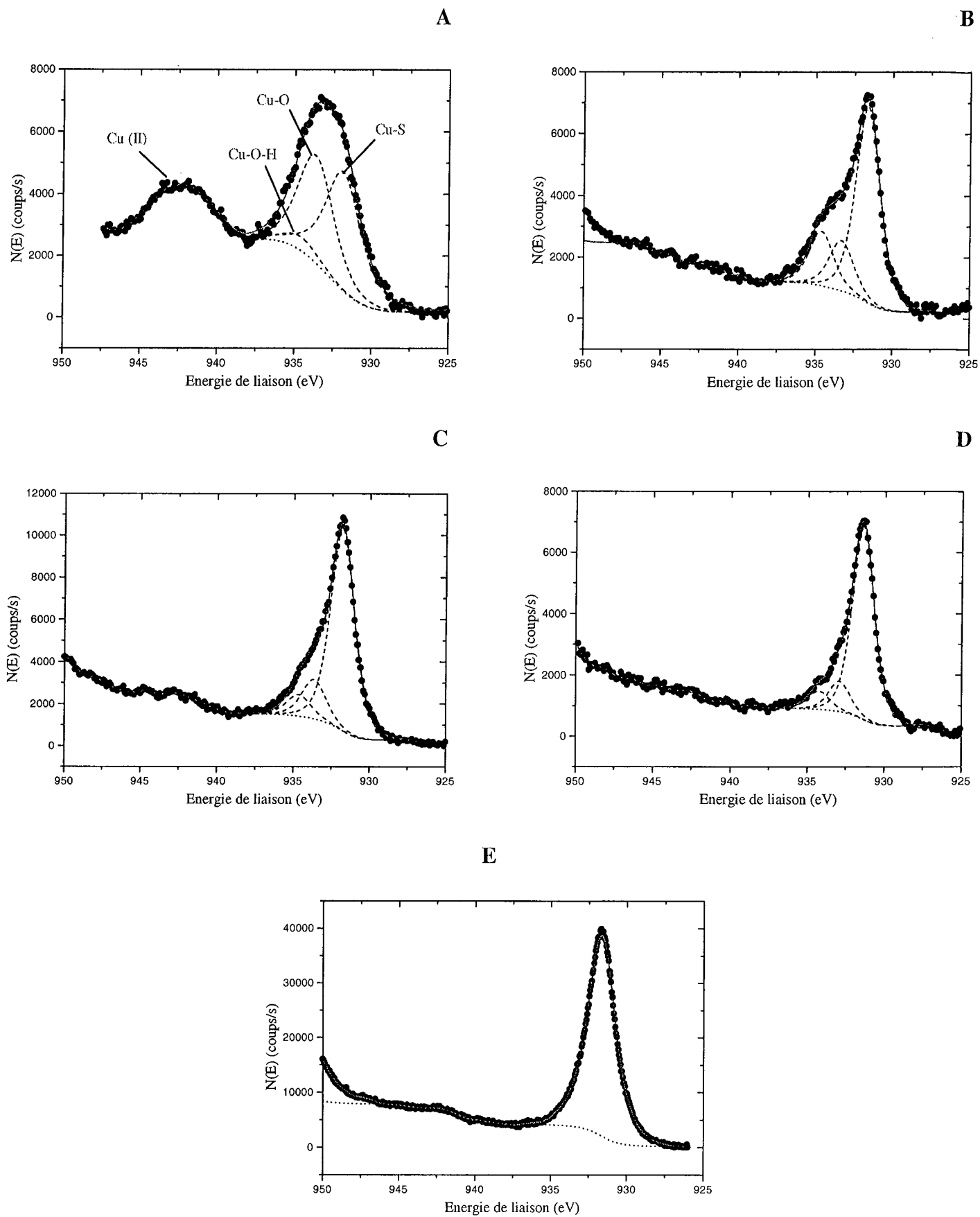


Figure 81 : Spectre ESCA du cuivre $2p_{3/2}$ pour (A) Cu_2S , (B) Cu_5FeS_4 , (C) CuS , (D) CuFeS_2 et (E) Cu_2S de synthèse.

III. SORPTION DU SELENIUM (IV) SUR CES MINERAUX.

Afin de comparer les différentes capacités de fixation du sélénium (IV) en fonction du pH, deux isothermes ont été réalisées. Deux concentrations initiales en sélénium ont été choisies : $2 \cdot 10^{-4}$ M et 10^{-5} M pour une même teneur en solide (10 g/L dans 25 mL).

La Figure 82 permet de faire un certain nombre de remarques quand à la possibilité d'utiliser ces sulfures comme additif dans la barrière ouvragée pour le piégeage du sélénium (IV). Tout d'abord, sur toute la gamme de pH, Cu_2S et CuS sont de meilleurs adsorbants que CuFeS_2 et Cu_5FeS_4 . Ensuite en milieu acide, la totalité du sélénium a disparu de la solution dans le cas de Cu_2S et le CuS et des analyses XPS et XRD montrent que le sélénium est réduit dans ce cas. Des composés de type Cu_2Se ou CuSe peuvent se former à ces pH [6,150].

A pH = 8, un classement par ordre d'affinité pour le sélénium peut être envisagé :

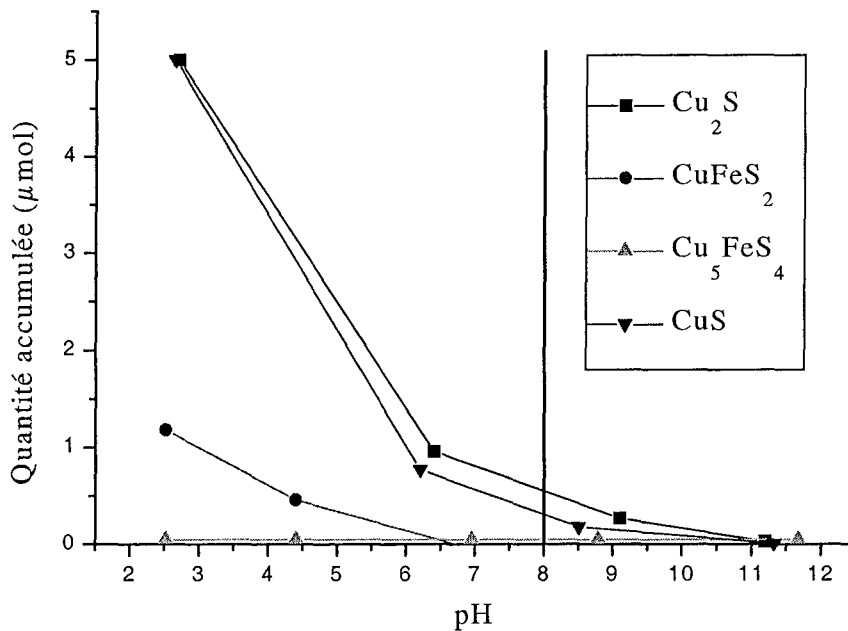
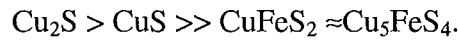


Figure 82 : Adsorption des ions sélénite sur les sulfures en fonction du pH. $[\text{Cu}_2\text{S}] = [\text{CuS}] = [\text{CuFeS}_2] = [\text{Cu}_5\text{FeS}_4] = 10$ g/L, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M dans 25 mL. $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

En milieu basique, une erreur assez importante est faite sur l'estimation de la concentration en sélénium. Il est très difficile de savoir si la fixation des ions sélénite est possible à ces pH (pH ~ 11 à 12). En changeant la concentration initiale en ions sélénite ($[\text{Se}] = 10^{-5}$ M, Figure 83) et en analysant le sélénium par absorption atomique, les mesures de concentration sont plus sensibles et plus précises.

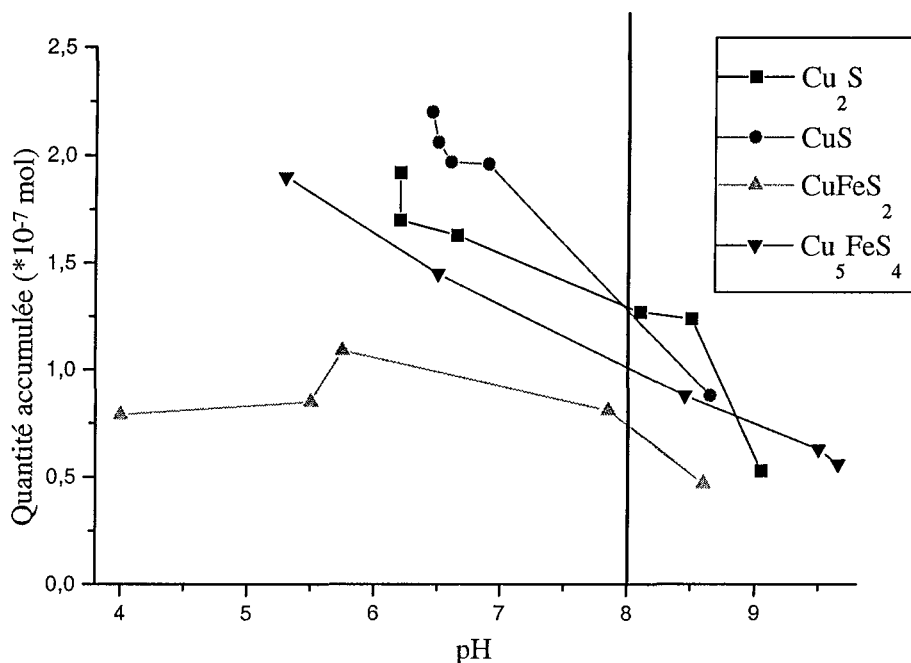


Figure 83 : Adsorption des ions sélénite sur les sulfures en fonction du pH. $[\text{Cu}_2\text{S}] = [\text{CuS}] = [\text{CuFeS}_2] = [\text{Cu}_5\text{FeS}_4] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$ dans 25 mL. $t_{\text{réaction}} = 48 \text{ heures}$.

Pour chacun des points expérimentaux obtenus précédemment, un contrôle du pH (pH initial et final) et du potentiel (potentiel initial et final) a été effectué (voir tableaux en annexe). Le Tableau 29 présente une partie de ces mesures.

Plusieurs remarques peuvent être dégagées de ce tableau :

- Si l'on se reporte aux pages 25 et 26, on s'aperçoit que le potentiel initial mesuré des sulfures en suspension dans l'eau pendant 15 jours appartient à leur zone de stabilité respective dans le diagramme potentiel – pH sauf pour CuS où le potentiel est inférieur à celui de sa zone de stabilité.

- Le potentiel de ces mêmes échantillons augmente avec le temps ce qui correspond à une légère oxydation de ceux-ci. Dans le même temps, leur pH diminue sauf pour la bornite.

- Avec un ajout d'ions sélénite, l'évolution de ces paramètres est légèrement différente mais ces évolutions peuvent s'expliquer par les propriétés physico-chimiques du sélénite en solution. L'augmentation du potentiel peut être due non seulement à l'oxydation des sulfures mais aussi aux propriétés oxydantes des ions sélénite en solution. L'évolution du pH peut être gouvernée par la libération d'espèces basiques en solution ($\text{HO}^- \dots$), par la simple présence du minéral (voir résultats sans ion sélénite) ou par l'ajout d'espèces basiques en solution (SeO_3^{2-}). Les ions sélénite à une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ imposent un pH de 8,8. Les pH finals des

expériences correspondant à cette concentration initiale sont très proches de cette valeur. Il est donc très difficile de tirer des conclusions de ces mesures.

Tableau 29 : Mesures du potentiel et du pH correspondant aux expériences en batch.

Minéral	[SeO ₃ ²⁻] (M)	Temps de réaction	pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
Cu ₂ S	-	15 jours	7,1	6,4	-142	-85
	2*10 ⁻⁴	48 heures	9,1	9,1	-252	-267
	10 ⁻⁵	48 heures	7,6	7,2	-142	-112
CuS	-	15 jours	6,1	5,2	-62	-37
	2*10 ⁻⁴	48 heures	9,1	8,5	-192	-197
	10 ⁻⁵	48 heures	6,4	6,3	-72	-57
CuFeS ₂	-	15 jours	6,9	6,1	-252	-142
	2*10 ⁻⁴	48 heures	9,1	8,8	-307	-289
	10 ⁻⁵	48 heures	7,0	6,9	-157	-112
Cu ₅ FeS ₄	-	15 jours	6,9	8,0	-242	-242
	2*10 ⁻⁴	48 heures	9,4	9,4	-372	-384
	10 ⁻⁵	48 heures	7,4	7,4	-167	-112

Un tableau comparatif (Tableau 30) des capacités de fixation des ions sélénite par les oxydes et sulfures de cuivre a été dressé.

