



**HAL**  
open science

# Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides

Jérôme Rousselle

► **To cite this version:**

Jérôme Rousselle. Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00006196

**HAL Id: tel-00006196**

**<https://theses.hal.science/tel-00006196>**

Submitted on 4 Jun 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**Jérôme ROUSSELLE**

**Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique  
en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides.**

**Soutenue le 24 février 2004 devant la Commission d'examen**

**M. Francis ABRAHAM (rapporteur)  
M. Nicolas DACHEUX  
M. Michel GENET  
M. Stéphane GRANDJEAN  
M. Klaus LUTZENKIRCHEN  
M. Charles MADIC (rapporteur)  
M. Pierre TOULHOAT**

A mes parents,  
à Florence, ma sœur.

# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur M. Michel Genet de l'Université Paris XI, qui a initié et soutenu mon travail ainsi que pour les nombreuses suggestions apportées tout au long de ces trois années.

Je remercie aussi M. Michaël Lecomte, chef du Service de Chimie des Procédés de Séparation (SCPS), pour m'avoir admis au sein de son service. Je tiens aussi à remercier M. Daniel Meyer, M. Jean Marc Adnet et M. Pierre Blanc d'avoir permis le déroulement de cette thèse au CEA Marcoule, ainsi que le chef d'installation d'Atalante.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Charles Madic, directeur de recherche au CEA et professeur à l'INSTN, ainsi qu'à M. Francis Abraham, professeur à l'ENSCL, pour avoir accepté la tâche de rapporteur. Mes sincères remerciements vont aussi à M. Pierre Toulhoat et M. Klaus Lützenkirchen, de l'ITU Karlsruhe (de l'IRES de Strasbourg), pour leur participation au jury de cette thèse.

Je ne connais pas de termes assez forts pour remercier M. Stéphane Grandjean, chef du Laboratoire de Chimie des Actinides (CEA DEN/DRCP/SCPS/LCA), qui au cours de ces trois années a fait preuve d'une patience et d'une attention hors du commun pour ce travail. Les nombreuses discussions que nous avons eues et les conseils qu'il m'a donnés, ont été primordiaux pour la réalisation et l'aboutissement de ce travail. Qu'il soit aussi remercié pour sa disponibilité lors de la rédaction de ce mémoire.

De même, je ne sais comment remercier M. Nicolas Dacheux, maître de conférence à l'Université Paris XI, qui a dirigé ces travaux tout au long de ces trois années et dont les conseils et les enseignements ont été primordiaux pour ce travail. Qu'il soit aussi remercié pour les nombreuses suggestions apportées notamment lors de la rédaction de ce mémoire.

Je ne sais également comment remercier M. Vladimir Brandel pour sa constante disponibilité, sa gentillesse et ses nombreuses indications lors des expériences concernant la voie hydrothermale. Je souhaite également lui adresser mes plus sincères remerciements pour les enseignements apportés sur les différentes techniques utilisées.

Je remercie M. André Bérès pour ses nombreux conseils et soutiens techniques apportés tout au long de la thèse.

Je ne remercierai jamais assez M. Philippe Moisy pour les informations inédites relatives à la chimie des actinides en solution et pour ses conseils. Qu'il soit aussi remercié pour les solutions d'actinides fournies sans lesquelles cette thèse n'aurait pas été possible.

J'adresse aussi mes remerciements à Mme Anne-Charlotte Robisson pour son soutien constant lors de cette thèse ainsi que pour ses conseils éclairés.

Ma reconnaissance va aussi envers M. Olivier Lemaire pour ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée.

Je remercie particulièrement Agnès Conte, Charlène Vallat et Isabelle Jobelin dont la bonne humeur et la gentillesse n'ont d'égaux que leur remarquable compétence.

Je remercie aussi toute l'équipe de techniciens du laboratoire L18 au CEA/Atalante composée notamment de Barbara Caniffi, Philippe Zorz et Jérôme Maurin pour leur accueil et leurs aides très précieuses.

J'adresse aussi mes remerciements à Nathalie Boubals du laboratoire L16 au CEA/Atalante et à Madame Marie-Christine Charbonnel pour leur accueil et leur disponibilité.

Je remercie aussi Thierry Combaluzier du laboratoire L19, pour l'aide précieuse qu'il a apportée à ce travail.

J'adresse toute mon amitié à Jacques Dauby, Christophe Maillard, Francis Belling et Caroline Leorier.

Je tiens à saluer tous les thésards et les stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ces trois années de thèse: Guillaume Heisbourg, Yann Sommer de Gélécourt, Olivier Guigou, Stéphane Lemonnier, Emmanuel Breuner, David Racimor et Benedicte Chapelet. J'adresse un remerciement particulier à Anne-Cécile Grégoire-Kappenstein et à Céline Hamel.

Je tiens particulièrement à remercier Isabelle Olivier, Nicole Tourne et Jocelyne Rue pour leurs aides précieuses apportées lorsque j'en avais besoin.

Enfin, j'ai aussi une profonde gratitude envers l'ensemble des personnes du service technique d'Atalante (électriciens et mécaniciens) qui ont toujours été très serviables. J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel de l'IPNO qui m'a accueilli durant les quatre premiers mois de cette thèse.

# **SOMMAIRE**

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : ETAT DE L'ART ET CHOIX D'ETUDE .....</b>	<b>3</b>
<b>A Incorporation des actinides dans les matrices de confinement : état de l'art .....</b>	<b>5</b>
A.I Insertion d'actinides dans les matrices de confinement actuellement à l'étude.....	5
A.I.1 Présentation des matrices à l'étude pour assurer l'immobilisation des actinides .....	6
A.I.2 Incorporation des actinides dans les matrices à l'étude. ....	11
A.I.3 Taux d'incorporation d'actinides dans les matrices de confinement étudiées. ....	23
A.II Etat de l'art sur la formation des solutions solides de structure PDT. ....	25
A.II.1 Composition et caractérisation. ....	25
A.II.2 Mécanismes d'incorporation des actinides(IV) : état de l'art .....	26
A.II.3 Taux d'incorporation calculés et expérimentaux d'actinides dans la structure du PDT. ....	30
A.III Conclusion.....	33
<b>B Chimie des actinides en milieu nitrique et phosphorique .....</b>	<b>37</b>
B.I Stabilisation individuelle des actinides ciblés au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique. ....	37
B.II Coexistence des actinides concernés au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique. ....	38
B.II.1 Mélange de solutions d'actinides(IV) en milieu nitrique.....	38
B.II.2 Réactions U(IV)/Pu(IV) et Np(IV)/Pu(IV). ....	38
B.III Comportement de l'uranium, du neptunium et du plutonium en milieu phosphorique. ....	39
B.III.1 Potentiel apparent du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique.....	39
B.III.2 Potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique. ....	40
B.III.3 Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu phosphorique. ....	40
B.IV Coexistence de l'uranium, du neptunium et du plutonium au degré d'oxydation (IV) en milieu acide.....	41
B.IV.1 Stabilisation thermodynamique (en milieu phosphorique). ....	41
B.IV.2 Stabilisation cinétique (en milieu oxalique).....	44
B.V Voies de synthèse du PDT. ....	45
B.V.1 Synthèses par voie sèche. ....	45
B.V.2 Synthèses par voie humide.....	45

B.V.3	Synthèses par voie hydrothermale.....	46
B.VI	Conclusion.....	47
C	Etude bibliographique préliminaire en vue de la formation d'une solution solide de structure PDT à partir d'une solution nitrique d'actinides.....	49
C.I	Critères pour le choix d'une voie d'étude.....	49
C.I.1	Domaine de l'étude.....	49
C.I.2	Facteur de décontamination.....	50
C.II	Discussion et choix des voies étudiées.....	50
C.II.1	Procédés de synthèses par voie sèche.....	50
C.II.2	Préparation par précipitation directe d'un précurseur en milieu neutre.....	51
C.II.3	Procédés de synthèses par évaporation.....	51
C.II.4	Préparation à partir d'oxalates.....	52
C.II.5	Procédés de synthèses par voie hydrothermale.....	53
C.III	Démarches concernant l'étude des voies choisies.....	53
C.III.1	Démarches concernant l'étude de la voie oxalate.....	53
C.III.2	Démarches concernant l'étude de la voie hydrothermale.....	54
<b>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE .....</b>		<b>58</b>
A	Synthèse par voie oxalate.....	60
A.I	Principe de l'étude.....	60
A.II	Identification des différentes étapes de la synthèse du PDT à partir d'un oxalate de thorium.....	61
A.II.1	Synthèse et caractérisation de l'oxalate de thorium.....	61
A.II.2	Caractérisation du mélange de l'oxalate de thorium hexahydraté avec l'acide phosphorique.....	63
A.II.3	Calcination du résidu d'évaporation.....	66
A.III	Synthèse du PDT contenant de l'uranium ou du neptunium à partir d'un oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) (uranium ou neptunium).....	67
A.III.1	Synthèse et caractérisation des oxalates de thorium et d'actinide(IV).....	67
A.III.2	Conversion de l'oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV) en un composé phosphaté.....	72
A.IV	Incorporation du plutonium dans la structure du PDT.....	75
A.IV.1	Conversion du nitrate de plutonium(IV) en PDTPu.....	76
A.IV.2	Conversion du nitrate de plutonium(III) en PDTPu.....	78
A.V	Synthèse d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np et Pu).....	84
A.V.1	Synthèse de l'oxalate de thorium d'uranium(IV) de neptunium(IV) et de plutonium(III).....	84
A.V.2	Etude à température ambiante du mélange de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avec un agent phosphatant comme H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ou NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	86
A.V.3	Conversion de l'oxalate d'actinides en PDTAn (An = U, Np et Pu).....	88



A.VI	Conclusion.....	89
B	Synthèse par voie hydrothermale.....	91
B.I	Analyse des différentes étapes de formation du PDT par voie hydrothermale....	91
B.I.1	Transformation du gel en précipité.....	92
B.I.2	Caractérisation du précipité.....	92
B.I.3	Transformation du précipité PVH en PDT.....	94
B.II	Incorporation des actinides(IV).....	95
B.II.1	Caractéristiques des solutions initiales utilisées.....	96
B.II.2	Formation du précurseur solide PVH et comportement spécifique de l'actinide(IV) impliqué.....	99
B.II.3	Formation d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np ou Pu).....	112
B.III	Incorporation simultanée du neptunium(IV) et du plutonium(IV) dans la structure du PDT et de son précurseur.....	126
B.III.1	Caractéristiques des solutions initiales utilisées.....	127
B.III.2	Formation et caractérisation des précipités.....	127
B.III.3	Caractérisation des produits de calcination des précipités.....	129
B.IV	Incorporation des trois actinides uranium, neptunium et plutonium.....	132
B.IV.1	Caractéristiques des solutions initiales utilisées.....	132
B.IV.2	Formation et caractérisation des précipités contenant les actinides ciblés.....	133
B.IV.3	Caractérisation des produits de calcination des précipités.....	135
B.V	Conclusion.....	137
C	Bilan sur l'incorporation des actinides dans une phase de structure PDT pour chacune des deux voies étudiées.....	140

### **PARTIE III : BILAN, APPLICATION ET PERSPECTIVES..... 141**

A	Procédés mis au point pour la formation d'une solution solide de PDTAn.....	142
A.I	Procédé par voie oxalate.....	142
A.II	Procédé par voie hydrothermale.....	142
A.III	Examen des différentes étapes impliquées dans les deux voies étudiées.....	145
A.III.1	Solutions d'actinides.....	145
A.III.2	Procédé par voie oxalate.....	145
A.III.3	Procédé par voie hydrothermale.....	147
A.III.4	Conclusion.....	149
B	Application potentielle à des fins de décontamination.....	149
B.I	Caractéristiques des effluents à décontaminer.....	150
B.II	Facteurs de décontamination.....	150
B.II.1	Procédé par voie oxalate.....	150
B.II.2	Procédé par voie hydrothermale.....	151
B.II.3	Conclusion.....	152

B.III	Considérations sur le développement d'un procédé de décontamination d'effluents liquides contenant des actinides.....	152
B.III.1	Procédés décrits.....	152
B.III.2	Adéquation des procédés étudiés – oxalate et hydrothermale – au développement d'un procédé de décontamination.....	153
C	Perspectives concernant l'optimisation des deux voies mises au point.....	159
C.I	Chimie des actinides en milieu phosphorique.....	159
C.II	Oxalates d'actinides.....	159
C.III	Procédés de décontamination.....	160
C.IV	Nouvelle voie de synthèse à explorer.....	160
<b>Annexe 1 : Chimie des actinides.....</b>		<b>167</b>
A	Les actinides en milieu nitrique.....	167
A.I	Degrés d'oxydation stables en milieu nitrique.....	167
A.I.1	L'uranium.....	167
A.I.2	Le neptunium.....	168
A.I.3	Le plutonium.....	169
A.II	Stabilisation des degrés d'oxydation (IV) en milieu nitrique.....	171
A.II.1	Stabilisation de l'uranium(IV) en milieu nitrique.....	171
A.II.2	Stabilisation du neptunium(IV) en milieu nitrique.....	171
B	Le thorium en milieu phosphorique.....	172
B.I	L'acide phosphorique.....	172
B.II	Le thorium en solution phosphorique.....	173
<b>Annexe 2 : Variation des potentiels redox en milieu phosphorique.....</b>		<b>177</b>
A	Variation des potentiels en milieu complexant : approche théorique.....	177
B	Principe du calcul de la variation des potentiels apparents en fonction de la concentration totale de phosphate.....	179
C	Potentiel Redox du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique.....	181
D	Potentiel redox du couple Np(V)/Np(IV).....	182
E	Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III).....	184
<b>Annexe 3 : Synthèse et caractérisation de l'oxalatophosphate de thorium.....</b>		<b>186</b>
A	Synthèse de l'oxalatophosphate de thorium.....	186
B	Caractérisation de l'oxalatophosphate de thorium.....	186
B.I	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	186