Tableau 30 : Comparatif des capacités d'adsorption des oxydes et sulfures de cuivre pour les ions sélénite. [SeO₃²⁻] = 10⁻⁵ M, [Minéral] = 10 g/L dans 25 mL.

Minéral	pH initial	pH final	Quantité accumulée (μmol/g)	Quantité accumulée (μmol/m ²)
Cu ₂ O	8,5	8,5	1,0	0,833
CuO	8,2	8,2	0,6	1,5
Cu ₂ S	8,7	8,1	0,51	3,4
CuS	9,25	8,65	0,35	1,4
Cu ₅ FeS ₄	5,5	8,45	0,35	2,18
CuFeS ₂	9,0	7,85	0,32	1,68

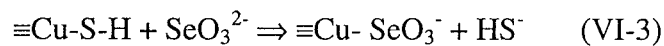
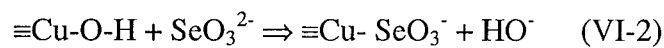
Ce tableau montre tout d'abord que tous les oxydes et sulfures étudiés peuvent sorber le sélénite dans les conditions de pH des eaux naturelles. Il montre également qu'une comparaison des différentes capacités de fixation de ces solides vis à vis du sélénite est difficile car les pH finals, les aires spécifiques, les granulométries de nos produits ne sont pas tout à fait identiques ce qui peut changer considérablement les capacités de fixation.

IV. PROPOSITIONS DE MECANISMES DE FIXATION.

Les résultats précédents ont montré que CuS, Cu₂S, Cu₅FeS₄ et CuFeS₂ accumulent les ions sélénite en quantité appréciable. Des propositions de mécanismes de fixation des ions sélénite sur CuS et Cu₂S ont été suggérées. Ces hypothèses de réaction devraient bien évidemment être vérifiées par des expériences ultérieures.

Deux mécanismes peuvent être proposés afin d'expliquer la disparition du sélénium en de la solution :

- l'ion sélénite pourrait s'adsorber sur les sites de surface (-S-H et -O-H) des sulfures conduisant à une réaction de substitution d'hydroxyle ou de sulfhydryle :



L'influence de la teneur en minéral sur l'accumulation des ions sélénite sur les sulfures pourra confirmer ou infirmer ce résultat. S'il y a échange de groupements sulfhydryle en surface, une analyse de la solution permettra de les détecter.

- l'ion sélénite pourrait aussi réagir avec les sulfures et former des séléniures de cuivre (I) ou (II) (CuSe ou Cu₂Se), composés très stables en solution (voir page 10 et annexe 1 page 161). Les analyses de surface par XPS tendent à aller dans ce sens (Figure 84). Les spectres ESCA du sélénium 3d de deux mélanges comprenant un sulfure de cuivre (CuS ou Cu₂S) et des ions sélénite en milieu acide sont représentés par la Figure 84. Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie de liaison d'un électron du niveau 3d d'un ion sélénite est de 58,3 eV. L'énergie de liaison du sélénium dans ce cas est de 54,2 eV. Cette énergie de liaison est caractéristique du sélénium (-II) : selon Wagner et coll. [132], van der Putten et coll. [151] et plus récemment Lakshmi et coll. [152], le séléniure de plomb (PbSe), le séléniure stanneux (SnSe) et le séléniure de cuivre (β-Cu₂Se) ont cette même énergie. La réaction du sélénite sur les sulfures (CuS et Cu₂S dans un premier temps) produirait donc un séléniure de cuivre.

Ces équilibres d'oxydo-réduction produisent du soufre (0) ou du sulfate. Des analyses en solution seraient nécessaires pour pouvoir proposer un mécanisme de réaction. Le fait que le sélénium ne soit pas visible par XPS sous forme de sélénite à la surface des sulfures

n'implique pas que le phénomène d'adsorption n'existe pas : la quantité d'ions sélénite adsorbée est vraisemblablement trop faible pour être visible à l'ESCA.

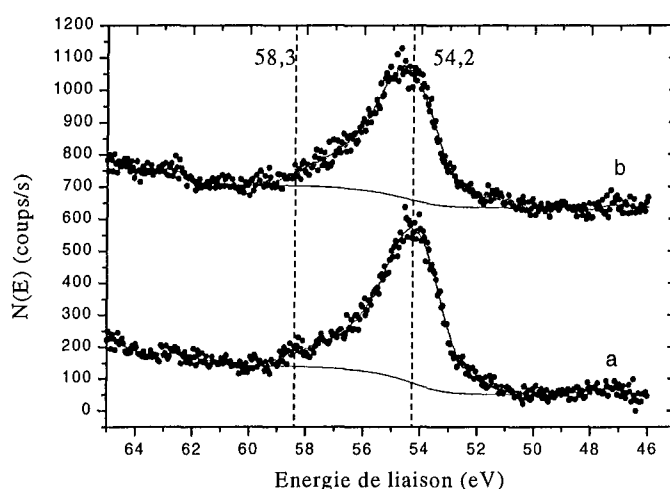


Figure 84 : Spectres ESCA du sélénium 3d du (a) Cu_2S en présence d'ions sélénite et en milieu acide et (b) CuS en présence d'ions sélénite et en milieu acide.
 $[\text{Cu}_2\text{S}] = [\text{CuS}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans 25 mL, $\text{pH} = 2,6 - 2,7$.

V. COMPARAISON AVEC LA FIXATION DE L'ION IODURE.

En règle générale, les minéraux qui accumulent l'ion sélénite, accumulent aussi l'ion séléniate en proportion légèrement inférieure : c'est le cas de la pyrite [3,94], de la goéthite [97], de la kaolinite [104], de la montmorillonite [104], de la ténorite [53], de l'alumine [101,144] ... Il y a une forte probabilité pour que l'ion séléniate soit fixé par les sulfures de cuivre étudiés précédemment. Il fallait aussi vérifier que l'ion iodure est piégé par ces sulfures. Une comparaison iodure / sélénite a donc été réalisée (Tableau 31). Le pH des eaux naturelles étant compris entre 7 et 9, les sulfures (sauf peut être la chalcopirite) pourront fixer les ions sélénite, séléniate et iodure.

Les sulfures, mis à part la chalcocite, montrent en général une plus grande affinité pour l'ion iodure que pour l'ion sélénite (de l'ordre de 30 à 50 %).

Tableau 31 : Comparatif des capacités d'adsorption des sulfures de cuivre pour l'ion sélénite et l'ion iodure. $[\text{SeO}_3^{2-}] = [\text{I}^-] = 10^{-5}$ M, [Minéral] = 10 g/L dans 25 mL.

Minéral	Iodure			Sélénite		
	pH initial	pH final	Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)	pH initial	pH final	Quantité accumulée ($\mu\text{mol/g}$)
CuS	6,5	6,9	4,54	5,6	6,2	3,08
Cu ₂ S	8,0	7,4	2,82	5,6	6,4	3,81
CuFeS ₂	6,7	6,8	1,80	7,3	7,0	0,0
Cu ₅ FeS ₄	7,1	8,0	1,52	6,3	7,1	1,25

VI. FIXATION DU SELENIUM (IV) ET (VI) SUR Cu₂S ET CuS.

VI. 1. Synthèse de Cu₂S et préparation de CuS.

Les analyses XPS avaient permis d'observer une oxydation de la chalcocite naturelle. Il est probable que le comportement de ce produit légèrement oxydé diffère sensiblement de celui de Cu_{2,0}S. C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point un protocole de synthèse nous permettant d'obtenir Cu_{2,0}S. Cette méthode consiste à ajouter du sulfure de sodium (Na₂S,9H₂O) en léger excès à Cu₂O. On enlève l'excès de sulfure par plusieurs rinçages à l'eau distillée. L'obtention de Cu_{2,0}S nécessite un contrôle strict des propriétés réductrices du milieu de synthèse. Le produit obtenu est vérifié par ESCA et par XRD. La diffraction des rayons X précise sa stoechiométrie et la spectroscopie de photoélectrons X confirme la pureté (Figure 81 partie E) de celui-ci en examinant les couches superficielles. L'absence de satellite et de dédoublement du pic principal sur le spectre du cuivre 2p est caractéristique de la qualité du produit.

La covellite commerciale (CuS, Alfa product 97 %) a été utilisée pour étudier la fixation des espèces du sélénium. Trois rinçages à l'eau distillée sous azote sont nécessaires pour enlever toutes traces de sulfate de cuivre [111].

VI. 2. Fixation des ions sélénite et séléniate sur Cu₂S et sur CuS.

Dans cette série d'expériences, les ions sélénite et séléniate ont été mis en présence du minéral pour voir si ce dernier est capable de fixer simultanément ces deux espèces et s'il existe une nette préférence pour un état d'oxydation particulier. Il est possible de suivre les quantités accumulées en ions sélénite et séléniate sur Cu₂S et CuS en fonction de leurs concentrations initiales en solution.

D'après les tests réalisés sur le minéral naturel, on sait que la chalcocite est capable d'accumuler les ions sélénite. Il n'est en outre pas possible d'estimer avec précision la quantité d'ions sélénite accumulée dans ce cas. En mettant ces deux espèces en présence de ce minéral, une comparaison sélénite / séléniate au niveau de la sorption sera possible.

Une teneur de 40 g/L en CuS (Figure 85) permet de faire disparaître 80 $\mu\text{mol/L}$ d'ions sélénite et 19 $\mu\text{mol/L}$ d'ions séléniate de la solution, pour une concentration initiale en ions sélénite et en ions séléniate de 400 $\mu\text{mol/L}$, soit 2,0 μmol et 0,47 μmol pour un gramme de solide respectivement.

Deux teneurs en solide pour la chalcocite ont été choisies : 5,56 (Figure 86) et 27,8 g/L (Figure 87). La Figure 86 montre que la totalité des ions sélénite et que la moitié des ions séléniate ont disparu de la solution. En réduisant la quantité de solide en suspension, la quantité maximale d'ions sélénite que l'on puisse fixer en présence d'ions séléniate pourra être connue. Une teneur de 5,56 g/L en Cu_2S permet de faire disparaître de la solution une concentration de 211 $\mu\text{mol/L}$ en sélénite et 102 $\mu\text{mol/L}$ pour une concentration initiale en ions sélénite et en ions séléniate de 400 $\mu\text{mol/L}$, soit 38 μmol et 18 μmol pour un gramme de solide respectivement.

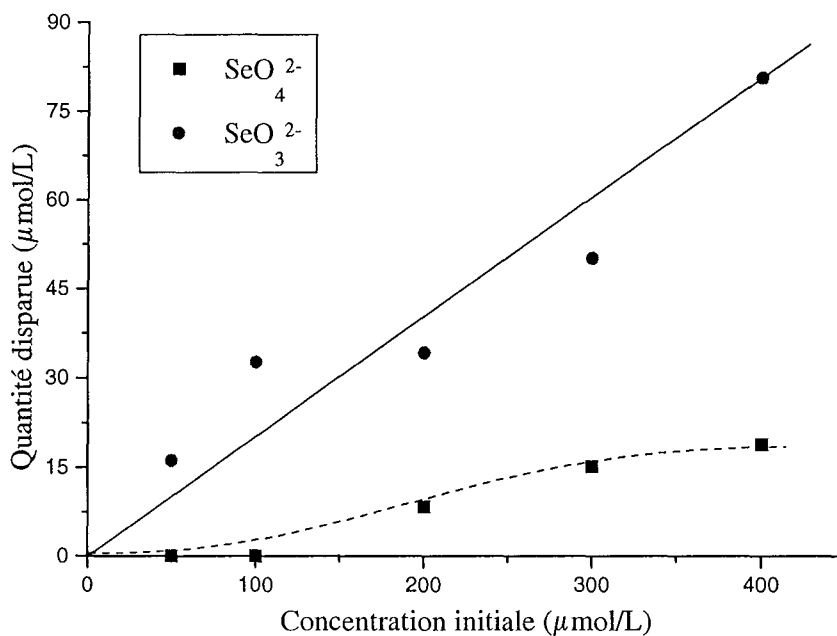


Figure 85 : Adsorption des ions sélénite et séléniate sur CuS. $[\text{CuS}] = 40 \text{ g/L}$.

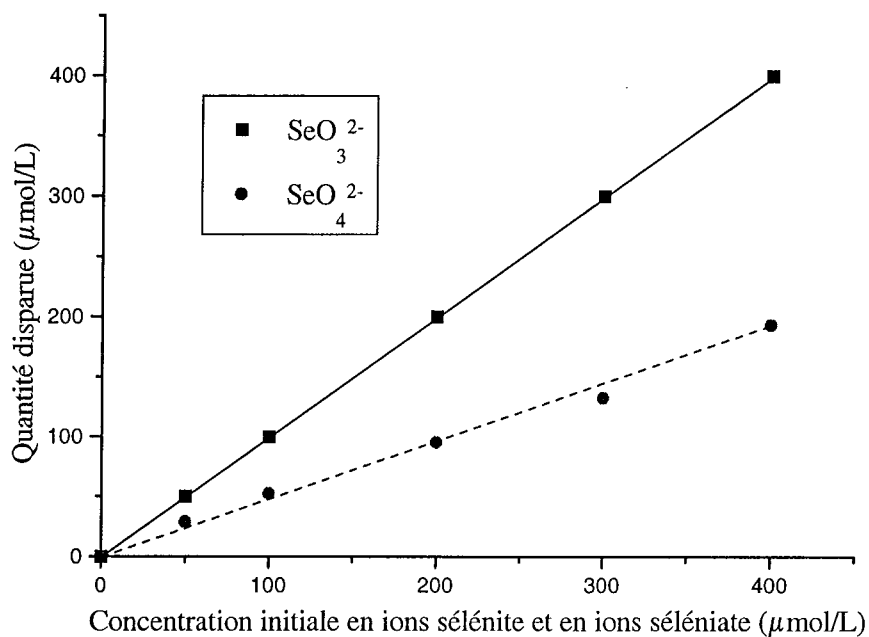


Figure 86 : Sorption des ions sélénite et séléniate sur Cu₂S. [Cu₂S] = 27,8 g/L.

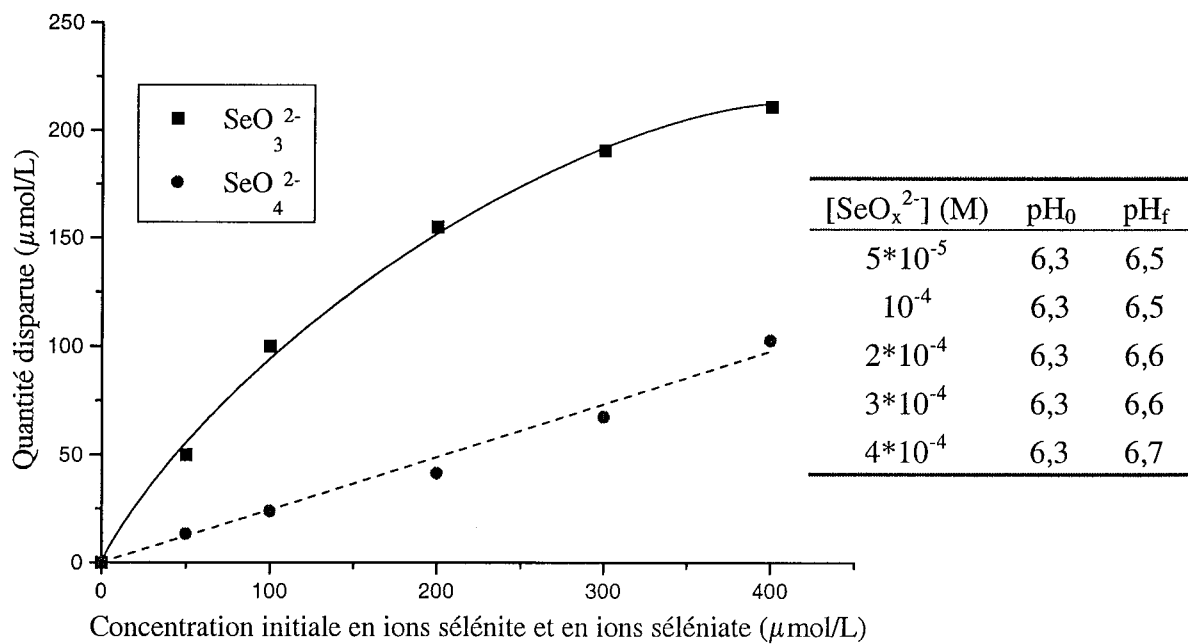


Figure 87 : Sorption des ions sélénite et séléniate sur Cu₂S. [Cu₂S] = 5,56 g/L.

Pour cette dernière expérience, le pH a été mesuré. pH_0 correspond au pH du minéral en solution aqueuse avant ajout des espèces du sélénium. pH_f est le pH au bout de 24 heures de réaction. L'évolution de ce paramètre n'est pas significative pour tirer des conclusions. De plus, comme nous l'avons souligné précédemment, plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette augmentation de pH (ajout de sélénite en solution, mécanisme de fixation avec relargage d'ions hydroxyle...).

Tout comme les minéraux naturels, la chalcocite synthétique fixe plus de sélénite que la covellite commerciale. L'accumulation des ions sélénite et séléniate est possible et peut se faire simultanément. Ces deux sulfures accumulent moins d'ions séléniate que d'ions sélénite : Cu_2S accumule deux fois moins d'ions séléniate que d'ions sélénite et CuS quatre fois moins.

Conclusion

Ces tests préliminaires montrent que les sulfures de cuivre peuvent aussi accumuler les ions sélénite tout comme les oxydes de cuivre. Ces minéraux peuvent également fixer les ions iode en quantité quasi-identique. La cinétique de réaction est relativement rapide et l'équilibre est atteint en 48 heures. Les sulfures mixtes cuivre / fer sont moins efficaces que la covellite et la chalcocite. Ces deux derniers peuvent d'ailleurs accumuler simultanément les ions sélénite et séléniate.

La plus grande difficulté de ce travail a été de limiter l'oxydation de ces sulfures et principalement de la chalcocite naturelle. L'argon utilisé pour dégazer l'eau ultrapure contient de l'oxygène (au maximum 2 ppm) qui oxyde en surface ces sulfures. Des efforts devront être faits afin de limiter la quantité d'oxygène résiduel. Une étude plus approfondie permettrait de conclure sur les mécanismes de fixation des ions sélénite sur les sulfures étudiés.

CONCLUSION GENERALE

L'absence de données dans la littérature concernant la fixation des espèces du sélénium sur les composés à base de cuivre et la capacité qu'avaient ces composés à fixer l'iode, nous ont conduit à étudier les mécanismes de fixation des espèces du sélénium sur ces composés.

La fixation des ions sélénite sur la cuprite a tout d'abord été étudiée et deux mécanismes de sorption ont été identifiés selon le pH du milieu :

En milieu acide, l'ion sélénite précipite sous forme de chalcocite (Cu_2O) suite à la dissolution de la cuprite en Cu^+ , puis dismutation de celui-ci en Cu^{2+} et en cuivre élémentaire et réaction de Cu^{2+} avec SeO_3^{2-} . Les techniques d'analyse du solide (XRD, XPS, MEB / EDX) ont permis de caractériser le produit précipité (Cu_2O). Le cuivre élémentaire n'a pu, quant à lui, être mis en évidence.

En milieu basique, l'adsorption de l'ion sélénite par échange de groupements hydroxyle (et formation d'un complexe de sphère interne) a lieu. La proportionnalité de la quantité en ions sélénite accumulée sur Cu_2O non oxydé en fonction de la teneur de Cu_2O en suspension et le fait que les quantités accumulées pour différentes concentrations soient de l'ordre de grandeur de celle qui correspondrait à une monocouche (pour un temps de réaction de 5 minutes) confirment l'adsorption des ions sélénite sur la cuprite. La faible influence de l'ajout d'un sel de fond sur l'adsorption des ions sélénite sur la cuprite a permis de conclure à la formation d'un complexe de sphère interne. La quantité d'ions sélénite adsorbée est voisine de celle correspondant aux ions iode sur Cu_2O à paramètres physico-chimiques équivalents (pH, rapport V/m ...).

Suite à une oxydation des particules de Cu_2O , une réaction chimique se produit entre le produit d'oxydation de la cuprite ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) et l'ion hydrogénosélénite (HSeO_3^-). Cette précipitation de surface s'ajoute à l'adsorption et celle-ci implique une quantité de sélénite accumulée quasi-constante, et ce quelle que soit la teneur en solide. Ces deux mécanismes à pH basique sont confirmés par une photographie MET et une analyse par XPS. En ce qui concerne la réaction chimique, la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et d'un précipité à base de sélénium (IV) à la surface des particules de cuprite a été mise en évidence par XPS. D'autres expériences sont nécessaires afin de prouver formellement la possibilité de cette réaction chimique. Aucune réaction d'oxydo-réduction n'a été observée entre l'ion sélénite et la cuprite malgré la possibilité thermodynamique de cette réaction.

Les ions chlorure interagissent sur la précipitation à pH acide en formant un précipité de CuCl avec le cuivre (I) libéré. En milieu basique, les ions chlorure limitent l'adsorption des ions sélénite par compétition au niveau des sites de fixation et agissent sur le processus de précipitation de surface par le biais d'une limitation de l'oxydation de la surface de la cuprite en $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

La fixation des ions séléniate sur $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ met en jeu deux mécanismes différents :

En milieu acide, l'ion séléniate est réduit par le cuivre (I), libéré par la cuprite, pour former du cuivre (II) et un ion sélénite. Ces deux derniers réagissent et donnent un précipité de sélénite cuivrique amorphe ($\text{CuSeO}_3_{(s)}$). Les techniques d'analyse de surface (par XPS et par MET) ont permis de suspecter la présence de sélénite cuivrique.

En milieu basique, un phénomène d'adsorption par échange de groupements hydroxyle se produit. L'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'ion séléniate sur la cuprite ainsi qu'une modélisation de l'adsorption ont permis de conclure à la formation d'un complexe de sphère externe. La faible compétition sélénite / séléniate au niveau de la fixation sur la cuprite a pu être mise en évidence.

Deux mécanismes sont à l'origine de l'accumulation des ions sélénite sur la ténorite (CuO) : la précipitation à pH acide sous forme chalcopérite et l'adsorption par formation d'un complexe de sphère interne. Quant à l'ion séléniate, seule l'adsorption par formation d'un complexe de sphère externe se produit.

Les tests préliminaires concernant l'accumulation des ions sélénite sur les sulfures de cuivre montrent que ces sulfures, et principalement la covellite (CuS) et la chalcocite (Cu_2S), peuvent aussi accumuler les ions sélénite. Les sulfures mixtes cuivre / fer (CuFeS_2 et Cu_5FeS_4) sont moins efficaces que Cu_2S et CuS . Ces minéraux fixent les ions iodure en quantité quasi-identique. La cinétique de réaction est relativement rapide et l'équilibre est atteint en 48 heures. Cu_2S et CuS peuvent d'ailleurs accumuler simultanément les ions sélénite et séléniate.

Le piégeage des ions sélénite et séléniate a donc été étudié en tenant compte des données physico-chimiques rencontrées dans le milieu naturel :

- le *potentiel* en étudiant des minéraux présentant des zones de stabilité différentes dans le diagramme potentiel / pH (oxydes et sulfures de cuivre),
- le *pH* en traçant des isothermes pour chaque minéraux étudiés,
- et l'influence d'*interférents* (ions chlorures dans le cas de la sorption des ions sélénite sur la cuprite).

Ceci a permis de démontrer que les composés à base de cuivre sont de bons substrats capables de retenir les ions sélénite et séléniate. Certains d'entre eux accumulent également l'iodure comme Cu_2O , Cu_2S , CuS et CuFeS_2 , ce qui est une propriété intéressante dans le contexte d'un stockage en couche géologique profonde.

Les perspectives de ce travail concernent principalement l'étude des mécanismes de sorption des espèces du sélénium sur ces sulfures. Les techniques d'analyse du solide et de la solution permettront d'identifier les mécanismes mis en jeu.

En vue d'une application à cette étude dans le cadre d'un stockage, il conviendrait de vérifier si les oxydes et sulfures de cuivre sont aussi efficaces en présence d'argile (smectite...), si ces minéraux sont capables de piéger d'autres radioéléments anioniques (TcO_4^-) ou s'il existe d'autres interférents pouvant réduire la capacité de rétention de ces minéraux envers ces radioéléments (effet des carbonates, des sulfures...).

Il conviendrait également de vérifier si l'accumulation des ions iodure et des ions sélénite est possible sur les minéraux choisis ou si au contraire, il y a compétition au niveau des sites de surface ou réaction chimique entre ces espèces.