B.II	Analyse élémentaire de l'oxalatophosphate de thorium.....	189
C	Calcination de l'oxalatophosphate de thorium.....	189

#### **Annexe 4 : Techniques expérimentales ..... 191**

A	Réactifs.....	191
B	Synthèses : appareils utilisés.....	191
B.I	Synthèses par voie hydrothermale.....	191
B.II	Synthèses par voie oxalate.....	192
C	Méthodes chimiques.....	192
C.I	Dosage des ions oxalate.....	192
C.II	Dosage de l'acidité.....	192
D	Méthodes physico-chimiques.....	193
D.I	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	193
D.I.1	Dosage des actinides par arsénazo (III).....	193
D.I.2	Dosage des ions phosphate.....	194
D.I.3	Dosage de l'hydrazine (ou de l'ion hydrazinium).....	194
D.II	Sphère d'intégration.....	194
D.III	Spectroscopie d'absorption Infrarouge.....	195
D.IV	Diffraction des rayons X par la poudre.....	195
D.V	ATG/DSC.....	195
E	Méthodes radiochimiques.....	195

#### **Annexe 5 : Origines du protactinium 233 et de l'américium 241 dans les solutions mères utilisées au cours de cette étude. .... 197**

A	Transformation du plutonium 241 en protactinium 233.....	197
B	Origine de l'américium 241 dans les solutions mères.....	197
B.I	Solution mère de plutonium.....	197
B.II	Solution mère de neptunium.....	198
C	Origine du protactinium 233 dans la solution mère de neptunium.....	198

#### **Annexe 6 : Indexation des raies de diffraction des rayons X par la poudre de $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . .... 199**

**Annexe 7 : Procédés usuels de décontamination d'effluents liquides contenant des actinides..... 200**

---

A	Evaporation/distillation.....	200
B	Extraction liquide –liquide.....	200
C	Les méthodes par chromatographie.....	200
D	La précipitation.....	201
E	La coprécipitation.....	201

## Liste des Figures

Figure 1 : Projection de la maille hexagonale de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .....	6
Figure 2 : Représentation de la structure cristalline de la zirconolite 2M.....	7
Figure 3 : Structure cristalline de la zirconolite 4M. (a) Projection selon [001] montrant la topologie des couches d'octaèdres (HTB « hexagonal tungsten bronze »). (b) Projection selon [110] montrant les différentes couches parallèles à (001).....	8
Figure 4 : Représentation en trois dimensions du polyèdre de coordination de l'ion lanthanide (La) de coordinence 9 dans la structure monazite.....	10
Figure 5 : Représentation en trois dimensions montrant trois chaînes formées par l'alternance d'un groupement $\text{PO}_4$ avec un ion lanthanide.....	10
Figure 6 : Observation par MEB d'une zirconolite contenant des ions lanthanide, obtenue par un procédé de fusion.....	17
Figure 7 : Domaine d'existence des solutions solides de phosphate diphosphate de thorium et d'uranium(IV). .....	27
Figure 8 : Domaine d'existence théorique des solutions solides associées au PDT incorporant de l'uranium, du neptunium et du plutonium.....	32
Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution phosphonitrique 3 M ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 3 M et $\text{HNO}_3$ 3 M) contenant de l'uranium et du plutonium à différents temps.....	42
Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible du mélange Np / Pu dans $\text{HNO}_3$ 3 M / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 3 M et du neptunium dans $\text{HNO}_3$ 3 M et dans $\text{HNO}_3$ 3 M / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 3 M. $C_{\text{Np}} = 0,01$ M / $C_{\text{Pu}} = 0,01$ M / $[\text{NH}] = 0,05$ M / $[\text{NHA}] = 0,05$ M.....	43
Figure 11 : Schéma synoptique de la préparation du PDT par la voie oxalate.....	61
Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxalate de thorium hexahydraté $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	62
Figure 13 : Diagrammes de diffraction des rayons X (a) du mélange constitué d'oxalate de thorium et de $\text{H}_3\text{PO}_4$ puis séché sous argon sec et (b) de l'oxalato-phosphate de thorium.....	63
Figure 14 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du résidu d'évaporation, (b) de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et (c) de $\text{H}_3\text{PO}_4$ dans KBr.....	64
Figure 15 : Courbes d'ATG (A et B) et de DSC (C et D), obtenues sous air et sous argon, pour le résidu d'évaporation du mélange : $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	66
Figure 16 : Représentation de la conversion de l'oxalate de thorium en PDT.....	67
Figure 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent.....	69
Figure 18 : Spectres d'absorption infrarouge des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent synthétisés.....	70

Figure 19 : Variation du paramètre de maille « a » des oxydes mixtes de thorium et d'actinide(IV) en fonction de la fraction molaire de l'actinide considéré (%An). (a) An = U ; (b) An = Np.....	71
Figure 20 : Courbes DSC enregistrées lors de la conversion sous argon d'oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) en solution solide de PDTAn (An = U ou Np).....	74
Figure 21 : Courbes ATG enregistrées lors de la conversion sous argon d'oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) en solution solide de PDTAn (An = U ou Np).....	74
Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) (a) et de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté (b). ....	77
Figure 23 : Spectres d'absorption UV-visible (a) de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et (b) de l'oxalate de thorium et de plutonium(IV). ....	79
Figure 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et (b) de la solution solide d'oxyde de thorium et de plutonium(IV) après calcination sous argon.....	80
Figure 25 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III). ....	80
Figure 26 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) avant (a) puis après mélange avec l'agent phosphatant : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b) ou $\text{H}_3\text{PO}_4$ (c). ....	81
Figure 27 : Spectre d'absorption UV-visible du résidu d'évaporation du mélange constitué de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et de $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ....	82
Figure 28 : Courbes ATG (1) et DSC (2) enregistrées lors de la conversion de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) en un composé phosphaté par calcination sous argon (a) et sous air (b).....	82
Figure 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination, sous air à $1100^\circ\text{C}$ pendant 1 heure, de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) avec $\text{H}_3\text{PO}_4$ (a) et de l'oxalate de thorium et de plutonium(IV) avec $\text{H}_3\text{PO}_4$ (b).....	83
Figure 30 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions initiale et finale (filtrat) d'actinides issues de la précipitation de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III). ....	85
Figure 31 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) (a) et de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) (b).....	86
Figure 32 : Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avec $\text{H}_3\text{PO}_4$ (a) ou $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b).....	87
Figure 33 : Spectres d'absorption UV-visible de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avant (a) et après mélange avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b) ou avec $\text{H}_3\text{PO}_4$ (c). ....	87
Figure 34 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination sous argon d'un mélange d'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) et de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (a), ou de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b).....	88

Figure 35 : Schéma réactionnel conduisant à l'incorporation d'actinides tétravalents dans la structure du PDT par voie hydrothermale. ....	91
Figure 36 : Diagramme de diffraction des rayons X du PVH. ....	92
Figure 37 : Spectres d'absorption infrarouge du PDT (a) et de son précurseur synthétisé par voie hydrothermale PVH (b). * impuretés accidentellement introduites lors de la fabrication des pastilles de KBr contenant l'échantillon. ....	94
Figure 38 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors de la calcination du PVH. ....	95
Figure 39 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution d'uranium(IV) en milieu nitrique (a) et des gels obtenus par ajout d'acide phosphorique à une solution d'U(IV) 0,15 M en milieu nitrique (b) et de Th 0,12 M – U(IV) 0,03 M en milieu nitrique (c). ....	97
Figure 40 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de Th 0,135 M / Np(IV) 0,015 M en milieu nitrique 1 M (a) et du gel formé à partir de cette solution par ajout d'acide phosphorique dans un rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + Np(IV)) (b). ....	98
Figure 41 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de Th 0,135 M / Pu(IV) 0,015 M en milieu nitrique 1 M (a) et du gel formé à partir de cette solution par ajout d'acide phosphorique dans un rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + Pu(IV)) (b). ....	98
Figure 42 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PVH (Th,U) avec un rapport molaire U/Th = 1/4 (a) et du précurseur du PDT, le PVH (b). ....	99
Figure 43 : Spectres d'absorption UV-visible des filtrats lorsque les concentrations initiales d'ions hydrazinium et hydroxylammonium sont de 0,003 M (insuffisantes pour maintenir leur présence après synthèse) (a) et de 0,2 M (b). ....	101
Figure 44 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus par synthèse hydrothermale pour un rapport molaire Np/Th de 1/0 (a), 3 (b), 1 (c) et 1/4 (d). ....	103
Figure 45 : Spectres d'absorption infrarouge des composés phosphatés à base de thorium et de neptunium(IV) synthétisés dans des conditions hydrothermales à 130°C pour un rapport molaire Np/Th de 1/0 (a), 1 (b), 1/4 (c) et 0/1 (d). ....	106
Figure 46 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus par voie hydrothermale en considérant un rapport molaire Pu/Th de « PVH (Pu) » (a), 1 (b), 2/3 (c), 1/4 (d) et PVH (e). ....	109
Figure 47 : Spectres d'absorption infrarouge du « PVH (Pu) » (a) et du PVH (Th,Pu) de rapport molaire Pu/Th de 1 (b). ....	111
Figure 48 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides de PDTU obtenues sous air (a) et sous argon (b) par calcination de PVH (Th,U). ....	112
Figure 49 : Courbes de DSC enregistrées lors de la calcination de PVH (Th,U) à 1100°C sous air et sous argon. ....	113
Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X du « PVH (Np) » précipité (a), et après traitement à 400°C (b) , à 1100°C (c). ....	114
Figure 51 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination à 1100°C sous argon (a) et sous air (b) du précurseur PVH (Th,Np) préparé en considérant un rapport molaire Np/Th = 3. ....	116

Figure 52 : Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre du précipité obtenu pour le rapport molaire Np/Th = 1 (a) et après calcination à 400°C (b) et 1100°C (c)...	117
Figure 53 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors de la calcination jusqu'à 1100°C du précipité de rapport molaire Np/Th = 3 sous argon et sous air. ....	119
Figure 54 : Spectres d'absorption UV-visible des précipités obtenus pour les rapports molaires Np/Th égaux à 3 (a), 1 (b) et 1/4 (c).....	120
Figure 55 : Spectres d'absorption UV-visible du précipité de rapport molaire Np/Th = 1 calciné à 1100°C, sous air (a) et sous argon (b). ....	120
Figure 56 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination sous air à 1100°C des pôles purs à base de plutonium (a) et de thorium (e), et des échantillons de PVH (Th,Pu) en considérant un rapport molaire Pu/Th de 1 (b), 2/3 (c) et 1/4 (d).....	123
Figure 57 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors du traitement thermique du PVH (Pu). ....	125
Figure 58 : Spectres d'absorption UV-visible du PVH (Th,Pu) de rapport molaire Pu/Th = 1/4 (a) et de son produit de calcination à 1100°C (b) (PDTPu avec Pu/Th = 1/4)....	125
Figure 59 : Spectres d'absorption UV-visible du gel à base de phosphate de thorium, de neptunium(IV) et de plutonium(III) (a) et de la solution nitrique d'actinides initiale (b). ....	127
Figure 60 : Spectres d'absorption UV-visible des précipités phosphatés obtenus à partir des gels à base de neptunium et de plutonium avec une concentration d'agents anti-nitieux faible (a) et élevée (b). ....	129
Figure 61 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase précipitée sur les parois du réacteur et calcinée sous argon à 1100°C.....	130
Figure 62 : Diagramme de diffraction des rayons X du précipité (obtenu à partir du gel en présence d'une faible quantité d'agents anti-nitieux) calciné à 1100°C. ....	131
Figure 63 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution nitrique d'actinides An = Th + U(IV) + Np(IV) + Pu(III) (a) et du gel formé après ajout d'acide phosphorique dans le rapport molaire P/An = 3/2 (b).....	133
Figure 64 : Spectres d'absorption UV-visible des surnageants obtenus après précipitation du PVH (Th,U,Np,Pu). ....	134
Figure 65 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de PVH (Th,U,Np,Pu) préparés à partir d'une solution dont la concentration initiale en NH et NHA est de 0,2 M (a) ou 0,02 M (b). ....	135
Figure 66 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution solide de PDTUNpPu.....	136
Figure 67 : Schéma du procédé de formation d'un composé PDTAn par voie oxalate. ....	143
Figure 68 : Schéma du procédé de formation d'un composé PDTAn par voie hydrothermale. ....	144
Figure 69 : Organigramme du procédé de décontamination proposé, pouvant utiliser les deux voies étudiées (en partie inspiré de [SLA94]). ....	155
Figure 70 : Organigramme simplifié du procédé de décontamination d'effluent de haute activité en émetteurs alpha par la voie oxalate proposée. ....	156