Le cuivre (0) mérite également une attention particulière étant donné que celui-ci peut être à l'origine de réaction d'oxydo-réduction avec les ions sélénite et séléniate et qu'il est utilisé comme conteneur de déchets radioactifs en Suède. La compatibilité de ce cuivre élémentaire avec le milieu (conteneur en acier...) devra également être vérifiée.

La modélisation des isothermes obtenues sera également une priorité par la suite. Etant donné qu'il est très difficile de déterminer les constantes d'acidité de surface des oxydes de cuivre, la modélisation nous oblige à optimiser les constantes d'acidité, donc à augmenter l'erreur commise sur l'estimation de la constante d'adsorption. En utilisant le code de calcul MUSIC, il n'est pas nécessaire de disposer de ces constantes, donc la modélisation n'en sera que meilleure. Une comparaison des constantes d'acidité et d'adsorption selon les modèles considérés (MUSIC et FITEQL) sera alors envisageable.

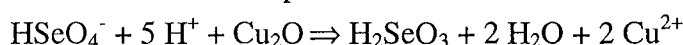
ANNEXES

Annexe 1 : Calculs thermodynamiques concernant les réactions d'oxydo-réduction entre les espèces du sélénium et les composés à base de cuivre.

Sélénium (VI) / Cu₂O.

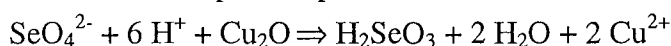
Réduction sélénium (VI) ⇒ sélénium (IV)

Pour un pH inférieur à 1,9,



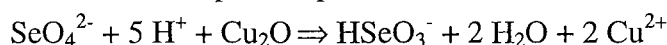
$$\text{A pH} = 1,8, K_{\text{app}} = 10^{24,8}$$

Pour un pH compris entre 1,9 et 2,6,



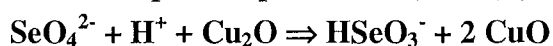
$$\text{A pH} = 2,3, K_{\text{app}} = 10^{23,1}$$

Pour un pH compris entre 2,6 et 6,0,



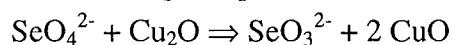
$$\text{A pH} = 4,0, K_{\text{app}} = 10^{17,8}$$

Pour un pH compris entre 6,0 et 8,0,



$$\text{A pH} = 7,0, K_{\text{app}} = 10^{6,7}$$

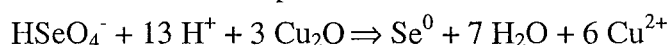
Pour un pH supérieur à 8,0,



$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{7,0}$$

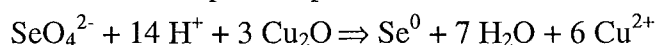
Réduction sélénium (VI) ⇒ sélénium (0)

Pour un pH inférieur à 1,9,



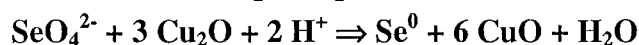
$$\text{A pH} = 1,8, K_{\text{app}} = 10^{54,5}$$

Pour un pH compris entre 1,9 et 6,0,



$$\text{A pH} = 4,0, K_{\text{app}} = 10^{37,0}$$

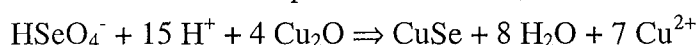
Pour un pH supérieur à 6,0,



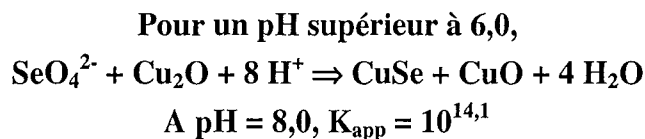
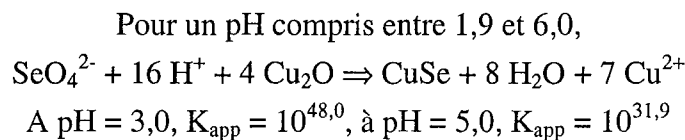
$$\text{A pH} = 8,0, K_{\text{app}} = 10^{4,1}$$

Réduction sélénium (VI) ⇒ sélénium (-II)

Pour un pH inférieur à 1,9,



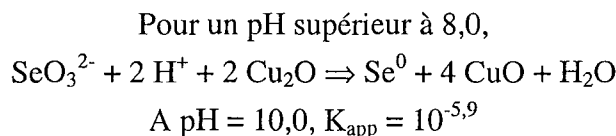
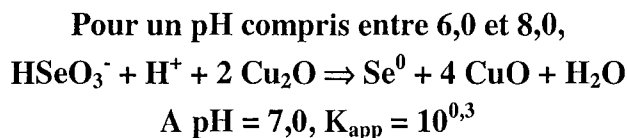
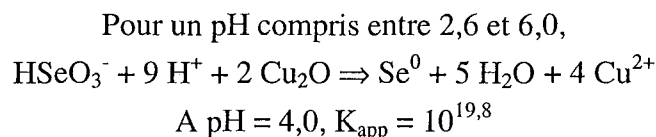
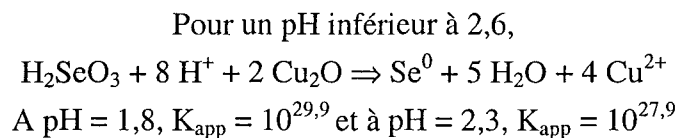
$$\text{A pH} = 1,8, K_{\text{app}} = 10^{57,2}$$



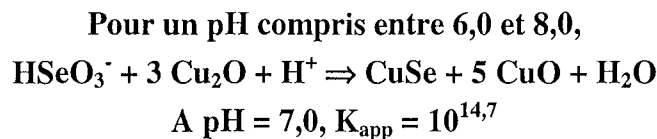
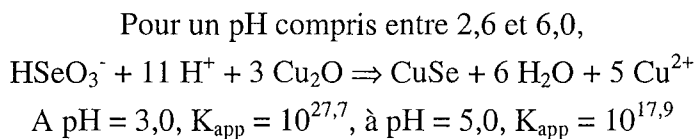
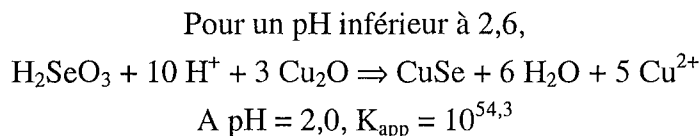
Thermodynamiquement, à un pH correspondant à ceux rencontrés dans le milieu naturel (équilibres en gras), Cu_2O peut réduire l'ion séléniate en ion sélénite, en sélénium élémentaire ou en ion séléniure. Les équilibres sont très déplacés lors de la formation de séléniure de cuivre.

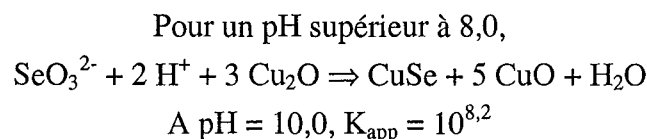
Sélénium (IV) / Cu_2O .

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (0)



Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (-II)

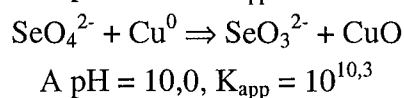
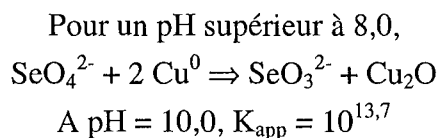
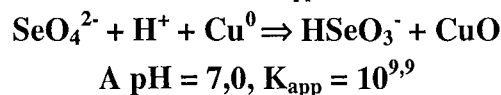
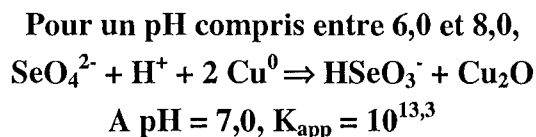
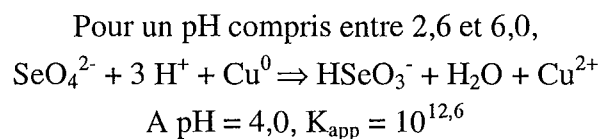
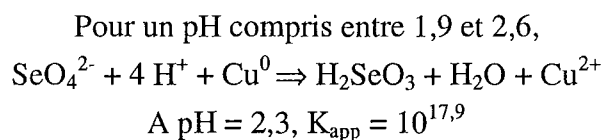
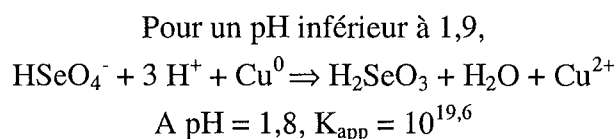




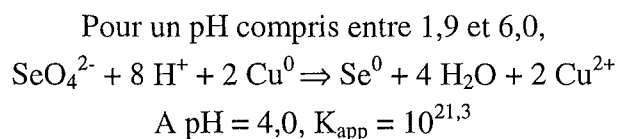
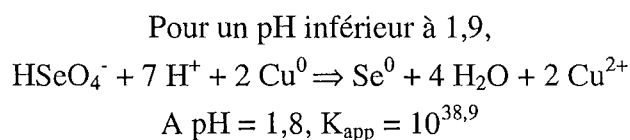
Thermodynamiquement, à un pH = 7,0 (équilibres en gras), Cu_2O peut réduire l'ion sélénite en ion séléniure. La réduction de l'ion sélénite en sélénium élémentaire est très difficile.

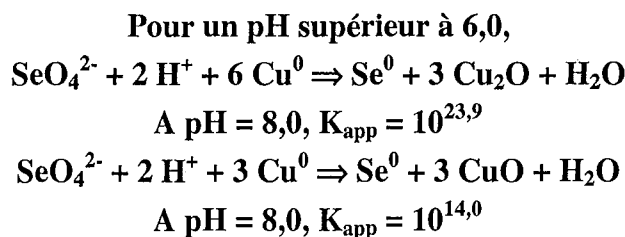
Sélénium (VI) / Cuivre (0).

Réduction sélénium (VI) \Rightarrow sélénium (IV)

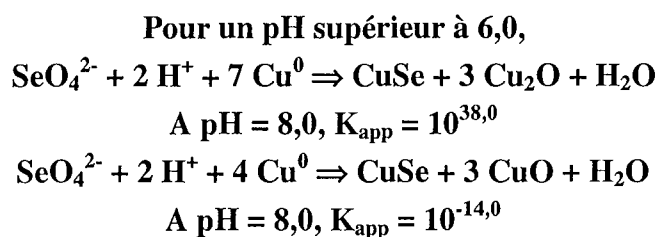
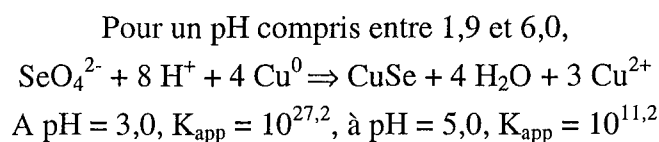
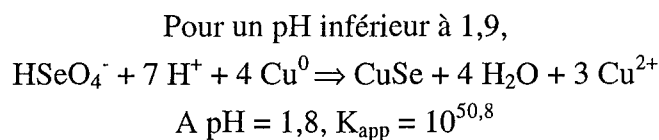


Réduction sélénium (VI) \Rightarrow sélénium (0)



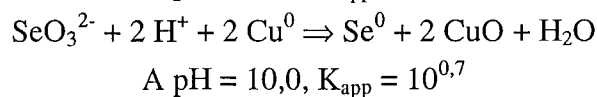
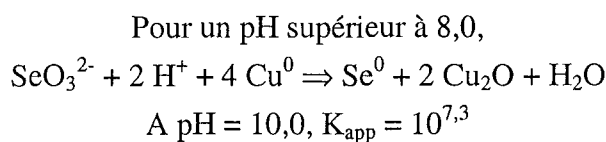
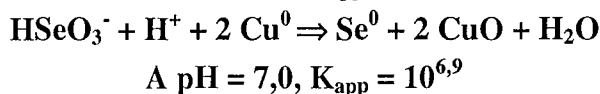
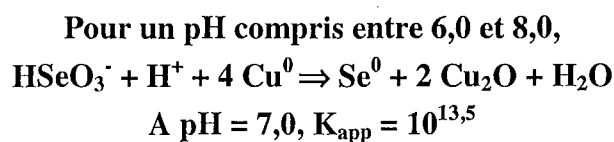
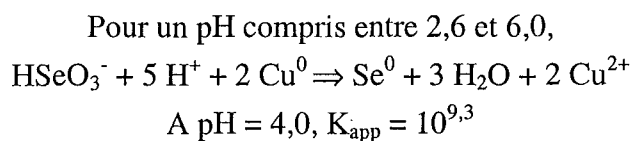
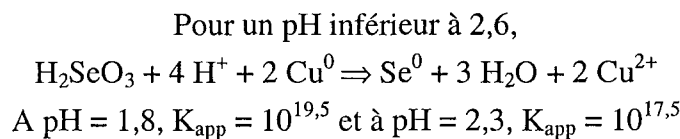


Réduction sélénium (VI) \Rightarrow sélénium (-II)



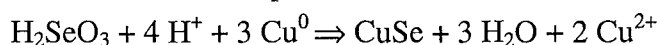
Sélénium (IV) / Cuivre (0).