Figure 71 : Organigramme simplifié du procédé de décontamination d'effluent de haute activité en émetteurs alpha par la voie hydrothermale. ....	157
Figure 72 : Schéma d'un procédé de décontamination par formation d'un oxalatophosphate. ....	161
Figure 73 : Répartition des espèces phosphatées en fonction du pH. ....	173
Figure 74 : Domaine d'existence des différents gels en fonction du pH et de la concentration du thorium. 1) solution aqueuse ; 2) gel opalescent ; 3) gel transparent ; 4) gel opaque. ....	174
Figure 75 : Spéciation de l'uranium(VI) en milieu phosphorique pour une concentration totale d'uranium égale à 0,01 M et une concentration totale d'acide phosphorique de 3 M. ....	181
Figure 76 : $[U(IV)] = 0,01$ M et $C_0(PO_4) = 4$ M. spéciation de l'uranium(IV) en milieu phosphorique calculée à partir des constantes thermodynamiques par le logiciel SPECIES. ....	182
Figure 77 : Spéciation du neptunium en milieu phosphorique. a – $C_0(Np(IV)) = 0,01$ M et $C_0(PO_4) = 3$ M. b – $C_0(Np(V)) = 0,01$ M et $C_0(PO_4) = 3$ M. ....	183
Figure 78 : Rapports a) $[NpO_2^+]/[Np^{4+}]$ et b) $[NpO_2^+].[H^+]^4/[Np^{4+}]$ en fonction de la concentration totale de phosphate $C_0(PO_4)$ pour une concentration totale de chaque espèce oxydante et réductrice de 0,01 M. ....	183
Figure 79 : Potentiel apparent calculé du couple Np(V)/Np(IV) en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique $C_0(PO_4)$ . ....	184
Figure 80 : Spéciation du plutonium(IV) en milieu phosphorique 3 M. ....	185
Figure 81 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxalatophosphate de thorium. ....	187
Figure 82 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxalatophosphate de thorium. ....	189
Figure 83 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit de calcination à 1200°C sous air de l'oxalatophosphate de thorium. ....	190
Figure 84 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de thorium complexé par l'arsénazo III et de sa dérivée par rapport à la longueur d'onde. ....	193
Figure 85 : Schéma de décroissance radioactive du plutonium 241. ....	197

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : Formes cristallines des phosphates de d'ions lanthanide $\text{LnPO}_4$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ .....	9
Tableau 2 : Compositions en masse d'oxydes de zirconolites élaborées par fusion ou par frittage. ....	16
Tableau 3 : Synthèse par fusion/décomposition de monazites $\text{LaPO}_4$ dopés avec un radionucléide .....	19
Tableau 4 : Taux d'incorporation limites, théoriques ou expérimentaux (en gras), des actinides dans les matrices étudiées.....	24
Tableau 5 : Vitesses de dissolution normalisée $R_L$ de plusieurs matrices dans l'eau distillée à différentes température.....	26
Tableau 6 : Limite d'incorporation maximale $x_{\text{max}}$ d'un actinide An tétravalent dans la structure du PDT ( $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) calculée à partir de son rayon ionique $r_{\text{An}}$ .....	31
Tableau 7 : Potentiel apparent $E'$ du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique pour une concentration totale d'uranium inférieure environ à 100 fois celle d'acide phosphorique $C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ introduit.....	40
Tableau 8 : Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu phosphorique (de concentration $C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ ) + acide perchlorique (1 M)). La concentration totale de plutonium est égale à $6 \cdot 10^{-3}$ M. ....	41
Tableau 9 : Paramètres de maille des oxalates d'actinide(IV) hexahydratés.....	61
Tableau 10 : Bandes d'absorption infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) du résidu d'évaporation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	65
Tableau 11 : Solutions nitriques d'actinides préparées pour la précipitation des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent.....	68
Tableau 12 : Facteurs de décontamination (FD) calculés après précipitation en milieu nitrique 2 M d'un oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) où l'actinide(IV) est l'uranium ou le neptunium.....	69
Tableau 13 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTAn ( $\text{An} = \text{U}$ ou $\text{Np}$ ) obtenues après calcination sous air ou sous argon. ....	75
Tableau 14 : Facteurs de décontamination (FD) obtenus pour le thorium et le plutonium après précipitation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV).....	76
Tableau 15 : Facteurs de décontamination (FD) du thorium, du plutonium et de l'américium après précipitation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III). ....	78
Tableau 16 : Paramètres de maille des oxydes $\text{Th}_{0,8}\text{Pu}_{0,4}\text{O}_2$ préparés par calcination à $950^\circ\text{C}$ sous air ou sous argon de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) ( $\text{Pu}/\text{Th} = 1/4$ ). ....	80

Tableau 17 : Facteurs de décontamination lors de la précipitation oxalique de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) .....	86
Tableau 18 : Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre d'absorption infrarouge du précipité synthétisé par voie hydrothermale (PVH). .....	93
Tableau 19 : Synthèses hydrothermales réalisées dans le rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + U(IV), Np(IV) ou Pu(IV)) entre 90°C et 130°C .....	96
Tableau 20 : Quantités d'actinides présents en solution avant et après synthèse du PVH (Th,U) dans le rapport molaire U/Th = 1/4. ....	100
Tableau 21 : FD(M) = facteurs de décontamination des actinides M = Np, Pa ou Am par précipitation dans des conditions hydrothermales d'un composé phosphaté contenant du neptunium et du thorium dans le rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + Np, Pa et Am négligeables). ....	102
Tableau 22 : Paramètres de maille de Np(OH)PO <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O et de Np(OH)PO <sub>4</sub> calculés à partir des données cristallines respectivement de U(OH)PO <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O [BEL84] et de Th(OH)PO <sub>4</sub> . ....	102
Tableau 23 : Paramètres de maille des solutions solides synthétisées de type PVH (Th,Np). ....	104
Tableau 24 : Variations des paramètres de maille des solutions solides de Th <sub>2-x/2</sub> Np <sub>x/2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O en fonction de x <sub>Np</sub> . ....	105
Tableau 25 : Facteurs de décontamination du thorium et du plutonium pour plusieurs rapports molaires Pu/Th. ....	108
Tableau 26 : Paramètres de maille des composés PVH (Th,Pu). ....	110
Tableau 27 : Variations des paramètres de maille des solides PVH (Th,Pu) en fonction de x <sub>Pu</sub> . ....	110
Tableau 28 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTU obtenues par calcination à 1100°C (air,argon). ....	113
Tableau 29 : Paramètres de maille des phases formées après calcination à 1100°C du « PVH (Np) ». ....	115
Tableau 30 : Nature des solides préparés lors de l'étude de l'incorporation du neptunium(IV) dans le PDT. ....	121
Tableau 31 : Paramètres de maille de PuPO <sub>4</sub> et de α-PuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	122
Tableau 32 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTPu. ....	124
Tableau 33 : Facteurs de décontamination d'une solution nitrique contenant du neptunium et du plutonium. ....	128
Tableau 34 : Concentrations des diverses espèces chimiques dans les solutions initiales d'actinides en milieu nitrique. ....	132
Tableau 35 : Facteurs de décontamination du protactinium, du neptunium, du plutonium et de l'américium. ....	134
Tableau 36 : Paramètres de maille des précipités de PVH (Th,U,Np,Pu) préparés. ....	135
Tableau 37 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTUNpPu préparés. ....	136

Tableau 38 : Calcul des facteurs de décontamination (FD) à atteindre pour traiter une solution de concentration initiale de radionucléides de 0,1 M : cas des radionucléides majeurs du thorium, de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium. .....	150
Tableau 39 : Facteurs de décontamination d'actinides, initialement présents en milieu nitrique à une concentration totale de 0,15 M, pouvant être obtenus par la voie oxalate en une seule opération. ....	151
Tableau 40 : Degrés d'oxydation observables en solution pour les éléments uranium, neptunium et plutonium.....	167
Tableau 41 : Potentiels normaux des couples de l'uranium.....	167
Tableau 42 : Potentiels normaux des couples du neptunium.....	168
Tableau 43 : Potentiels normaux des couples du plutonium.....	169
Tableau 44 : Potentiels normaux des couples des composés anti-nitreux.....	171
Tableau 45 : Composition probable des complexes phosphatés à base de thorium pour $0,7 \leq \text{pH} \leq 3$ .....	174
Tableau 46 : Formation des précipités à partir du système $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{CHP} - \text{H}_2\text{O}$ (CHP = $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ou $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $r = \text{P}/\text{Th}$ ).....	175
Tableau 47 : Solutions initiales utilisées pour la précipitation oxalique d'une solution de thorium en milieu phosphonitique 3M.....	186
Tableau 48 : Bandes d'absorption infrarouge de l'oxalatophosphate de thorium.....	188
Tableau 49 : Indexation des raies de diffraction des rayons X par la poudre de $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . .....	199

# **INTRODUCTION**

# Introduction

Les installations industrielles ou de recherche dans le domaine du nucléaire utilisent souvent des actinides en milieu nitrique. Les actinides généralement les plus concentrés dans ces solutions nitriques sont l'uranium, le neptunium et le plutonium. Dans certains cas, ces actinides ne sont plus valorisables ni à des fins industrielles, ni de recherche. Ils sont alors conditionnés sous forme d'oxydes dans des installations surveillées ou conservés en solution nitrique dans des cuves. Ces actinides sont donc dans ce cas des déchets ou des effluents radioactifs de haute activité et à vie longue.

Actuellement, leurs exutoires ne sont plus satisfaisants en raison de la durée de surveillance longue, pouvant atteindre plusieurs milliers d'années.

Le 30 décembre 1991, une loi a été votée afin de définir les grandes orientations en matière de gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Elle fixe, par son article 4, différents axes de recherche à mener sur une période de 15 ans au terme desquels le gouvernement aura adressé au parlement un rapport global d'évaluation accompagné, le cas échéant, de la création d'un centre de stockage de tels déchets.

Dans l'optique d'un tel stockage, différents matériaux de confinement spécifiques aux actinides ont été choisis pour leur résistance à la lixiviation et à l'irradiation.

Ces matériaux de type céramique sont la zirconolite, la britholite, la monazite ou le phosphate diphosphate de thorium (PDT) et font l'objet de nombreuses recherches au sein du groupe de recherche Nomade et du programme Matrices Nouvelles de Confinement. Ces études sont essentiellement menées en considérant initialement des actinides en phase solide (généralement des oxydes d'actinide) ou en solution (mais paradoxalement rarement en milieu nitrique). La faisabilité scientifique du confinement individuel des actinides dans ces matrices de confinement est aujourd'hui acquise.

En revanche, l'incorporation simultanée de l'uranium, du neptunium et du plutonium dans l'une de ces matrices a été parfois envisagée mais rarement démontrée. L'étude de la formation de l'une des matrices de confinement précédentes contenant plusieurs de ces actinides demeure donc à entreprendre. En outre, cette formation pourrait être envisagée à partir de solutions nitriques d'actinides ce qui permettrait de développer un procédé combinant une décontamination d'un effluent contenant des actinides en milieu nitrique (couramment employé dans le domaine nucléaire) et une immobilisation *in fine* dans une matrice de confinement.

L'objet de ce travail est donc de :

- procéder à la préparation d'une matrice contenant simultanément l'uranium, le neptunium et le plutonium,
- mettre au point une ou plusieurs voies de synthèse de cette matrice contenant plusieurs actinides présents initialement simultanément en milieu nitrique,
- proposer des procédés de décontamination d'effluents nitriques de haute activité en émetteurs alpha, intégrant les voies de synthèse élaborées lors de cette étude.

Dans cette optique, ce manuscrit comporte trois parties.

La première consiste en :

- un état de l'art sur l'incorporation des actinides dans les matrices à l'étude en insistant plus particulièrement sur celle choisie pour cette étude, le PDT. Les raisons du choix de cette matrice seront d'ailleurs définies lors de cet état de l'art,
- la recherche et la définition du principe de chacune des voies de synthèse envisageables pour conduire à la formation d'une phase PDT contenant simultanément l'uranium, le neptunium et le plutonium, initialement ensemble en milieu nitrique. Les démarches pour l'étude de ces voies seront ensuite proposées.

La deuxième partie regroupe l'ensemble des études expérimentales, menées au laboratoire de chimie des actinides du service de chimie des procédés de séparation dans l'installation CEA/ATALANTE. Ces études ont conduit au final à la définition d'un protocole opératoire d'obtention de la phase recherchée, et ce pour chacune des voies de synthèses choisies dans la première partie.

La dernière et troisième partie de ce manuscrit consiste à proposer :

- un procédé combinant la décontamination d'effluents de haute activité en émetteurs alpha puis l'immobilisation des actinides dans une matrice PDT, à partir des résultats reportés dans la seconde partie,
- des études complémentaires permettant la mise au point du ou des procédés envisagés.

**PARTIE I :**  
**ETAT DE L'ART ET CHOIX D'ETUDE**



Des études concernant l'incorporation individuelle d'actinides dans des matériaux de type céramique ont déjà été entreprises mais rarement à partir d'un milieu nitrique. Or, le milieu nitrique est couramment utilisé dans l'industrie nucléaire. En effet, de nombreux effluents nitriques générés par l'industrie nucléaire contiennent des actinides pour lesquels aucune valorisation (en terme énergétique) n'est envisagée. Leur immobilisation dans l'une des matrices de confinement pourrait donc être envisagée directement à partir de ces solutions nitriques d'actinides, ce qui permettrait de minimiser les coûts en termes économique et énergétique, par une voie « humide » adaptée. En outre, déterminer un procédé permettant d'extraire quantitativement les actinides de ce milieu serait un plus non négligeable. Cependant, inclure plusieurs actinides directement dans une même céramique pose un certain nombre de problèmes qui, jusqu'à présent, n'ont pas encore été abordés. Par conséquent, l'étude des mécanismes d'incorporation d'actinides, initialement en milieu nitrique, dans l'une des matrices céramiques à l'étude (le PDT) a été entreprise au cours de ce travail en recherchant simultanément la plus grande efficacité de décontamination de la solution.

Dans cette optique, après avoir défini les matrices à l'étude pour assurer le confinement des actinides, un état de l'art sur les différents mécanismes d'incorporation dans les céramiques à l'étude est présenté. En comparant les performances des différentes matrices en terme de limite d'incorporation des actinides et de résistance à la lixiviation, le PDT est l'une des matrices de confinement les plus performantes. C'est la matrice sur laquelle va porter notre étude. En choisissant le PDT, l'étude est principalement axée sur les mécanismes d'incorporation simultanée de l'uranium, du neptunium et du plutonium pour lesquels la faisabilité scientifique relative à leur insertion individuelle dans la structure n'est plus à démontrer.

En milieu nitrique, les actinides ciblés sont présents à des degrés d'oxydation parfois non compatibles avec la synthèse d'un composé de structure PDT dont la spécificité est de les fixer à l'état tétravalent sous forme de solution solide. Ainsi, comme l'incorporation simultanée de plusieurs actinides dans la structure du PDT est recherchée, un traitement préalable de la solution nitrique contenant les actinides doit être effectué afin de les maintenir à des degrés d'oxydation compatibles avec la synthèse d'un tel composé.

Après avoir étudié les conditions initiales envisageables pour la synthèse du composé recherché, différentes voies de synthèse connues du PDT sont exposées. Chacune de ces voies de synthèse est évaluée selon qu'elle permet :

- d'incorporer un ou plusieurs actinides simultanément à partir d'un milieu nitrique,
- d'être utilisée pour la décontamination d'un effluent nitrique de haute activité en émetteurs alpha.

Au final, deux voies ont été choisies afin d'atteindre les objectifs définis pour ce travail.

## A Incorporation des actinides dans les matrices de confinement : état de l'art.

Les recherches menées dans le cadre de la loi de décembre 1991 ont abouti, entre autre, à la sélection de céramiques dans lesquelles les actinides et d'autres éléments (produits de fission par exemple) pourraient être confinés. En ce qui concerne les actinides, quatre matériaux ont été retenus et sont actuellement à l'étude :

- la britholite ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{Y}$ ,  $\text{Y} = \text{O}$  ou  $\text{F}_2$ , Ln désignant un ion lanthanide trivalent),
- la zirconolite ( $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ),
- le phosphate diphosphate de thorium (ou PDT :  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ),
- la solution solide monazite/brabantite ( $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4/\text{CaM}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$  où M est un ion actinide ou lanthanide).

Plusieurs procédés ont été utilisés pour introduire les actinides dans ces matrices. Pour chacun d'entre eux un état de l'art sur l'incorporation des actinides dans ces céramiques sera développé dans ce paragraphe. Le PDT, étant l'objet principal de ce travail, sera étudié séparément pour être finalement comparé aux autres matrices céramiques.

### A.I Insertion d'actinides dans les matrices de confinement actuellement à l'étude

Dans le cadre de la loi de décembre 1991, le programme MNC (Matrices Nouvelles de Conditionnement) et le GDR Nomade étudient, en plus du PDT, d'autres céramiques pour assurer l'immobilisation des actinides. Ces céramiques sont la britholite, la zirconolite et la monazite. Une vitrocéramique zirconolite est aussi envisagée pour assurer le conditionnement des actinides aux degrés d'oxydation (III) ou (IV). Pour chaque matrice de confinement, la formation d'une solution solide, contenant les actinides à immobiliser, est recherchée afin d'optimiser leur rétention. Une solution solide est une phase solide homogène dont la composition peut varier entre deux compositions limites tout en gardant la même structure. Dans ce cas, un actinide, par exemple, peut occuper la position habituellement prise par un autre atome dans la structure commune. Pour mémoire, il existe aussi le cas où l'atome « étranger » peut être présent dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle". On peut aussi noter le cas où l'atome étranger n'a pas la même charge que l'atome substitué. Dans ce cas, son incorporation dans la structure se fera alors par le biais d'une compensation de charge.

La synthèse de solutions solides incorporant un ou des actinides peut être réalisée aussi bien à partir de poudres que de solutions aqueuses. Dans chaque cas, plusieurs mécanismes de formation de matériaux contenant un actinide existent. Dans ce paragraphe, un état de l'art des diverses synthèses entreprises est présenté afin de s'en inspirer éventuellement pour rechercher les voies de synthèse d'une solution solide de PDT contenant des actinides, à partir d'ions en milieu nitrique. Cela permettra, en plus, de comparer le PDT par rapport aux autres matrices étudiées. Dans cette optique, chacune de ces matrices de confinement sera d'abord présentée. Pour chaque matrice, les voies de synthèse en présence d'un actinide seront ensuite exposées et les mécanismes d'incorporation seront décrits. Enfin, à partir des différentes

études ayant abouti à la formation de ces solutions solides, les limites d'incorporation théoriques et/ou expérimentales seront reportées pour chacune des matrices étudiées.

### A.I.1 Présentation des matrices à l'étude pour assurer l'immobilisation des actinides

Comme cela vient d'être mentionné, les matrices à l'étude sont au nombre de quatre : la britholite, la zirconolite, (et la vitrocéramique zirconolite), le PDT et le couple monazite/brabantite. Chacun de ces composés est caractérisé par :

- sa formulation chimique de base c'est à dire en l'absence d'éléments incorporés,
- sa structure cristalline.

Ces composés, à l'exception de la vitrocéramique zirconolite et du PDT, existent à l'état naturel et incorporent parfois du thorium ou de l'uranium [TER03A]. A partir des observations effectuées sur ces minéraux, plusieurs compositions ont été évoquées pour former un solide incorporant un actinide à un certain degré d'oxydation [LUT88].

#### A.I.1.1 Britholite

Le terme apatite désigne une famille de composés qui possèdent une formule du type  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  et qui cristallisent dans le système hexagonal (groupe d'espace  $P6_3/m$ ). Cette structure (Figure 1) permet de nombreuses substitutions et conduit à la formation de solutions solides totales ou partielles [CAR97].

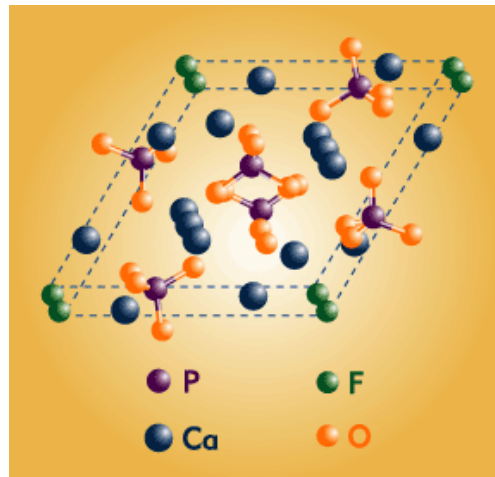


Figure 1 : Projection de la maille hexagonale de l'apatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . [FIL02]

La britholite est une apatite phosphosilicatée c'est à dire un matériau dans lequel les groupements  $XO_4$  sont des groupements phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) et silicate ( $SiO_4^{4-}$ ). La britholite est connue dans une dizaine d'endroits dans le monde [CAR97]. Un gisement important, découvert dans le môle d'In Ouzal dans le sud de l'Algérie, a fourni des britholites contenant plus de 50% en masse d'ions lanthanide légers (La, Ce, Nd) et d'ions actinide (U, Th) [CAR97]. Des britholites ont aussi été recensées dans les réacteurs fossiles d'Oklo au Gabon qui ont fonctionné il y a environ deux milliards d'années. Les apatites d'Oklo ont cristallisé au moment du fonctionnement de ces réacteurs incorporant ainsi un grand nombre de produits de fission et d'actinides (Cs, Sr, Rb, Mo, Y, U et Pu) [SER96]. Au cours des temps géologiques, elles ont résisté à l'altération aqueuse et à des doses d'irradiation démontrant

ainsi leurs capacités à retenir ces éléments et donc à se comporter comme de bonnes matrices de confinement. Les britholites envisagées pour assurer le confinement des radionucléides ont une formule du type :



Où :

- Y = O (oxo-britholite) ou F<sub>2</sub> (fluor-britholite) [CAR93A],
- Ln = La à Nd, actinides(III) et (IV), Gd, Ce.

Ces types de britholites ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Par exemple, la structure cristalline de Ca<sub>9</sub>Nd(SiO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>F<sub>2</sub> (fiche JCPDS n°87-0480) est reportée dans la littérature. De plus, dans une structure britholite, deux sites cristallins (noté I et II) sont susceptibles d'accueillir un élément Ln.

### A.I.1.2 Zirconolite et vitrocéramique zirconolite.

La zirconolite a pour formule brute CaZr<sub>x</sub>Ti<sub>3-x</sub>O<sub>7</sub> (0,833 < x < 1,25) [GAT81] [WHI84] [BAY89]. Il existe quatre variétés allotropiques de la zirconolite [BAY89] [ROS80] [ROS92] :

- zirconolite 2M, monoclinique de groupe d'espace C2/c (Figure 2). Cette structure est constituée d'un empilement de deux couches. La première couche est constituée d'anneaux de trois et six octaèdres TiO<sub>6</sub> (Figure 3). Au voisinage du centre de chaque anneau de six octaèdres, deux sites accueillent un atome de titane. La seconde couche est formée d'une alternance d'un alignement d'atomes de calcium liés à 8 atomes d'oxygène et d'un alignement d'atomes de zirconium liés à 7 atomes d'oxygène,
- zirconolite 4M (Figure 3), monoclinique, est une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite 2M et celle du pyrochlore qui sont toutes les deux dérivées de la structure fluorite [WHI84], structure correspondant, entre autre, à celles des oxydes d'actinides(IV) An<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> (An = Th, U, Np, Pu),
- zirconolite 3O orthorhombique de groupe d'espace : Cmca,
- zirconolite 3T triclinique de groupe d'espace : P312.

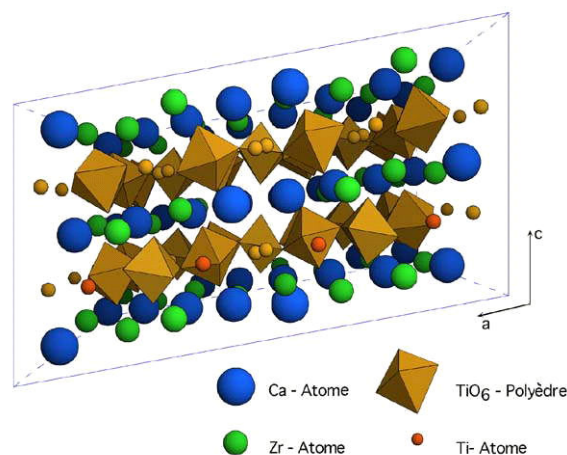


Figure 2 : Représentation de la structure cristalline de la zirconolite 2M. Projection selon [010].

Une autre variété allotropique, la zirconolite 6T, est mentionnée dans la littérature mais sa structure n'a pas été déterminée jusqu'à présent [SMI93].