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (0)



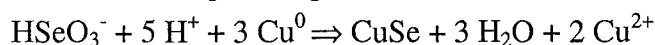
Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (-II)

Pour un pH inférieur à 2,6,



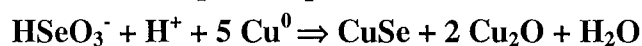
A pH = 2,0, $K_{\text{app}} = 10^{16,4}$

Pour un pH compris entre 2,6 et 6,0,

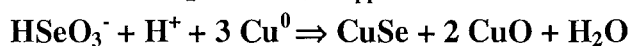


A pH = 3,0, $K_{\text{app}} = 10^{12,1}$, à pH = 5,0, $K_{\text{app}} = 10^{2,3}$

Pour un pH compris entre 6,0 et 8,0,

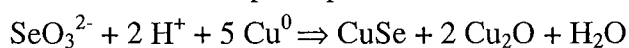


A pH = 7,0, $K_{\text{app}} = 10^{31,9}$

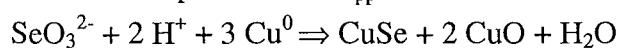


A pH = 7,0, $K_{\text{app}} = 10^{24,5}$

Pour un pH supérieur à 8,0,



A pH = 10,0, $K_{\text{app}} = 10^{25,5}$



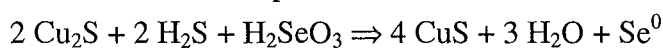
A pH = 10,0, $K_{\text{app}} = 10^{13,9}$

Le cuivre métallique peut réduire l'ion sélénite (en sélénium élémentaire et en ion séléniure) et l'ion séléniate (en ion sélénite, en sélénium élémentaire et en ion séléniure). Thermodynamiquement, les équilibres sont très déplacés lors de la formation de séléniure de cuivre.

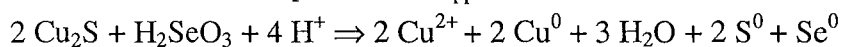
Sélénium (IV) / Cu_2S .

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (0)

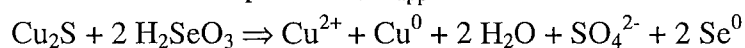
Pour un pH inférieur à 2,6,



A pH = 2,2, $K_{\text{app}} = 10^{-24,0}$

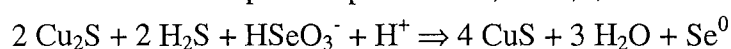


A pH = 2,2, $K_{\text{app}} = 10^{-11,3}$

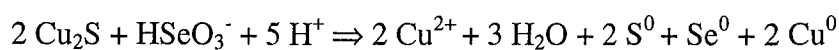


A pH = 2,2, $K_{\text{app}} = 10^{37,0}$

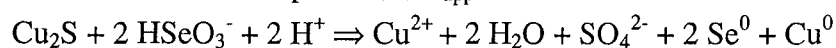
Pour un pH compris entre 2,6 et 3,8,



A pH = 3,0, $K_{\text{app}} = 10^{-24,5}$

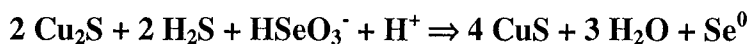


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-15,0}$$

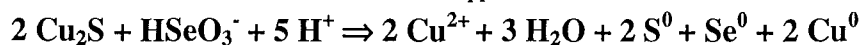


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{36,0}$$

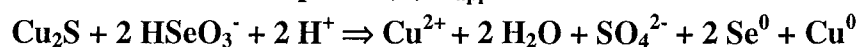
Pour un pH compris entre 3,8 et 8,0,



$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-21,5}$$

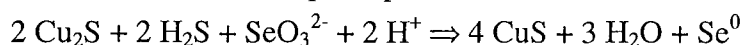


$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-29,4}$$

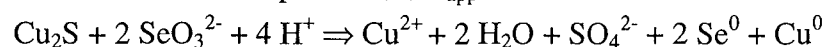


$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{30,2}$$

Pour un pH supérieur à 8,0,



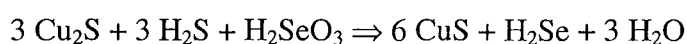
$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{-11,5}$$



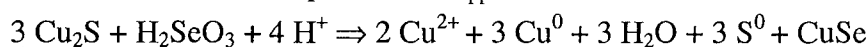
$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{15,6}$$

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (-II)

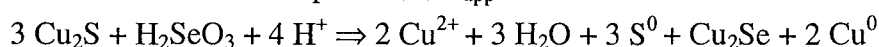
Pour un pH inférieur à 2,6,



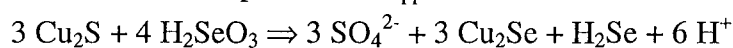
$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{-86,1}$$



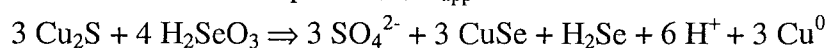
$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{-20,3}$$



$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{-13,7}$$

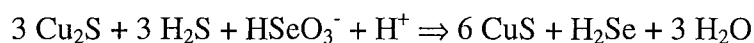


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{82,8}$$

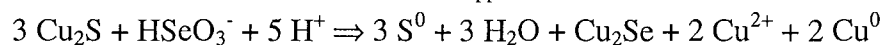


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{63,0}$$

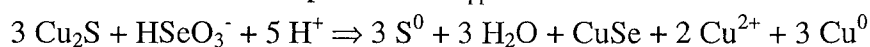
Pour un pH compris entre 2,6 et 3,8,



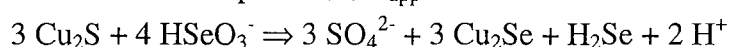
$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-74,4}$$



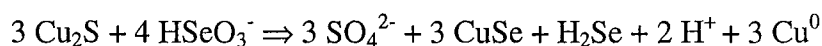
$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-17,2}$$



$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-23,8}$$

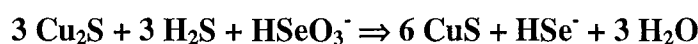


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{86,0}$$

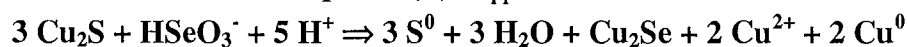


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{66,2}$$

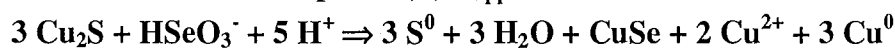
Pour un pH compris entre 3,8 et 8,0,



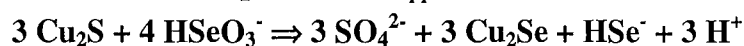
$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-66,3}$$



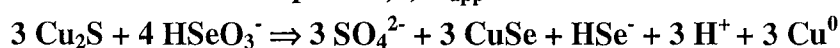
$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-32,0}$$



$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-38,6}$$



$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{94,4}$$

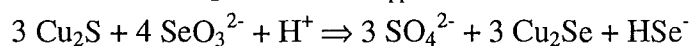


$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{74,6}$$

Pour un pH supérieur à 8,0,



$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{-43,7}$$



$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{92,8}$$

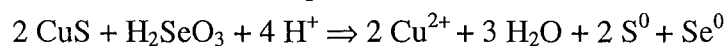


$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{73,0}$$

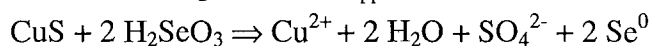
Sélénium (IV) / CuS.

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (0)

Pour un pH inférieur à 2,6,

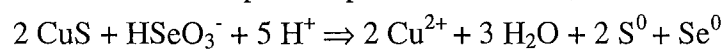


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{-23,5}$$

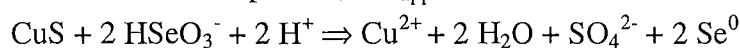


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{43,0}$$

Pour un pH compris entre 2,6 et 3,8,

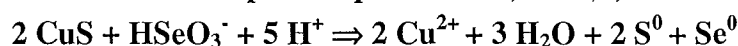


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-3,1}$$

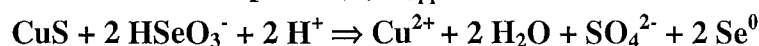


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{42,0}$$

Pour un pH compris entre 3,8 et 8,0,

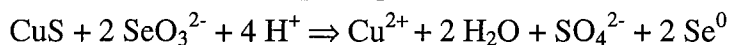


$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-17,8}$$



$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{36,2}$$

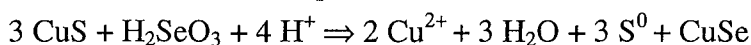
Pour un pH supérieur à 8,0,



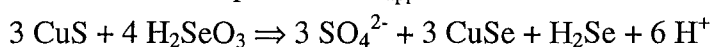
$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{21,6}$$

Réduction sélénium (IV) \Rightarrow sélénium (-II)

Pour un pH inférieur à 2,6,

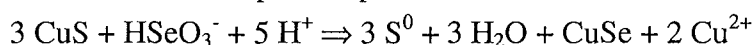


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{-2,5}$$

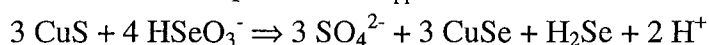


$$\text{A pH} = 2,2, K_{\text{app}} = 10^{63,0}$$

Pour un pH compris entre 2,6 et 3,8,

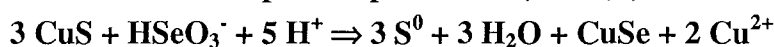


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{-6,0}$$

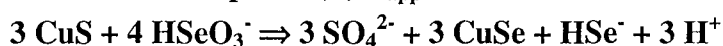


$$\text{A pH} = 3,0, K_{\text{app}} = 10^{86,0}$$

Pour un pH compris entre 3,8 et 8,0,

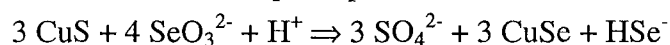


$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{-20,7}$$



$$\text{A pH} = 6,0, K_{\text{app}} = 10^{92,5}$$

Pour un pH supérieur à 8,0,



$$\text{A pH} = 10,0, K_{\text{app}} = 10^{90,9}$$

Les sulfures de cuivre peuvent réduire l'ion sélénite (en sélénium élémentaire et en ion séléniure). Thermodynamiquement, les équilibres sont très déplacés lors de la formation de séléniure de cuivre et lors de la formation d'ion sulfate.

Annexe 2 : Explication de la diminution du signal ESCA du sélénium vers les pH acide.

Prenons les données suivantes pour notre calcul :

L'aire de pic ESCA du sélénium et la quantité disparue de la solution en ions sélénite pour le mélange $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SeO}_3^{2-}$ à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH final = 5,8) équivalent à 1,2 % et 100 % respectivement. A $[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (pH = 8,5), l'aire du pic ESCA et la quantité disparue de la solution en ions sélénite sont de 3,1 % et de 35 % respectivement.