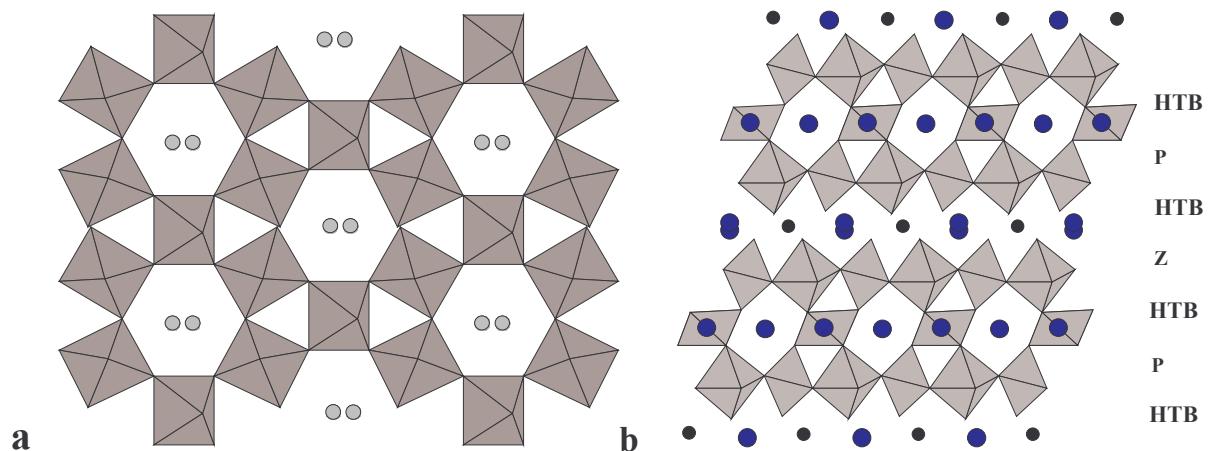


Figure 3 : Structure cristalline de la zirconolite 4M. (a) Projection selon [001] montrant la topologie des couches d'octaèdres (HTB « hexagonal tungsten bronze »). (b) Projection selon [110] montrant les différentes couches parallèles à (001). La structure est représentée selon une unité de maille en hauteur. Les couches consistent en des unités de HTB, identiques à une couche du type pyrochlore (P), et identiques à une couche zirconolite (Z). Les atomes de calcium sont représentés par les grosses sphères tandis que les atomes de zirconium le sont par les petites sphères [VAN02].

Bien que très rare, la zirconolite existe dans le milieu naturel. Elle a la capacité d'accepter dans les sites du calcium et du zirconium des ions lanthanide (La, Ce, Nd, Gd), des ions actinide (U, Th, jusqu'à 18% en masse) ainsi que d'autres éléments chimiques tels que Si, Fe, Nb, Hf dans le site du titane. Ses capacités d'incorporation sont liées à la possibilité pour les zirconolites de s'ordonner suivant quatre structures.

La structure zirconolite a une flexibilité démontrée expérimentalement pour assurer l'insertion des ions lanthanide de degré d'oxydation (III) et (IV) dans les sites du calcium ou du zirconium ([BEG96] [BEG97A] [BEG97B] [BEG98] [VAN94A] [VAN94B] [VAN95]) ainsi que celle des ions actinide au degré d'oxydation (III), (IV) et curieusement (V) dans le cas de l'uranium [VAN02]. L'insertion de ces éléments est réalisée selon deux schémas :

- formation de  $\text{Ca}_{1-y}\text{M}^{\text{III}}\text{ZrTi}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_7$  pour les éléments M au degré d'oxydation (III),
- formation de  $\text{Ca}_{1-y}\text{M}^{\text{IV}}\text{ZrTi}_{2-2y}\text{Al}_{2y}\text{O}_7$  pour les éléments M au degré d'oxydation (IV).

A noter qu'un troisième schéma est proposé dans la littérature [VAN02] impliquant un actinide au degré d'oxydation (V). En effet, bien que cela soit très surprenant, de l'uranium pentavalent aurait été incorporé dans un composé de structure zirconolite de formule «  $\text{Ca}_{1,11}\text{U}^{\text{V}}_{0,46}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{1,86}\text{O}_7$  » (avec une incertitude de 0,02 sur les coefficients) [VAN02].

La vitrocéramique zirconolite n'est pas observée dans la nature. Elle est obtenue par dévitrification contrôlée entre 1050 et 1200°C d'un verre parent préalablement fondu et affiné vers 1500°C [FIL97]. La composition chimique du verre parent correspond à un mélange équimassique des eutectiques de deux pseudo ternaires, l'un riche en silice [ $\text{SiO}_2 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaTiSiO}_5$ ] et l'autre riche en calcium [ $\text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaTiSiO}_5$ ]. Grâce à l'ajout à cette formulation de base d'une quantité supplémentaire de  $\text{TiO}_2$ , ainsi que

de  $ZrO_2$  et de  $Nd_2O_3$  (simulant la présence d'actinides), la zirconolite se solidifie dans un verre après traitement thermique.

### A.I.1.3 Monazite et brabantite

Le terme monazite regroupe l'ensemble des composés phosphatés de formule  $MPO_4$  cristallisant dans un système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Parmi les ions lanthanide, les monazites de  $LaPO_4$  à  $DyPO_4$  sont reportées dans la littérature (Tableau 1). Pour les ions lanthanide de numéro atomique plus élevé que celui du gadolinium, les composés de formule  $MPO_4$  cristallisent à haute température ( $> 600^\circ C$ ) dans un système quadratique [BON76] analogue à une structure xénotime ( $YPO_4$ ) ou zircon ( $ZrSiO_4$ ). A basse température ( $< 400^\circ C$ ), ces composés cristallisent selon un système hexagonal correspondant à une structure rhabdophane.

Tableau 1 : Formes cristallines des phosphates de d'ions lanthanide  $LnPO_4$  avec  $Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb$  [BON76].

Composé	Système			Température de transition* (°C)	Point d'ébullition (°C)
	Basse température	Température intermédiaire	Haute température		
$LaPO_4$	Hexagonal	-	Monoclinique	400	2300
$NdPO_4$	Hexagonal	-	Monoclinique	450	2250
$EuPO_4$	Hexagonal	-	Monoclinique	500	2200
$GdPO_4$	Hexagonal	Monoclinique	Quadratique	550	2200
$TbPO_4$	Hexagonal	Monoclinique	Quadratique	600	2150
$DyPO_4$	Hexagonal	Monoclinique	Quadratique	600	2150
$ErPO_4$	-	-	Quadratique	-	2150
$YbPO_4$	-	-	Quadratique	-	2150

\* Température à partir de laquelle a lieu la transition irréversible du système hexagonal (rhabdophane) vers le système monoclinique (monazite).

Dans la structure monazitique, les ions métalliques (lanthanides et actinides) présents à la coordinence 9 sont entourés de 9 atomes d'oxygène (Figure 4) qui sont disposés suivant un tétraèdre interceptant un pentagone. Les groupements phosphate alternent avec les ions lanthanide pour former des longues chaînes infinies (Figure 5).

La monazite est, parmi les minéraux naturels, celui qui contient le plus d'actinides (de 4 à 30% massiques en thorium, et de 0,1 à 1,8% massiques en uranium) [ABR81]. Malgré ces teneurs élevées en actinides et des âges importants (plus de deux milliards d'années dans certains cas), la monazite demeure cristallisée. De plus, ce minéral est fréquemment présent dans les sables marins ce qui souligne une bonne résistance aux agents d'érosion chimique (eau de mer) ou mécanique (abrasion). A partir de ces observations, la monazite a été envisagée comme matrice de confinement, notamment pour assurer le confinement des actinides au degré d'oxydation (III).

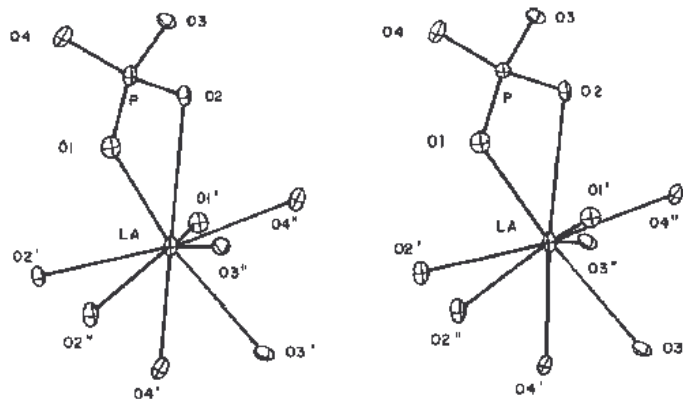


Figure 4 : Représentation en trois dimensions du polyèdre de coordination de l'ion lanthanide (La) de coordination 9 dans la structure monazite. Sur ces deux illustrations, un seul tétraèdre PO<sub>4</sub> est représenté [BOA88].

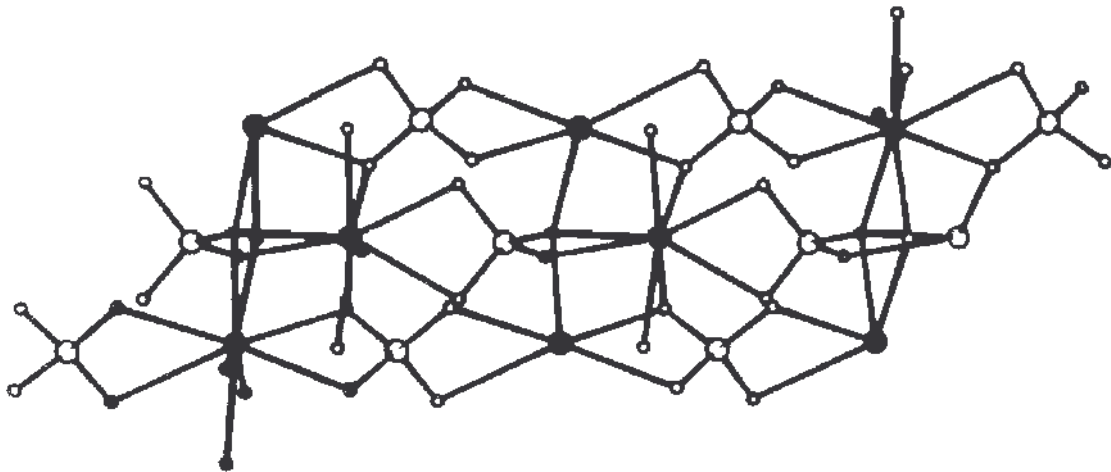


Figure 5 : Représentation en trois dimensions montrant trois chaînes formées par l'alternance d'un groupement PO<sub>4</sub> avec un ion lanthanide. Les cercles pleins noirs représentent les atomes de lanthanide, alors que les grands cercles représentent les atomes de phosphore et les petits cercles sont des atomes d'oxygène [BOA88].

Comme cela vient d'être mentionné, la structure monazite permet l'incorporation de quantités importantes d'actinides(IV) tels que le thorium ou l'uranium. Cette incorporation intervient quasi essentiellement par la substitution couplée suivante :



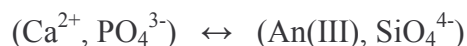
Lorsqu'elle est totale, le composé de formulation CaTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, dénommé « brabantite », est obtenu. Il en est de même dans le cas de l'uranium(IV). Etant donné que les ions calcium et thorium occupent indifféremment des sites équivalents à ceux des ions lanthanide dans la monazite, la brabantite a un système cristallin et un groupe d'espace identique à celui de la monazite [MON02]. Cette similitude autorise la formation de solutions solides sur toute la gamme de composition entre LnPO<sub>4</sub> et CaTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = La [MON01] [POD95] [POD97] ou Ce [FOR98]). Les solutions solides entre LaPO<sub>4</sub> et Ca<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> ont d'ailleurs été étudiées de manière détaillée [POD95] [POD97]. D'autres éléments peuvent être substitués au calcium (Pb, Sm ou Cd) dans la composition de la brabantite et former aussi des solutions solides [MON02].

## A.I.2 Incorporation des actinides dans les matrices à l'étude.

L'élaboration d'une matrice de confinement peut être réalisée selon plusieurs voies. Chacune d'elles est susceptible de convenir pour la formation de solutions solides avec un actinide. Dans ce paragraphe, les mécanismes de formation de tels composés sont expliqués à partir de ces différents procédés de synthèse.

### A.I.2.1 La britholite.

La composition retenue pour assurer l'incorporation des actinides est la fluor-britholite  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ . Ce choix a été guidé par les études sur les apatites naturelles observées dans le Hoggar (Algérie) et dans les zones de réactions nucléaires d'Oklo (Gabon). L'incorporation des actinides au degré d'oxydation (III) ou (IV) dans la structure apatitique nécessite une substitution couplée afin d'assurer l'électroneutralité qui conduit à la britholite  $\text{Ca}_{10-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  :



Plusieurs actinides ou simulants (La, Ce, Nd, Eu, Gd) ont été incorporés dans des britholites synthétiques afin d'en étudier les capacités et les mécanismes d'incorporation.