Les cristaux de la Figure 27 à la page 61 (à $[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ont une structure bipyramidale à base carrée donc le volume et la surface analysée par ESCA (la base carrée de $20 \mu\text{m}$ de coté) peuvent être calculés :

$$S = 20 \cdot 20 = 400 \mu\text{m}^2 \text{ et } V = 20 \cdot 20 \cdot 20 = 8000 \mu\text{m}^3 \text{ d'où } S/V = 0,05 \mu\text{m}^{-1}.$$

Les cristaux de la figure 28 (à $[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sont sous forme d'aiguilles de taille différente donc en moyenne on peut estimer que l'on a des aiguilles d'une longueur de $12 \mu\text{m}$ et de base carrée de $3 \mu\text{m}$ de coté. Ainsi le volume et la surface analysée par ESCA (un rectangle de $12 \cdot 3 \mu\text{m}$) peuvent être calculés :

$$S = 12 \cdot 3 = 36 \mu\text{m}^2 \text{ et } V = 3 \cdot 3 \cdot 12 = 108 \mu\text{m}^3 \text{ d'où } S/V = 0,333 \mu\text{m}^{-1}.$$

En appelant r le rapport de la surface sur le volume à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ divisé par la surface sur le volume à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, on a :

$$r = (S/V)_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}} / (S/V)_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = 0,333 / 0,05 = 6,666 \text{ (~}6,7\text{)}$$

Si l'on multiplie ce rapport par la fraction de la quantité disparue (QD) de la solution en ions sélénite à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ sur celle à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, on obtient le rapport des aires ESCA théoriques (notée A).

$$r \cdot \text{QD}_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}} / \text{QD}_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = 6,666 \cdot 35 / 100 = 2,333 = A_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}} / A_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

En prenant une aire de pic ESCA de 1,2 % à $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le calcul nous donne une aire du pic ESCA pour $[\text{H}^+]_{\text{initiale}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de :

$$A_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = A_{[\text{H}^+] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \cdot 2,333 = 1,2 \cdot 2,333 = 2,8 \text{ \%}$$

(au lieu de 3,1% expérimentalement)

Ce petit calcul montre l'importance du rapport surface / volume dans les techniques d'analyse de surface (ESCA).

Annexe 3 : Synthèse de Cu_2O de granulométrie inférieure.

Une solution de glucose à $2,6 \cdot 10^{-2}$ M est préparée dans une fiole de 500 cm^3 . Une solution de sulfate de cuivre (II) à $4 \cdot 10^{-3}$ M, de tartrate de sodium et de potassium à $1,2 \cdot 10^{-2}$ M et de NaOH à $2,4 \cdot 10^{-2}$ M est préparée dans une seconde fiole. Les deux solutions sont chauffées à $95 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une agitation vigoureuse puis les deux solutions sont mélangées tout en agitant et en chauffant pendant une minute. La suspension ainsi obtenue est rapidement refroidie sous un filet d'eau froide. Il faut alors laisser décanter 2 à 3 jours cette suspension pour pouvoir retirer la phase liquide. Le résidu est alors séché et prêt pour une utilisation.

La caractérisation du solide s'est faite par XRD. L'analyse de surface (Figure 88) par XPS montre que l'on obtient un Cu_2O non oxydé par la position du pic cuivre $2p_{3/2}$ (à $931,2 \text{ eV}$) et par l'absence de pic satellite.

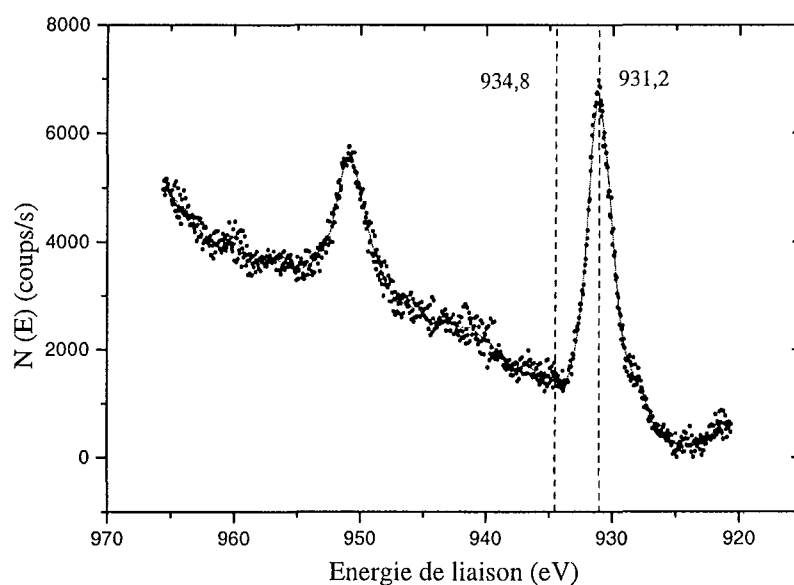


Figure 88 : Signal ESCA du cuivre 2p du Cu_2O de synthèse.

Annexe 4 : Mesures du pH et du potentiel des expériences sur les sulfures.

- Mélange $\text{Cu}_2\text{S} / \text{SeO}_3^{2-}$. $[\text{Cu}_2\text{S}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48 \text{ heures}$.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
2,6	2,7	163	181
5,6	6,4	180	170
9,1	9,1	-10	-25
11,2	11,2	-120	-170

- Mélange $\text{CuFeS}_2 / \text{SeO}_3^{2-}$. $[\text{CuFeS}_2] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48 \text{ heures}$.

pH initial	PH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
2,5	2,5	175	225
3,4	4,4	170	160
7,3	7,0	40	23
9,1	8,8	-65	-47
11,7	11,7	-188	-205

- Mélange $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 / \text{SeO}_3^{2-}$. $[\text{Cu}_5\text{FeS}_4] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48 \text{ heures}$.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
2,6	2,6	190	213
6,3	7,1	150	95
9,4	9,4	-130	-142
11,8	11,4	-200	-130

- Mélange CuS / SeO_3^{2-} . $[\text{CuS}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
2,5	2,6	210	230
5,6	6,2	200	190
9,1	8,5	50	45
11,6	11,3	-90	-115

- Mélange Cu_2S / SeO_3^{2-} . $[\text{Cu}_2\text{S}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
4,5	6,2	155	175
6,0	6,2	145	170
7,0	6,7	130	155
8,7	8,1	45	80
9,1	8,5	30	60
9,6	9,1	2	30

- Mélange CuFeS_2 / SeO_3^{2-} . $[\text{CuFeS}_2] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
3,7	4,0	190	180
4,1	5,5	165	70
4,6	5,7	155	25
9,0	7,9	35	4
9,2	8,6	10	-30

- Mélange Cu_5FeS_4 / SeO_3^{2-} . $[\text{Cu}_5\text{FeS}_4] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
3,9	5,3	195	190
4,5	6,5	180	165
5,5	8,4	170	75
9,2	9,5	25	30
9,3	9,6	15	15

- Mélange CuS / SeO_3^{2-} . $[\text{CuS}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{SeO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$ dans 25 mL, $t_{\text{réaction}} = 48$ heures.

pH initial	pH final	E initial/ENH (mV)	E final/ENH (mV)
4,6	6,4	170	190
6,0	6,6	180	200
6,5	6,7	170	198
8,0	6,9	100	185
9,2	8,7	35	95

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bérest P. , La mesure des grandeurs d'état dans le contexte d'un ouvrage souterrain original : l'enfouissement des déchets radioactifs, *Entropie*, **1991**, 161, 65-73.
- [2] Nicolaidou A.E. , Selenium content in sulfide ores from the Chalkidiki peninsula, Greece, *J. Environ. Path. Tox. Onc.* , **1998**, 17, 189-197.
- [3] Masscheleyn P.H. , Delaune R.D. et Patrick Jr W.H. , Biogeochemical behavior of selenium in anoxic soils and sediments : an equilibrium thermodynamics approach, *J. Environ. Sci. Health*, **1991**, A26(4), 555-573.
- [4] Jayaweera, G.R. et Biggar J.W. , Role of redox potential in chemical transformations of selenium in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1996**, 60(4), 1056-1063.
- [5] Ticknor K.V. , Vandergraaf T.T. , McMurry J. , Boisvenue L. et Wilkin D.L. , Parametric studies of factors affecting Se and Sn sorption, *AECRC*, **1996**, N° TR 723.
- [6] Séby F. , Potin-Gautier M. , Giffaut E. et 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., *Analisis*, **1998**, 26, 193-198.
- [7] Elrashidi M.A. , Adriano D.C. , Workman S.M. et Lindsay W.L. , Chemical equilibria of selenium in soils : a theoretical development, *Soil Science*, **1987**, 144(2), 141-152.
- [8] Myneni S.C.B. , Tokunaga T.K. et Brown Jr. G.E. , Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe (II, III) oxides, *Science*, **1997**, 278, 1106-1109.
- [9] Geering H.R. , Cary E.E. , Jones L.H.P. et Allaway W.H. , Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* , **1968**, 32, 35-40.
- [10] Bessière J. , *Publication en cours de rédaction.*
- [11] Neal R.H. , Sposito G. , Holtzclaw K.M. et Traina S.J. , Selenite adsorption on alluvial soils. I. Soil composition and pH effects, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1987**, 51(5), 1161-1165.
- [12] Horward A. , *Environmental analysis using chromatography interfaced with spectroscopy (Harrison R. , Papsomanikis S. ed)*, **1988**, 318-342.
- [13] Campanella L. , Ferri T. et Morabito R. , A selenium speciation model for the studies of natural water, *Analisis*, **1989**, 17 (9), 507-513.
- [14] Montiel A. , Dosage du sélénium dans les eaux par chromatographie en phase gazeuse et capture d'électrons, *Analisis* , **1981**, 9, 102-106.
- [15] Guan D.M. et Martin J.M. , Selenium distribution in the Rhône delta and the Gulf of Lion, *Mar. Chem.* , **1991**, 36, 303-316.
- [16] Wang D. , Alfthan G. , Aro A. , Lahermo P. et Väänänen P. , The impact of selenium fertilisation on the distribution of selenium in rivers in Finland, *Agric. Ecosyst. Environ.* , **1994**, 50, 133-149.
- [17] Measures C.I. , McDuff R.E. et Edmont J.M. , Selenium redox chemistry at geosecs I re-occupation, *Earth Planet Sci. Lett.* , **1981**, 49, 102-108.
- [18] Lavi N. et Alfassi Z.B. , Determination of trace elements Cd, Co, Mo, Se, Ti and V in natural waters by neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* , **1989**, 130, 71-80.
- [19] Conde J.E. et Sanz Alaejos M. , Selenium concentrations in natural and environmental waters, *Chem. Rev.* , **1997**, 97, 1979-2003.
- [20] Haygarth P.M. , Jones K.C. et Harrison A.F. , Selenium cycling through agricultural grasslands in the UK : budgeting the role of the atmosphere, *Sci. Total Environ.* , **1991**, 103, 89-111.

- [21] Albert M. , Demesmay C. et Rocca J.L. , Séparation d'espèces séléniées organiques et minérales par électrophorèse capillaire, *Analisis*, **1993**, 21, 403-407.
- [22] Meve J. , Vertongen F. et Molle L. , *Clinics in endocrinology and metabolism (Taylor A. ed)*, **1985**, 14, 629-656.
- [23] Ishiyama T. et Tanaka T. , Cathodic stripping voltammetry of selenium(IV) at a silver disk electrode, *Anal. Chem.* , **1996**, 68, 3789-3792.
- [24] Pyrzynska K. , Speciation of selenium Compounds, *Anal. Sci.* , **1998**, 14, 479-483.
- [25] Ferri T. et Sangiorgio P. , Determination of selenium speciation in river waters by adsorption on iron(III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 321, 185-193.
- [26] Papoff P. , Bocci F. et Lanza F. , Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the hanging mercury drop electrode, *Microchem. J.* , **1998**, 59, 50-76.
- [27] Woods R. , Yoon R.H. et Young C.A. , *Int. J. Miner. Proc.* , **1987**, 20, 109.
- [28] Zelic M. et Branica M. , Study of electrochemical reduction of selenium (+4) using square wave voltammetry, *Electroanalysis*, **1990**, 2, 455-462.
- [29] Suznjevic D. , Vidic J. , Blagojevic S. , Erceg M. et Vucelic D. , Determination of selenium(IV) by cathodic stripping voltammetry, *Electrochem. Soc.* , **1997**, 97(19), 411-414.
- [30] Andrews R.W. et Johnson D.C. , Voltammetric deposition and stripping of selenium(IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1 M perchloric acid, *Anal. Chem.* , **1975**, 47(2), 294-299.
- [31] Zuman P. et Somer G. , Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use in analysis, *Talanta*, **2000**, 51, 645-665.
- [32] Fijalek Z. , Lozak A. et Sarna K. , Voltammetric and EQCM studies on selenium (IV) at mercury, gold and glassy carbon electrodes in the presence of Cu(II), Au(II), Pb(II) and Cd(II), *Electroanalysis*, **1998**, 10(12), 846-851.
- [33] Tan S.H. et Kounaves S.P. , Determination of Se(IV) at a microfabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry, *Electroanalysis*, **1998**, 10(6), 364-368.
- [34] Séby F. , Potin Gautier M. , Lespes G. et Astruc M. , Selenium speciation in soils after alkaline extraction, *The Science The Total Environment*, **1997**, 207, 81-90.
- [35] Locatelli C. et Torsi G. , Cathodic and anodic stripping voltammetry : simultaneous determination of As-Se and Cu-Pb-Cd-Zn in the case of very high concentration ratios, *Talanta*, **1999**, 50, 1079-1088.
- [36] Adeloju S.B. , Jagner D. et Renman L. , Cathodic stripping potentiometric determination of selenium in biological and environmental materials on a combined electrode with a rotating sample platform, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 338 (3), 199-207.
- [37] Rurikova D. et Tothova E. , Determination of inorganic selenium species in natural waters by preconcentration and cathodic stripping voltammetry, *Chem. Papers*, **1999**, 53(1), 26-33.
- [38] de Carvalho L.M. , Schwedt G. , Henze G. et Sander S. , Redox speciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system., *Analyst*, **1999**, 124, 1803-1809.
- [39] Azab H.A. , Hassan A. et Hassan R.M. , Polarographic and amperometric determination of selenite and selenate in simple solutions or in a binary mixture, *Bull. Soc. Chim. Fr.* , **1987**, 1, 26-28.
- [40] Inam R. et Somer G. , An unusual polarographic behavior of selenite in the presence of some cations, *Anal. Sci.* , **1998**, 14, 399-403.

- [41] Mattson G. , Nyholm L. et Olin A. , Cathodic stripping voltammetry of Cu₂Se at mercury electrodes, *J. Electroanal. Chem.* , **1994**, 379, 49-61.
- [42] Adeloju S.B. et Young T.M. , Cathodic stripping potentiometric determination of selenium in biological and environmental materials, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 296, 69-76.
- [43] James L.B.D. et Magee R.J. , A review of electroanalytical determinations of some important elements (Zn, Cd, Se & As) in environmental samples, *Sci. Int. (Lahore)* , **1992**, 4, 25-37.
- [44] Lozak A. et Fijalek Z. , Determination of selenium in pharmaceutical preparations for parenteral administration by adsorptive stripping voltammetry and atomic absorption spectrometry, *Chem. Anal.* , **1998**, 43(1), 01-07.
- [45] Lingane J.J. et Niedrach L.W. , Polarography of selenium and tellurium I. The 2 states, *J. Am. Chem. Soc.* , **1948**, 70, 4115-4120.
- [46] Parida K.M. , Gorai B. , Das N.N. et Rao S.B. , Studies on ferric oxide hydroxides III. Adsorption of selenite on different forms of iron oxyhydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* , **1997**, 185, 355-362.
- [47] Hasany, Syed Moosa et Nayamuddin Iteram M. , Uptake of traces of selenite by manganese dioxide from aqueous solutions, *Sep. Sci. Technol.* , **1997**, 32(12), 1945-1957.
- [48] Tao Z. , Du J. , Dong W. et Zheng L. , Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* , **1996**, 214(3), 245-254.
- [49] Johnson T.M. , Herbel M.J. , Bullen T.D. et Zawislanski P.T. , Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction, *Geochim Cosmochim. Acta*, **1999**, 63(18), 2775-2783.
- [50] Paya-Pérez A.B. , Goetz L. , Springer A. et Nielsen A. , Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) in a soil profile : an application of radiochemical techniques, *J. Trace Microprobe Techniques*, **1993**, 11, 143-158.
- [51] Yllera de Llano, Bidoglio G. , Avogadro A. , Gibson P.N. et Rivas Romero P. , Redox reactions and transport of selenium through fractured granite, *J. Contam. Hydrol.* , **1996**, 21, 129-139.
- [52] Dynes J.J. et Huang P.M. , Influence of organic acids on selenite sorption by poorly ordered aluminium hydroxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1997**, 61(3), 772-783.
- [53] Reddy K.J. , Zhang Z. , Blaylock M.J. et Vance G.F. , Method for detecting selenium speciation in groundwater, *Environ. Sci. Technol.* , **1995**, 29, 1754-1759.
- [54] Mester Z. et Fodor P. , Selenium speciation with on-column preconcentration high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry using ultrasonic nebulization technique, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 386, 89-97.
- [55] Zheng J. , Ohata M. , Furuta N. et Kosmus W. , Speciation of selenium compounds with ion-pair reversed-phase liquid chromatography using inductively coupled plasma mass spectrometry as element-specific detection, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 874, 55-64.
- [56] Gomez-Ariza J.L. , Sanchez-Rodas D. , Caro de la Torre M.A. , Giraldez I. et Morales E. , Column-switching system for selenium speciation by coupling reversed-phase and ion-exchange high-performance liquid chromatography with microwave-assisted digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 889, 33-39.

- [57] Gruebel K.A. , Davis J.A. et Leckie J.O. , Kinetics of oxidation of selenite to selenate in the presence of oxygen, titania, and light, *Environ. Sci. Technol.* , **1995**, 29, 586-594.
- [58] Kolbl G. , Kalcher K. , Irgolic K.J. et Magee R.J. , Identification and quantification of inorganic and organic selenium compounds with high-performance liquid chromatography, *Appl. Organometal. Chem.* , **1993**, 7, 443-466.
- [59] Kolbl G. , Kalcher K. et Irgolic K.J. , Ion chromatographic determination of selenite and selenate with selenium-specific detection by flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 284, 301-310.
- [60] Xu R. , Chen Y-W , Huang J. et Belzile N. , Determination of selenium species in porewater and sediment samples by hydride generation atomic absorption spectrometry and high performance liquid chromatography, *Can. J. Anal. Sci. Spectro.* , **1997**, 42, 56-62.
- [61] Blaylock M.J. , Tawfic T.A. et Vance G.F. , Modeling selenite sorption in reclaimed coal mine soil materials, *Soil Science*, **1995**, 159(1), 43-48.
- [62] Lakota V.N. , Makarevich V.I. , Arkhutiuk S.S. , Kolomiets N.D. et Murokh V.I. , Determination of arsenic, mercury and selenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Chem.* , **1999**, 54, 251-253.
- [63] Zhang Y. , Moore J.N. et Frankenberger W.T.Jr , Speciation of soluble selenium in agricultural drainage waters and aqueous soil-sediment extracts using hydride generation atomic absorption spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* , **1999**, 33, 1652-1656.
- [64] Gallignani M. , Valero M. , Brunetto M.R. , Burgera J.L. , Burgera M. et Petit de Pena Y. , Sequential determination of Se(IV) and Se(VI) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry with HCl/HBr microwave aided pre-reduction of Se(VI) to Se(IV), *Talanta*, **2000**, 52, 1015-1024.
- [65] Martins D.A. et Suarez D.L. , Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption Spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.* , **1997**, 31, 133-139.
- [66] Pickering I.J. , Brown G.E. et Tokunaga T.K. , Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* , **1995**, 29(9), 2456-2459.
- [67] Sharmasarkar S. et Vance G.F. , Fractional partitioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium, *Soil Science*, **1995**, 160(1), 43-55.
- [68] Rubio R. , Padro A. et Rauret G. , Photoreduction-hydride generation : a new on-line system for the determination of selenate and selenite, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 353, 91-97.
- [69] Haygarth P.M. , Rowland A.P. , Sturup S. et Jones K.C. , Comparison of instrumental methods for the determination of total selenium in environmental samples, *Analyst*, **1993**, 118, 1303-1308.
- [70] Saeki K. , Matsumoto S. et Tatsukawa R. , Selenite adsorption by manganese oxides, *Soil Science*, **1995**, 160(4), 265-272.
- [71] Kaniansky D. , Masar M. , Marak J. et Bodor R. , Capillary electrophoresis of inorganic anions, *J. Chromatogr. A.* , **1999**, 834, 133-178.
- [72] Michalke B. , Schramel O. et Kettrup A. , Capillary electrophoresis coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and to electrospray ionization mass spectrometry. An approach for maximum species information in speciation of selenium., *Fresenius J. Anal. Chem.* , **1999**, 363, 456-459.

- [73] Ripan R. et Dragulescu C. , Die potentiometrische Bestimmung der Selenate, *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie*, **1943**, 125, 104-107.
- [74] Schott H.F. , Swift E.H. et Yost D.M. , *J. Am. Chem. Soc.* , **1928**, 50, 721.
- [75] Potin-Gautier M. , Gilon N. et Seby F. , Spéciation du sélénium en eaux thermo-minérales. Apport de différentes techniques analytiques., *J. Eur. Hydr.* , **1996**, 27(1), 27-44.
- [76] Martin R.R. et Smart R.St.C. , Division S-2-soil chemistry. X-ray Photoelectron studies of anion adsorption on goethite., *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1987**, 51, 54-56.
- [77] Pöulston S. , Parlett P.M. , Stone P. et Bowker M. , Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES, *Surface and interface analysis*, **1996**, 24, 811-820.
- [78] Galtayries A. et Bonnelle J.P. , XPS and ISS studies on the interaction of H₂S with polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO surfaces, *Surface and Interface Analysis*, **1995**, 23, 171-179.
- [79] Chawla S. K. , Sankarraman N. et Payer J. H. , Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds, *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena*, **1992**, 61, 1-18.
- [80] Vasquez R.P. , Cu₂O by XPS, *Surface Science Spectra*, **1998**, 5, 257-266.
- [81] Rançon D. et Rochon J. , Retention des radionucléides à vie longue par divers matériaux naturels, *Proc. Workshop on Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere, Brussels, OECD/NEA, Paris*, **1979**, 301-307.
- [82] Ylaranta T. , Sorption of selenite and selenate in the soil, *Ann. Agric. Fenn.* , **1983**, 22, 29-39.
- [83] Thibault D.H. , Sheppard M.I. et Smith P.A. , A critical compilation and review of default soil solid/liquid partition coefficients, K_d, for use in environmental assessments, *AECRC*, **1990**, 10125.
- [84] Données du site EST, *rapport ANDRA*, **1997**, 2, 04-08.
- [85] Andersson K. , Natural variability in deep groundwater chemistry and influence on transport properties of trace radionuclides, *SKI Report 90:17*, **1990**.
- [86] Eriksson S. et Hermansson H-P , Pitting corrosion of copper in nuclear waste disposal environments, *SKI Report 98:2*, **1997**.
- [87] Ticknor K.V. , Harris D.R. et Vandergraaf T.T. , Sorption/desorption of selenium on fracture filling minerals under aerobic and anaerobic conditions, *AECRC*, **1988**, N° TR 453.
- [88] Spahiu K. , Werme L. et Eklund U-B. , The influence of near field hydrogen on actinide solubilities and spent fuel leaching, *Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 507-511.
- [89] Spahiu K. , Werme L. , Low J. et Eklund U-B. , In situ long term measurements of pH and redox potential during spent fuel leaching under stationary conditions – The method and some preliminary results, *Sci. Basis for Nuc. Waste Management XXIII, ed. By R.W. Smith and D.W. Shoesmith, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , **2000**, 608, 55-60.
- [90] Shoesmith D.W. , Fuel corrosion process under waste disposal conditions, *J. Nuc. Mat.* , **2000**, 282, 1-31.
- [91] Parida K.M. , Gorai B. et Das N.N. , Studies on indian ocean manganese nodules III. Adsorption of aqueous selenite on ferromanganese nodules, *J. Colloid Interface Sci.* , **1997**, 187, 375-380.
- [92] Balistriero L.S. et Chao T.T. , Selenium adsorption by goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1987**, 51, 1145-1151.