Les comportements géochimiques des ions lanthanide s'apparentent à ceux des actinides(III) et (IV) [LET98]. La réaction de synthèse d'une britholite contenant du lanthane  $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$ , avec  $0 \leq x \leq 6$  [CAR93A], est donnée par l'équation (3.) :



La température de traitement thermique dépend du rapport molaire Si/P. Elle est de 1100°C pour les composés riches en phosphore et de 1450°C pour ceux riches en silicium. A cette température, des composés fusibles se forment et la réaction ne correspond plus réellement à une réaction solide/solide. Dans ce cas, la vitesse de réaction est alors largement augmentée. L'examen par diffraction des rayons X du matériau obtenu après refroidissement montre qu'une phase apatitique unique est formée pour des températures de réaction comprises entre 1000 et 1450°C. La détermination des paramètres de maille cristalline montre que leur variation est linéaire en fonction de la teneur x en ions lanthanide ou en groupement silicate, ces deux valeurs étant interdépendantes. Cette variation suit la loi de Vegard démontrant la formation de solutions solides. Il existe donc une substitution progressive dans le réseau des ions silicate et lanthanide [BOY97].

Une étude a aussi été menée sur la fluor-britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ , dans laquelle le néodyme a été utilisé comme simulant des actinides(III). Des échantillons ont été préparés par calcination, à 1700°C pendant 2 heures, d'un mélange de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans des proportions stœchiométriques [BOY98]. L'étude de la structure cristalline a confirmé l'occupation préférentielle du néodyme dans le site (II) de la britholite en accord avec les résultats obtenus par luminescence sur l'oxo-britholite à l'euporium [BOY00].

En ce qui concerne le gadolinium (poison neutronique), des solutions solides  $\text{Ca}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  ont aussi été obtenues pour  $0 \leq x \leq 4$ . Pour  $x = 5$  et 6, un système polyphasé constitué d'au moins deux phases apatitiques est obtenu. La quantité de gadolinium incorporable dans la britholite est donc limitée par rapport à celle d'autres ions lanthanide comme le lanthane ou le néodyme.



Des tentatives de formation de britholites de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  contenant du cérium(IV) n'ont pas totalement abouti : le cérium étant partiellement réduit au degré d'oxydation (III) [TER03B] mais demeurant dans une structure britholite. De plus, des britholites naturelles au cérium six fois silicatées et contenant jusqu'à 30% en masse de cérium au degré d'oxydation (III) et (IV) ont été observées [CAR88] [CAR93A] [CAR98] [CAR01] [GEN91] [NOE93]. A noter qu'une britholite  $\text{Ca}_8\text{Ce}_2(\text{SiO}_4)_6$  (ne contenant donc que du cérium(IV)) a été préparée.

Par ailleurs, des solutions solides de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ont été préparées pour  $x$  compris entre 0 et 1 [TER03A] ainsi qu'une britholite  $\text{Ca}_8\text{Th}_2(\text{SiO}_4)_6$  [VAN03].

En ce qui concerne l'uranium, les tentatives de formation de britholites contenant 10% en masse d'uranium ont conduit à la formation partielle de phases secondaires telles que l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$  [TER03A]. A noter que de l'uranium a été introduit à de très faibles teneurs (1000 ppm) dans une britholite de formule  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ . Cette synthèse a été réalisée pour l'étude des dommages causés par des réactions de fission dans la britholite en l'irradiant dans un réacteur nucléaire [CAR93B].

Enfin, une britholite de formule  $\text{Ca}_8\text{Pu}_2(\text{SiO}_4)_6$  a été récemment préparée et caractérisée [VAN03].

*Au degré d'oxydation (IV), les actinides semblent s'insérer plus difficilement dans la structure britholite qu'au degré d'oxydation (III). Différentes solutions solides ont aussi été préparées pour des ions lanthanide au degré d'oxydation (III).*

### A.I.2.2 La zirconolite

Deux procédés d'élaboration ont été développés dans le but d'incorporer divers actinides dans une structure zirconolite : par frittage et par fusion.

#### Procédés par frittage.

Les procédés d'élaboration par frittage, mis au point notamment à l'ANSTO (Australian Nuclear Science & Technology Organisation) [VAN94A] [BEG98], consistent à mélanger dans un premier temps des solutions de nitrate de calcium et d'ions lanthanide (ou d'ions actinide) avec des alkoxydes (Ti, Zr et Al), ou plus simplement à mélanger des oxydes. Le mélange de solutions est évaporé à sec. Le résidu est alors calciné à 750°C alors que le mélange d'oxyde est calciné à 950°C (formation d'une structure fluorite dans ce dernier cas). Dans les deux cas, la poudre est ensuite broyée puis pastillée vers 1400°C sous air. Avec ces procédés par frittage, les ions lanthanide et/ou actinide sont incorporés au degré d'oxydation (III), (IV) et (V).

La préparation de zirconolites, contenant de l'uranium, est généralement réalisée par la voie nitrate/alkoxyde [VAN02] car cette voie permet de préparer des composés présentant une meilleure homogénéité. Des alkoxydes de titane et de zirconium (isopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OPr})_2$  et isobutoxyde de zirconium  $\text{Zr}(\text{OBU})_2$ ) sont mélangés dans du méthanol. Les alkoxydes sont ensuite hydrolysés par ajout d'une solution aqueuse de nitrate de calcium et de nitrate d'uranyle. A ce stade, l'uranium est présent au degré d'oxydation (VI). Après séchage puis calcination sous argon à haute température (environ 750°C) pendant 1 heure, le résidu

(ou précurseur) est broyé dans l'eau, séché, pastillé puis fritté à haute température (1400°C) sous atmosphère contrôlée pendant plusieurs heures (14 à 20 heures). Cette dernière opération dite « de frittage » est réalisée sous argon afin de permettre la stabilisation de l'uranium au degré d'oxydation (IV) dans la phase zirconolite.

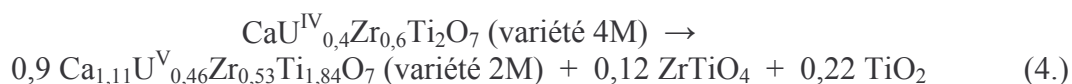
Des composés de formule  $\text{CaU}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , dans lesquels l'uranium au degré d'oxydation (IV) occupe un site du zirconium, peuvent être préparés. Lors de la calcination sous argon, une faible fraction du titane (IV) (0,2% en masse environ soit 1,4% de la quantité de titane présent) est réduite en titane (III).

Plusieurs cas peuvent se produire lors de la synthèse de composés de stœchiométrie  $\text{CaU}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$  par la voie nitrate/alkoxyde [VAN02] selon la valeur de  $x$  :

- $0 < x < 0,15$  : une phase unique de zirconolite 2M est formée,
- $0,15 < x < 0,40$  : le résidu de calcination obtenu consiste en un mélange de deux phases zirconolite 2M et 4M non miscibles,
- $x = 0,4$  : une phase pure de zirconolite 4M est synthétisée,
- $x = 0,5$  : trois zones sont visibles par microscopie électronique à balayage (MEB). Une première zone homogène constituée d'une zirconolite 4M et de pyrochlore de composition  $\text{CaU}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , une deuxième zone hétérogène complexe de croissance entre la zirconolite 4M et le pyrochlore de composition  $\text{CaU}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , et une troisième zone minoritaire formée de brannerite ( $\text{UTi}_2\text{O}_6$ ). Les proportions des différentes phases dans chaque zone n'ont pas été clairement définies,
- $x > 0,7$  : pour des compositions élevées en uranium, seule la structure pyrochlore est majoritairement formée. Elle s'accompagne de phases minoritaires telles que  $\text{UO}_2$  ou le rutil ( $\text{TiO}_2$ ).

Dans tous les cas, l'uranium est réduit au degré d'oxydation (IV) dans les phases solides formées à haute température.

L'uranium(V) aurait été incorporé dans une phase zirconolite [VAN02] par calcination sous air d'une zirconolite  $\text{CaU}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_2\text{O}_7$  initialement synthétisée sous argon. En effet, pour  $x = 0,1$  (zirconolite 2M) ou pour  $x = 0,4$  (zirconolite 4M), une calcination sous air à 1400°C aurait conduit à l'oxydation de tout l'uranium au degré d'oxydation (V). Pour  $x = 0,1$ , la structure de la zirconolite n'est pas modifiée par cette oxydation. En revanche, pour  $x = 0,4$ , la zirconolite 4M se transforme en une structure zirconolite 2M selon la réaction proposée par Vance et *al.*, en considérant une erreur d'environ 0,02 sur les coefficients de composition des différents composés [VAN02] :



*N.B.* : les coefficients stœchiométriques ont été corrigés par rapport à la publication afin de respecter la conservation de la matière.

Par conséquent, l'uranium(V) serait incorporé dans une structure zirconolite à un taux supérieur à celui de l'uranium(IV). Aucune explication à ce phénomène n'a cependant été avancée dans la littérature.

Une autre méthode de synthèse d'une zirconolite contenant de l'uranium(V) a été développée [VAN02]. Elle consiste à réaliser un composé de stœchiométrie  $\text{CaU}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_7$  dans laquelle l'aluminium(III) compense l'excès de charges apportées

par l'uranium(V). Une solution de nitrate d'uranyle, de calcium et d'aluminium est ajoutée à la solution alcoolique d'alkoxydes de zirconium et de titane. Ce mélange est ensuite séché, broyé puis calciné à 750°C pendant une heure sous argon puis à 1400°C pendant 16 heures sous air ou sous argon après broyage intermédiaire. Pour une composition stœchiométrique telle que  $x = 0,2$ , l'atmosphère n'a pas d'influence sur la nature du produit de calcination car, dans un cas comme dans l'autre, une phase majoritaire de zirconolite 2M de composition  $\text{Ca}_{0,95}\text{U}_{0,2}\text{Zr}_{0,84}\text{Ti}_{1,81}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$  est observée en même temps qu'une quantité négligeable de perovskite  $\text{CaTiO}_3$  (inférieure à 1%). Cette phase zirconolite contient 25% en mole d'uranium(IV) dans des sites du calcium et le reste de l'uranium demeure au degré d'oxydation (V) dans des sites du zirconium. Dans ces conditions, l'uranium(VI) est donc réduit aux degrés d'oxydation (V) et (IV). Ce mécanisme de réduction n'a pas encore été élucidé [VAN02]. Ainsi, grâce à la présence de l'aluminium(III) assurant la compensation de charge, l'uranium au degré d'oxydation (V) s'incorpore exclusivement dans la phase zirconolite en occupant des sites du zirconium. L'occupation des sites du calcium par l'uranium(IV) entraîne un excès de calcium en raison des proportions initialement utilisées ce qui conduit à la formation de perovskite en tant que phase secondaire.

En s'inspirant de ce qui a été obtenu avec les degrés d'oxydation (IV) et (V), diverses tentatives de synthèse d'une zirconolite où l'excès de charge de l'uranium(IV) est compensée par  $\text{Mg}^{2+}$ , n'ont pas abouti [VAN02]. Les résultats obtenus sont similaires à ceux acquis dans le cas de l'aluminium. La seule différence réside dans la formation d'une plus grande quantité de perovskite (5 à 10%) liée à une plus grande quantité d'uranium(IV) exclusivement localisée dans les sites du calcium. Il semble donc que seul l'uranium(IV) et (V) puissent être incorporés dans la zirconolite soit directement, soit par compensation de charge en introduisant de l'aluminium ou du magnésium [VAN02].

En ce qui concerne le neptunium ou le plutonium, des solutions solides de structure zirconolite de composition  $\text{Ca}_{0,9}\text{An}_{0,1}\text{HfTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{An} = \text{Np}$  ou  $\text{Pu}$ ) [BEG98B] et  $\text{CaPu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$  [BEG01] ont aussi été préparées par la voie nitrate/alkoxyde à partir de neptunium(V) ou de plutonium(IV). Dans un cas, le zirconium a été remplacé par le hafnium (Hf) afin de pouvoir étudier le degré d'oxydation des actinides par spectroscopie d'absorption des rayons X en mode fluorescence (le plutonium et le zirconium ne pouvant pas être observés simultanément par cette méthode) [BEG98B].

Lorsque la quantité,  $x$ , de plutonium substitué dans le site du zirconium augmente dans la zirconolite de composition  $\text{CaPu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , une série de transformations structurales se produit puisque l'on passe d'abord de la zirconolite 2M à la zirconolite 4M puis de la zirconolite 4M au pyrochlore. La limite d'existence de la solution solide où du plutonium(IV) occupe le site du zirconium dans la zirconolite 2M est voisine de  $x = 0,15$ . La zirconolite 4M est nettement majoritaire autour d'une étroite composition, centrée autour de  $\text{CaPu}_{0,41}\text{Zr}_{0,59}\text{Ti}_2\text{O}_7$  tandis que la structure pyrochlore est exclusivement formée à partir de la composition  $\text{CaPu}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Au cours de ces synthèses, le plutonium demeure au degré d'oxydation (IV). Lorsque la zirconolite 4M est recuite sous atmosphère réductrice à 1400°C ( $\text{N}_2 - 3,5\% \text{H}_2$ ), elle se transforme en zirconolite 3T et en perovskite suite à la réduction de plutonium(IV) en plutonium(III). Cette réduction a aussi été observée partiellement pour une solution solide  $\text{Ca}_{0,95}\text{Pu}_{0,12}\text{Hf}_{1,11}\text{Ti}_{1,81}\text{O}_7$  recuite dans les mêmes conditions mais aucune modification de structure n'a été observée. Dans ce cas, 80% du plutonium a été réduit au degré d'oxydation (III) et 20% de plutonium demeurant au degré d'oxydation (IV) est présent dans la phase pyrochlore.

A noter que dans le cas de la solution solide  $\text{Ca}_{0,95}\text{Pu}_{0,12}\text{Hf}_{1,11}\text{Ti}_{1,81}\text{O}_7$ , le plutonium est distribué entre les sites du calcium et du hafnium ce qui implique que la comparaison entre les deux types de zirconolite, l'une à base de hafnium, l'autre à base de zirconium, se limite au

changement de degré d'oxydation de l'actinide incorporé puisque dans une zirconolite à base de zirconium, le plutonium est présent uniquement sur les sites du zirconium. En outre, en se basant sur la composition initiale déterminée pour la zirconolite à base de hafnium, l'électroneutralité n'est respectée que si le plutonium est équipartagé entre les degrés d'oxydation (III) et (IV). Or, tout le plutonium présent dans la zirconolite demeure au degré d'oxydation (IV). L'existence de lacunes en faible quantité (3% en mole) sur les sites du hafnium ou du titane pourrait expliquer cette différence. De telles lacunes ont été mises en évidence dans le cas des zirconolites dopées au cérium [VAN96].

Une phase zirconolite de composition  $\text{Ca}_{0,93}\text{Np}_{0,17}\text{Hf}_{1,01}\text{Ti}_{1,87}\text{O}_7$  dans laquelle le neptunium au degré d'oxydation (IV) est majoritairement localisé sur les sites du hafnium a été préparée. Une faible quantité de pyrochlore de composition  $\text{Ca}_{0,91}\text{Np}_{0,59}\text{Hf}_{0,74}\text{Ti}_{1,73}\text{O}_7$  (5% environ) est formée simultanément. La calcination de ce mélange à 1400°C sous atmosphère réductrice n'a pas permis de réduire totalement le neptunium(IV) au degré d'oxydation (III). Ainsi, la réduction du neptunium(IV) dans la zirconolite par calcination sous atmosphère réductrice est plus difficile que celle du plutonium(IV) en plutonium(III). Seul 20% du neptunium(IV) est réduit au degré d'oxydation (III) et serait localisé dans la phase pyrochlore. Par conséquent, quelle que soit l'atmosphère de calcination utilisée, le neptunium demeure toujours au degré d'oxydation (IV) dans la phase zirconolite.

La voie nitrate/alkoxyde met en jeu des composés de coûts élevés et nécessite plusieurs étapes. Une voie plus simple et moins coûteuse consiste à calciner puis à fritter un mélange d'oxydes. Bien que cette voie ait été utilisée pour la synthèse d'une zirconolite contenant du thorium (Tableau 2) ou du curium [WAL82], elle a surtout été employée pour la synthèse de zirconolite incorporant des ions lanthanide. La zirconolite dopée avec du curium 244 a été préparée en considérant la substitution couplée :



Dans les proportions stœchiométriques de  $\text{Ca}_{0,98}\text{Cm}_{0,04}\text{Zr}_{0,98}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (3% en masse de Cm-244), un mélange de nitrate de zirconyle, de carbonate de calcium et d'isopropyltitanate ( $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ ) est broyé, dans l'éthanol, dans un mortier en agate, séché à l'air puis tamisé. Ce mélange constitue le matériau précurseur du composé à synthétiser. Dans une enceinte sous atmosphère inerte, une poudre d'oxyde de curium est dissoute dans de l'acide nitrique à chaud puis ajoutée au matériau précurseur dans les proportions voulues. Cette pâte est séchée sur une plaque chauffante puis le résidu est calciné à 725°C sous air. Cette calcination a pour but d'éliminer les matières volatiles telles que les ions nitrate ou carbonate. A la suite de cette calcination, il est alors probable qu'une structure fluorite soit formée. Après un nouveau broyage, le pastillage est suivi d'un traitement thermique sous air à 1325°C pendant 40 heures. Le composé synthétisé correspond à une zirconolite initialement 4M. Cependant, ce composé évolue rapidement vers un état amorphe en raison de la forte activité en émetteurs alpha.

### Procédés par fusion.

Le procédé de synthèse par fusion en creuset froid met aussi en jeu un mélange d'oxydes. D'autres précurseurs comme des nitrates peuvent être utilisés. L'intérêt de cette technologie est de pouvoir traiter des produits variés jusqu'à des températures très élevées, sous atmosphère contrôlée et sans problème de corrosion des creusets de fusion. Le mélange de précurseurs est fondu par induction directe dans un creuset froid puis le liquide est lentement refroidi. Le produit synthétisé par ce procédé ne permet pas d'obtenir une phase

unique de type zirconolite. Suivant la vitesse de fusion et de refroidissement ainsi que l'atmosphère utilisée, plusieurs systèmes polyphasés peuvent être obtenus.

Sous une atmosphère dépourvue d'oxygène, les ions  $Ti^{4+}$  sont réduits en ions  $Ti^{3+}$ , ce qui entraîne le remplacement de certains ions  $Ca^{2+}$  par des ions  $Zr^{4+}$ ; les ions  $Ca^{2+}$  en excès formant alors la perovskite  $CaTiO_3$  [BEG98A]. Cette substitution a été observée lors de synthèse par fusion où le caractère réducteur de l'atmosphère a conduit à l'augmentation significative de la quantité de phase perovskite secondaire. Corrélativement, la zirconolite est déficitaire en calcium (13 à 17 % en mole au lieu de 25 %). Sa composition s'écrit alors  $Ca_{1-y}Zr_{x+y}Ti_{3-x}O_7$  où « y » représente le taux de réduction du titane (IV) en titane (III) et « x » le domaine de composition en Ti/Zr ( $x = 3/((Ti/Zr)-1)$ ). Ces modifications de composition s'accompagnent d'une modification de la structure cristalline de la zirconolite. En accord avec les résultats de la littérature [BEG98A], la présence simultanée du système monoclinique de la zirconolite 2M et du système cubique de la fluorite (la zirconolite 2M étant elle-même une structure dérivée de la fluorite) est observée.

Tableau 2 : Compositions en masse d'oxydes de zirconolites élaborées par fusion ou par frittage [ADV01].

Frittage	x		x			x	x	x
Fusion	x	x	x	x	x	x	x	x
TiO <sub>2</sub>	46,3	28,8	41,3	43,1	41,2	43,3	46,3	40,4
ZrO <sub>2</sub>	34,3	31,7	32,2	29,3	32,1	29,3	34,3	34,6
CaO	16,3	5,8	12,5	13,0	12,4	13,1	16,3	12,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,9	2,0	2,1	2,0	1,7		2,9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		26,0	4,7		10,7	4,9		9,5
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4,6	11,0		4,8		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,5	1,6	1,5	1,6		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1,4		
ThO <sub>2</sub>							3,3	

La vitesse de refroidissement joue un rôle prépondérant sur la morphologie et la nature des phases présentes [GAT81]. Pour des vitesses de refroidissement comprises entre 100°C/s et 0,2°C/s, une microstructure dendritique est formée (Figure 6). Cette microstructure est constituée uniquement de zirconolite 2M. Les phases présentes dans la zone interdendritique sont la perovskite, la zirconolite et l'oxyde de titane  $Ti_3O_5$  avec, en moindre quantité, la pseudo-brookite  $Ti_{3-x}Al_{2x}O_5$ . Pour les mêmes vitesses de refroidissement, les zirconolites synthétisées sous air, en creuset froid, présentent une microstructure en aiguille. Cette différence pourrait s'expliquer par l'effet de l'atmosphère sur la composition et la structure cristalline de la phase zirconolite, et donc sur son mode de croissance, ou par le fait que la zirconolite ne se soit pas formée par réaction péritectique (zircon + phase liquide → zirconolite).



Figure 6 : Observation par MEB d'une zirconolite contenant des ions lanthanide, obtenue par un procédé de fusion [FIL02]. Echelle : 1cm équivaut à 10  $\mu$ m

L'incorporation d'un simulant des actinides comme le néodyme dans  $\text{Ca}_{1-y}\text{M}_y\text{ZrTi}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_7$  (par exemple  $M = \text{Nd}$ ) par fusion en creuset froid montre que le simulant est équiréparti entre deux phases : la zirconolite et la perovskite.

Une étude a aussi été menée sur l'incorporation du plutonium et du neptunium dans la zirconolite et la perovskite par voie nitrate/alkoxyde dans des conditions oxydantes ou réductrices [BEG97A] [BEG97B] [BEG98A]. Il en ressort que, contrairement à la zirconolite, le comportement du degré d'oxydation du plutonium et du neptunium est similaire lors de la formation de la perovskite. Après frittage sous air, le plutonium ou le neptunium peut être inclus dans la perovskite au degré d'oxydation (IV). Par contre, sous argon, 80 à 90% du plutonium et 80% du neptunium peuvent être maintenus au degré d'oxydation (III) dans la phase perovskite. La préférence de ces actinides pour une phase plutôt qu'une autre n'a pas été décrite au cours de cette étude.

*La zirconolite est capable d'incorporer dans sa structure des actinides tels que le thorium, l'uranium, le neptunium, le plutonium et sans doute le curium. Parmi les trois procédés employés pour former une phase zirconolite, la voie nitrate/alkoxyde a été la plus souvent employée pour l'incorporation d'actinides. La formation d'une solution solide unique  $\text{CaAn}^{\text{IV}}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{An} = \text{U}$  ou  $\text{Pu}$ ) de structure zirconolite 2M a été obtenue pour une valeur de  $x$  inférieure à 0,15. Dans ce cas, l'uranium et le plutonium au degré d'oxydation (IV) occupent les sites du zirconium.*

*Le plutonium peut être présent au degré d'oxydation (III) si les quantités initiales de calcium et de zirconium sont modifiées. Une zirconolite déficitaire en calcium ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Pu}_x\text{ZrTi}_2\text{O}_7$ ) pourrait être synthétisée à la place de  $\text{CaPu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , déficitaire en zirconium. Dans ce cas, une fraction du plutonium demeure au degré d'oxydation (IV), le bilan de charge étant alors assuré par l'apparition de lacunes dans la structure. Cette possibilité serait aussi valable pour le neptunium(IV).*

*Le degré d'oxydation (III) de l'uranium n'est pas stabilisé dans une phase zirconolite. En revanche, il s'agit du seul actinide pouvant être incorporé dans une structure zirconolite au degré d'oxydation (V) conduisant à des solutions solides (zirconolite 2M) au moins jusqu'à  $x = 0,4$ .*

### A.I.2.3 La monazite et/ou la brabantite.

Plusieurs techniques peuvent être employées pour effectuer la synthèse de composés de type monazite ou brabantite contenant un ou plusieurs actinides. Parmi celles-ci, des procédés par voie humide et sèche sont recensés. Les voies sèches regroupent l'ensemble des procédés de préparation d'une monazite à partir de la calcination d'un mélange de poudres. Dans le cas contraire, les voies humides désignent la préparation de monazites à partir d'un mélange de solutions aqueuses.

#### A – SYNTHÈSES PAR VOIES SÈCHES.

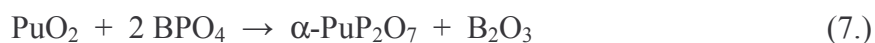
En fonction de leur degré d'oxydation, chaque actinide du thorium au curium peut être incorporé dans une structure monazite (ou brabantite) par voie sèche. En ce qui concerne le thorium, le phosphate de thorium(III) existerait dans la nature sous la forme de  $\text{ThPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (structure rhabdophane, fiche JCPDS n°42-1389). Même si de sérieux doutes subsistent sur l'existence du thorium au degré d'oxydation (III) en milieu phosphorique, d'après le diagramme de phase  $\text{ThO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , ce composé se décomposerait probablement sous l'action de la température en un système polyphasé [BUR63]. Il n'est donc pas surprenant qu'aucune synthèse de  $\text{ThPO}_4$  ou de monazite incorporant du thorium au degré d'oxydation (III) ne soit mentionnée dans la littérature. De même les phosphates  $\text{NpPO}_4$  [BAM84A] et  $\text{UPO}_4$  n'ont pas été obtenus par voie sèche. Le thorium, l'uranium et le neptunium ont plutôt tendance à former avec un cation divalent, tel que le calcium, des composés de structure et de formule identique à une brabantite :  $\text{N}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ .

Le phosphate d'américium  $\text{AmPO}_4$  peut être synthétisé par calcination à  $1000^\circ\text{C}$  d'un mélange de  $\text{AmO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  [KEL65]. La réduction de l'américium(IV) au degré d'oxydation (III) se produit entre  $600$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Au delà de cette température, le composé  $\text{AmPO}_4$  de structure monazite est stabilisé. Le même protocole a été utilisé avec succès pour la synthèse de  $\text{CmPO}_4$ . L'activité du curium dans ces phases était alors trop importante pour vérifier par diffraction des rayons X si une structure monazite était formée. La possibilité de synthétiser  $\text{CmPO}_4$  par voie sèche reste donc ouverte car aucune raison d'un point de vue chimique ne semble l'empêcher d'autant plus que cette phase a été synthétisée par voie humide.