- [93] Hayes K.F. , Roe L. , Brown G.E.Jr. , Hodgson K.O. , Leckie J.O. et Parks G.A. , In situ X-ray absorption study of surface complexes : Selenium oxyanions on FeOOH, *Science*, **1987**, 238, 783-786.
- [94] Masscheleyn P.H. et Patrick Jr W.H. , Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands, *Environm. Toxicol. Chem.* , **1993**, 12, 2235-2243.
- [95] Manceau A. et Charlet L. , The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide, *J. Colloid Interface Sci.* , **1994**, 168, 87-93.
- [96] Goldberg S. , Sensitivity of surface complexation modeling to the surface site density parameter, *J. Colloid Interface Sci.* , **1991**, 145(1), 1-9.
- [97] Hayes K.F. , Papeis C. et Leckie J.O. , Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* , **1988**, 125(2), 717-726.
- [98] Hingston F.J. , Posner A.M. et Quirk J.P. , Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes, *J. Soil Sci.* , **1972**, 23(2), 177-192.
- [99] Hingston F.J. , Posner A.M. et Quirk J.P. , Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces, *Discuss. Faraday Soc. 'Surface chemistry of oxides'*, **1971**, 52, 334-342.
- [100] Guillaume M. , Contribution à l'étude du comportement de quelques radioéléments sur oxyde ferrique, *Analisis*, **1972**, 1(7), 467-474.
- [101] Ghosh M.M. et Cox C.D. , Adsorption of selenium on hydrous alumina, *Environ. Prog.* , **1994**, 13(2), 79-88.
- [102] Bidoglio G. , Cole T.G. , Soupioni M. , Garcia Gutierrez M. et Yllera de Llano A. , Advective and diffusive transport of trace metals in soil-water systems as studied by radiotracer methodologies, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* , **1994**, 179, 243-250.
- [103] Bird G.W. et Lopata V.J. , Solution interaction of nuclear waste anions with selected geological materials, *Scientific basis for nuclear waste management*, **1979**, 2, 419-426.
- [104] Bar-yosef B. et Meek D. , Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite, *Soil Science*, **1987**, 144(1), 11-19.
- [105] Goldberg S. et Glaubig R.A. , Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **1988**, 52, 954-958.
- [106] Balsley S.D. , Brady P.V. , Krumhansl J.L. et Anderson H.L. , Iodide retention by metal sulfide surfaces : Cinnabar and Chalcocite, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 3025-3027.
- [106] Davis J.A. et Leckie J.O. , Surface ionization and complexation at the oxide/water interface 3. adsorption of anions, *J. Colloid Interface Sci.* , **1980**, 74(1), 32-43.
- [107] Balistrieri L.S. et Chao T.T. , Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1990**, 54, 739-751.
- [108] Ticknor K.V. et Mc Murry J. , A study of selenium and tin sorption on granite and goethite, *Radiochim. Acta*, **1996**, 73(3), 149-156.
- [109] Manning B.A. et Burau R.G. , Selenium immobilization in evaporation pond sediments by in-situ precipitation of ferric oxyhydroxide, *Environ. Sci. Technol.* , **1995**, 29, 2639-2646.
- [110] Lefèvre G. , Alnot M. , Ehrhardt J.J. et Bessière J. , Uptake of iodide by a mixture of metallic copper and cupric compounds, *Environ. Sci. Technol.* , **1999**, 33, 1732-1737.

- [111] Lefèvre G. , Mécanismes de sorption des ions iodure sur les oxydes et sulfures de cuivre divisés ; perspectives environnementales, *Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I* , **1999**.
- [112] Pourbaix M. , *Atlas d'équilibres électrochimiques*, GV, Paris, **1963**.
- [113] Dean F.W.H. et Kelsall G.H. , dans *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, 92-17, P.E. Richardson and R. Woods, Editors, *The electrochemical society*, **1992**, 297.
- [114] Sigg L. , Stumm W. et Behra P. , *Chimie des milieux aquatiques*, Masson, Paris, **1992**.
- [115] Stumm W. , *Chemistry of solid-water interface*, John Wiley and sons, New York, **1992**.
- [116] Vieillard P. , Propriétés thermochimiques des composés du cuivre atlas de données thermochimiques, *Sci. Géol.* , **1988**, 41, 03-04.
- [117] Dzombak D.A. et Morel F.M.M. , *Surface complexation modeling. Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
- [118] Jolivet J.P. , *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions, **1994**.
- [119] Ali M.A. et Dzombak D.A. , Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60(2), 291-304.
- [120] Saeki K. et Matsumoto S. , Mechanisms of ligand exchange reactions involving selenite sorption on goethite labeled with oxygen-stable isotope, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* , **1998**, 29 (19&20), 3061-3072.
- [121] Ali M.A. et Dzombak D.A. , Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite, *Environ. Sci. Technol.* , **1996**, 30(4), 1061-1071.
- [122] Hiemstra T. et Van Riemsdijk W.H. , Surface structural ion adsorption modeling modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides., *J. Colloid Interface Sci.* , **1999**, 210, 182-193.
- [123] Zhang P. et Sparks D.L. , Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, *Environ. Sci. Technol.* , **1990**, 24, 1848-1856.
- [124] Van der Hoek E.E. et Comans R.N.J. , Modeling arsenic and selenium leaching from acidic fly ash by sorption on iron hydroxide in the fly ash matrix, *Environ. Sci. Technol.* , **1996**, 30, 517-523.
- [125] Fullston D. , Fornasiero D. et Ralston J. , Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals, *Colloids and Surfaces A*, **1999**, 146, 113-121.
- [126] Lefèvre G. , Walcarius A. , Ehrhardt J.J. et Bessière J. , Sorption of iodide on cuprite (Cu_2O), *Langmuir* , **2000**, 16, 4519-4527.
- [127] Benjamin M.M. et Honeyman B.D. , *Global biogeochemical cycles, ch 15 édité par Butcher S.S. , Charlson R.J. , Orians G.H. , Wolfe G.V.* , **1994**.
- [129] Tobin J.P. , Hirschwald W. et Cunningham J. , *Appl. Surf. Sci.* , **1983**, 16, 441.
- [130] Deroubaix G. et Marcus P. , *Surf. Interface Anal.* , **1992**, 18, 39.
- [131] Ebel M.F. , *Surf. Interface Anal.* , **1980**, 2(5), 173.
- [132] Wagner C.D. , Riggs W.M. , Davis L.E. , Moulder J.F. et Muilenberg G.E. , *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Emer Corporation, **1978**.
- [133] Sposito G. , *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [134] Bernard M. et Busnot F. , *Usuel de chimie générale et minérale* , Dunod, Paris, **1996**, 96/03.
- [135] Marcus Y. , Ionic Radii in Aqueous Solutions, *Chem. Rev.* , **1988**, 88, 1475-1498.
- [136] Legoux Y. , Blain G. , Guillaumont R. , Ouzounian G. , Brillard L. et Hussonois M. , Kd measurements of activation, fission and heavy elements in water/solid phase systems, *Radiochim. Acta*, **1992**, 58/59, 211-218.

- [137] Serne R.J. , Conceptual adsorption models and open issues pertaining to performance assessment, *Proceedings of an NEA Workshop*, **1992**, 237-282.
- [138] Piippo J. , Saario T. et Laitinen T. , The effect of nitrite ion on the electric properties of oxide films on copper, *SKI Report 96:80*, **1996**.
- [139] Beverskog B. et Puigdomenech I. , Revised Pourbaix diagrams for copper at 5-150°C, *SKI Report 95:73*, **1995**.
- [140] Hamada S. , Kudo Y. et Tojo T. , Preparation and reduction kinetics of uniform copper particles from copper (I) oxides with hydrogen, *Colloids and Surfaces*, **1992**, 67, 45-51.
- [141] Herbelin A. et Westall J. , FITEQL a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Version 3.2, Report 96-01, Department of chemistry, Oregon State University, **1996**.
- [142] Boulton K.A. , Cowper M.M. , Heath T.G. , Sato H. , Shibutani T. et Yui M. , Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite, *J. Contam. Hydrology*, **1998**, 35, 141-150.
- [143] Koleva V. et Stoilova D. , DTA, DSC and X-ray studies on copper and manganese selenate hydrates, *Thermochimica Acta*, **1999**, 342, 89-95.
- [144] Wu C.-H. , Lo S.-L. et Lin C.-F. , Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on γ -Al₂O₃, *Colloids Surf. A*, **2000**, 166, 251-259.
- [145] Berger R. et Bucur R.V. , Diffusion in copper sulfides. An experimental study of chalcocite, chalcopyrite and bornite., *SKI Report*, **1996**, 96/03.
- [146] Berger R. et Bucur R.V. , Potentiometric measurements of copper diffusion in polycrystalline chalcocite, chalcopyrite and bornite, *Solid State Ionics*, **1996**, 89, 269-278.
- [147] Amcoff O. , Experimental replacement of chalcopyrite by bornite : textural and chemical changes during a solid-state process, *Mineral Deposita*, **1988**, 23, 286-292.
- [148] Amcoff O. , Mineral formation on metallic copper in a 'future repository site environment' : Textural considerations based on natural analogs., *SKI Report 98:7*, **1998**.
- [149] Hermansson H-P , Some properties of copper and selected heavy metal sulfides, *SKI Report 95:29*, **1995**.
- [150] Séby F. , Potin-Gautier M. , Giffaut E. et Donard O.F.X. , Etude du comportement du sélénium et de l'étain dans les conditions physico-chimiques d'un site de stockage géologique, *Atlas des communications par affiches des 'Journées scientifiques Andra 1999*, **1999**, Volume 2, page 20.
- [151] van der Putten D. et Zanoni R. , From molecular copper-selenide clusters to bulk Cu₂Se : evidence for hole-state localization obtained from XPS, *Physics Letters A* , **1995**, 208, 351-355.
- [152] Lakshmi M. , Bindu K. , Bini S. , Vijayakumar K.P. , Sudha Kartha C. , Abe T. et Kashiwaba Y. , Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters, *Thin Solid Films* , **2000**, 370, 89-95.

Monsieur DEVOY Jérôme

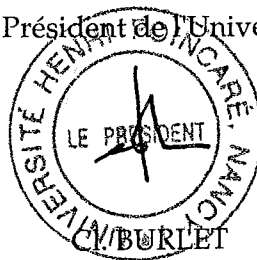
DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en CHIMIE ANALYTIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 3 octobre 2001 n° 558

Le Président de l'Université



RESUME

Le sélénium, à ses degrés d'oxydation IV et VI, est un élément mobile dans le milieu naturel, toxique et radioactif notamment quand il s'agit de déchets de l'industrie nucléaire (le ^{79}Se , $t_{1/2} = 6,5 \cdot 10^4$ années). L'étude des processus de sorption des espèces du sélénium (sélénite et séléniate) au contact des solides naturels est essentielle pour comprendre les mécanismes de transfert de matière dans l'environnement. En outre des matériaux divisés présentant des propriétés de rétention du sélénium, sont susceptibles d'être utilisés dans des procédés de décontamination ou de protection, par exemple pour traiter des effluents industriels ou comme matériau tampon afin de retarder la migration de cet élément d'une installation de stockage géologique (en profondeur ou en surface) de combustibles irradiés vers la biosphère. Nous avons étudié lors de cette thèse les mécanismes intervenant lors de l'immobilisation des espèces sélénite et séléniate par des minéraux à base de cuivre (Cu_2O , CuO , Cu_2S , CuS , CuFeS_2 et Cu_5FeS_4). Ces solides présentent une stabilité variable en fonction du pH et du potentiel.

Les mécanismes de sorption ont été étudiés en détail pour les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO) vis-à-vis des ions sélénite et séléniate. Un précipité de chalcocérite ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se forme à pH acide lorsque l'ion sélénite est mis en suspension aqueuse en présence de Cu_2O ou de CuO . Malgré la solubilité élevée des séléniates de cuivre (I et II), la réaction de cette espèce sur Cu_2O en milieu acide a donné lieu à l'observation d'un précipité à base de sélénium et de cuivre (II). Selon les premières indications, il semblerait qu'il s'agisse également de sélénite cuivrique formé par réaction d'oxydo-réduction entre le sélénite et le cuivre (I) libéré par Cu_2O en milieu acide.

A des pH plus basiques, les ions sélénite et séléniate peuvent s'adsorber sur les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO) par formation de complexes de sphère interne et externe, respectivement. Dans le cas d'un mélange sélénite / cuprite à pH basique et à l'équilibre, une réaction chimique supplémentaire se produit entre le produit d'oxydation de la cuprite, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et HSeO_3^- pour donner un précipité de CuSeO_3 à la surface de Cu_2O .

Une étude préliminaire de l'accumulation des ions sélénite sur les sulfures à base de cuivre (I) a été effectuée. Les sulfures mixtes cuivre / fer (CuFeS_2 et Cu_5FeS_4) sont moins efficaces que les sulfures cuivreux (Cu_2S et CuS), eux-mêmes étant un peu moins efficaces que les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO).

Cette étude constitue un bon point de départ pour la connaissance de la réactivité des minéraux à base de cuivre vis-à-vis des espèces du sélénium, pour laquelle il n'existe à l'heure actuelle que très peu de données dans la littérature.

Mots clefs :

Accumulation, Analyse chimique, Bornite, Chalcocite, Chalcopyrite, Cinétique, Covellite, Cuivre, Cuprite, Déchets nucléaires, Environnement, Equilibre, Isotherme, Oxyde, Précipitation, Rétention, Séléniate, Sélénite, Sélénium, Sorption, Spectroscopie de photoélectrons, Sulfure, Ténorite.