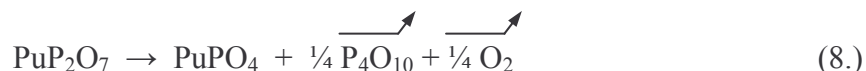
Un autre procédé par voie sèche a été employé pour préparer le phosphate de plutonium(III) ( $\text{PuPO}_4$ ) [BAM84A]. Ce procédé consiste à faire subir un ou plusieurs traitement(s) thermique(s) à un mélange contenant initialement du phosphate de bore  $\text{BPO}_4$  et un oxyde ou un fluorure de plutonium(III). Dans le cas d'une synthèse à partir de fluorure de plutonium(III) et de  $\text{BPO}_4$  (préparé par calcination sous air à  $1000^\circ\text{C}$  d'un mélange constitué de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [BAM82]), la réaction effectuée sous azote à  $100^\circ\text{C}$  peut s'écrire :



Le phosphate de plutonium(III) est aussi préparé à partir d'un mélange de dioxyde de plutonium et de  $\text{BPO}_4$ . Le mélange, préparé dans le rapport molaire  $\text{Pu/P} = 1/2$  est calciné sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pour former le diphosphate  $\alpha\text{-PuP}_2\text{O}_7$  selon la réaction :

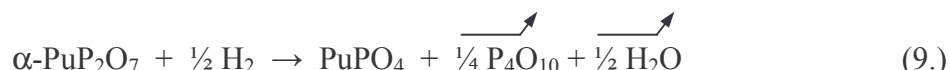


Le diphosphate peut alors être décomposé en phosphate de plutonium(III) selon deux méthodes. La première consiste à calciner  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sous azote à 1060°C pendant 2 semaines :



Le composé PuPO<sub>4</sub> est alors stabilisé sous atmosphère inerte et la décomposition de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est très lente. A noter toutefois que cette décomposition a aussi été reportée sous air pour une température supérieure à 1050°C [DAC98A].

La seconde méthode consiste à réduire le plutonium(IV) au degré d'oxydation (III) par calcination de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 1030°C sous atmosphère réductrice (Ar - 4% H<sub>2</sub>). La réaction est alors [BAM82] :



Ainsi, que ce soit à partir de plutonium(III) ou de plutonium(IV), une phase unique de structure monazite est obtenue.

Un autre procédé, par fusion/décomposition [FEI64], permet d'obtenir des monazites denses dopées avec un actinide comme l'uranium (5%, 10%), le neptunium, le plutonium, l'américium ou le curium (Tableau 3) [KEL81]. Ce procédé est donc plutôt envisagé pour des études sur les propriétés physico-chimiques des phosphates de lanthanide et des composés dopés avec des actinides. Il consiste à mélanger, dans un creuset en platine, des oxydes de lanthane et d'actinide avec de l'hydrogénophosphate de plomb (PbHPO<sub>4</sub>). Ce mélange est porté à 1360°C pendant plusieurs jours. A haute température, l'hydrogénophosphate de plomb se décompose en diphosphate de plomb divalent : Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les oxydes réagissent avec Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à haute température pour former un phosphate en solution dans Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liquide. Le système est lentement refroidi de 1360°C à 900°C (0,5 à 1°C/h) afin de permettre la croissance des cristaux de phosphates de lanthanides dopés ou non avec un actinide. L'ensemble est alors rapidement refroidi à température ambiante puis la phase Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est dissoute dans de l'acide nitrique à chaud pendant 4 semaines. Pour chaque monazite synthétisée par ce procédé, le degré d'oxydation de l'actinide présent dans la monazite a été déterminé par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Tableau 3 : Synthèse par fusion/décomposition de monazites LaPO<sub>4</sub> dopés avec un radionucléide [KEL81].

Radionucléide	Teneur molaire % *		Degré d'oxydation	
	Initiale	Finale **	Initial	Final
U-238	5,7	1,6 (1,7)	IV	IV + III (5%)
Np-237	5,7	1,9 (2)	IV	IV
Pu-242	5,6	4,5 (5)	IV	IV
Am-241	0,3	0,2 (0,2)	III	III
Cm-246	0,4	0,2 (0,2)	III	III

\* Teneur molaire exprimée par rapport à la quantité de matière totale d'ions lanthanide et de radionucléides dans le milieu considéré.

\*\* Valeurs entre parenthèses : teneurs massiques mesurées expérimentalement. La teneur finale est calculée à partir de la teneur massique en supposant qu'une solution solide de composition La<sub>1-x</sub>An<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> soit formée.



Par ce procédé, seuls l'américium et le curium sont présents au degré d'oxydation (III) dans la phase monazite. L'uranium est en partie (5%) au degré d'oxydation (III), le restant étant au degré d'oxydation (IV). Le plutonium et le neptunium sont exclusivement au degré d'oxydation (IV). Par conséquent, en considérant qu'une solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{An}_x\text{PO}_4$  est préparée pour chaque actinide, la présence d'un actinide(IV) dans la monazite conduit à un excès de charges positives. Bien qu'aucune interprétation ne soit donnée dans la littérature sur l'origine de cet excès, deux explications peuvent être avancées. La première consisterait à considérer qu'il existe dans la monazite, dopée avec un actinide(IV), des lacunes d'ions lanthane. En effet, la présence de telles lacunes a déjà été démontrée lors de préparation de monazite à base de lanthane pouvant contenir jusqu'à 10% d'actinide(IV) [POD03]. Cependant, la synthèse d'une phase isomorphe de la monazite serait une seconde explication plus probable. En effet, des solutions solides  $\text{LaPO}_4 - \text{PbTh}(\text{PO}_4)_2$  sont continues sans toutefois être idéales [MON01]. Par conséquent, au lieu de former un composé de formule  $\text{La}_{1-x}\text{An}_x\text{PO}_4$  à partir d'oxyde d'actinide(IV), une solution solide de formule  $(\text{La,Pb,An(IV)})\text{PO}_4$  pourrait avoir été préparée. Ainsi, lorsque l'actinide est initialement au degré d'oxydation (IV) en présence d'un cation comme  $\text{Pb}^{2+}$ , il pourrait demeurer au degré d'oxydation (IV) dans une phase brabantite. Quant à l'américium ou au curium initialement présents au degré d'oxydation (III), ils occuperaient les sites du lanthane dans  $\text{LaPO}_4$  car les conditions de synthèse ne seraient pas suffisamment oxydantes pour permettre à ces deux actinides de s'oxyder au degré d'oxydation (IV). A noter que l'américium 241 contenu dans la phase monazite se désintègre en neptunium 237. Les mesures effectuées par effet Mössbauer sur le neptunium ainsi formé dans la monazite montrent deux états d'oxydation (III) et (V). Cet état d'oxydation (V) serait présent seulement quelques microsecondes après la décroissance, puis le neptunium se stabiliserait définitivement à l'état d'oxydation (III) [ABR81] dans la monazite. Par conséquent, le neptunium au degré d'oxydation (III) pourrait être susceptible de s'incorporer dans la structure de la monazite en l'absence de cation au degré d'oxydation (II). Toutefois, toutes les tentatives de synthèses directes de  $\text{Np}(\text{PO}_4)_2$  se sont toutes avérées infructueuses [TAB88].

Pour former une structure brabantite  $\text{CaTh}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$  en remplaçant le thorium par de l'uranium, du neptunium et/ou du plutonium, un nouveau procédé, par voie sèche a été appliqué. Ainsi, des composés comme  $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$  [PEP81],  $\text{CaNp}(\text{PO}_4)_2$  [TAB88] et  $\text{CaNp}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}(\text{PO}_4)_2$  [TAB88] ont été préparés par mélange de poudres. Ce mélange, constitué d'un oxyde d'actinide(IV) ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$  ou  $\text{PuO}_2$ ), de carbonate de calcium et d'hydrogénophosphate de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , est calciné à  $1200^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine. Afin d'éviter l'oxydation de l'uranium(IV) en uranyle, les traitements sont effectués sous atmosphère inerte. Dans le cas du neptunium, la calcination est effectuée sous air. La réaction de formation de  $\text{CaNp}(\text{PO}_4)_2$  peut s'écrire :



La préparation de solutions solides de formule du type  $\text{CaNp}_{1-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_2$ , par calcination sous air n'a pas abouti dans des rapports molaires  $\text{Np/Pu} < 1$ . Dans ce cas, le plutonium est partiellement réduit au degré d'oxydation (III) pendant la synthèse comme cela a aussi été le cas lors de la tentative de synthèse de  $\text{Pu}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  [DAC98A]. Par ailleurs, la phase contenant le plutonium(III) formé n'est pas précisée dans la littérature mais pourrait être une phase de structure monazite [TAB88]. Ainsi, lorsque la quantité de plutonium est trop importante, le degré d'oxydation (IV) n'est plus stabilisé dans la structure brabantite.

## B – SYNTHÈSES PAR VOIE HUMIDE.

Les synthèses par voie humide consistent à préparer une monazite ou une brabantite à partir d'une solution contenant des ions actinide et lanthanide en milieu phosphorique. Les agents phosphatants utilisés sont l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou des phosphates d'ammonium tels que  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  en solution aqueuse. Ces réactifs sont ajoutés à une solution contenant les cations dans les proportions stœchiométriques désirées. Le mélange des solutions conduit initialement à la formation d'un gel ou d'un précipité selon la nature des ions en présence, le pH ou la température. Dans les cas où aucune précipitation ni gélification n'intervient, la précipitation peut être provoquée par ajout d'urée pulvérulente dans le mélange [ABR81]. L'ensemble est alors traité à  $180^\circ\text{C}$ . Dans le cas contraire, les solutions sont évaporées et le résidu est calciné à  $1000^\circ\text{C}$ . Plusieurs procédés mettant en jeu initialement des solutions sont donc disponibles pour entreprendre la synthèse de monazites ou de brabantites contenant un ou plusieurs actinides.

Les phosphates d'actinide (III)  $\text{An}^{\text{III}}\text{PO}_4$  ( $\text{An} = \text{Am}$  [KEL65],  $\text{Cm}$  [WEI65],  $\text{Bk}$ ,  $\text{Cf}$  ou  $\text{Es}$  [HOB83]) ont été préparés à partir d'un précipité calciné sous air. Dans le cas de l'américium pour lequel les données sont les plus complètes, le précipité formé en milieu faiblement acide ( $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$ ), a pour composition  $\text{AmPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  et cristallise dans une structure rhabdophane (système hexagonal) [KEL65]. Cette structure est stable jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  environ (cette température limite est probablement plus élevée étant donné les données disponibles pour les ions lanthanide tels que le gadolinium : la structure rhabdophane de  $\text{GdPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  est stable jusqu'à  $700 - 800^\circ\text{C}$ ) [TER03B]. A  $1000^\circ\text{C}$ , le phosphate d'américium  $\text{AmPO}_4$  de structure monazite est obtenu [KEL65] [BJO58]. D'une manière plus générale, tous les phosphates d'actinides au degré d'oxydation (III) cristallisent sous forme de monazite après traitement à haute température.

La phase  $\text{PuPO}_4$ , déjà présentée, peut aussi être préparée par voie humide, par calcination sous air à  $950^\circ\text{C}$  d'un précurseur de type  $\text{PuPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  [DOU62] [BJO58], ou d'un oxalatophosphate de plutonium(IV) dans les rapports  $\text{Pu}/\text{C}_2\text{O}_4/\text{PO}_4$  de  $1,00/1,58/1,03$  [BJO58]. Ces précurseurs sont préparés en milieu clos à partir de solutions, dans des conditions de températures proches de  $100^\circ\text{C}$ . Ces conditions de synthèse sont aussi employées pour la formation de monazite à base d'ions lanthanide [TER03B]. La formation par cette voie humide de solutions solides de formule  $\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x^{\text{III}}\text{PO}_4$  devrait donc être envisageable.

En considérant les résultats reportés dans la littérature, plusieurs voies de synthèses ont été tentées pour préparer la phase  $\text{NpPO}_4$  mais sont toutes demeurées infructueuses. Parmi celles-ci, une tentative de préparation à partir de neptunium(III), en présence d'ions phosphate a conduit à une phase  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  après traitement à haute température [KEL65]. En outre, la dissolution de dioxyde de neptunium  $\text{NpO}_2$  dans un mélange constitué de  $\text{HNO}_3$  6M et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  15M n'a que partiellement conduit à la synthèse de  $\text{NpPO}_4$ . Les proportions utilisées ne sont pas précisées [BEG98B]. Cette solution a été portée à  $\text{pH} = 9$  par ajout d'ammoniaque pour assurer la précipitation quantitative du neptunium. La solution basique a été évaporée puis le résidu a été calciné à  $750^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous atmosphère réductrice ( $\text{N}_2 - 3,5\% \text{ H}_2$ ). La poudre obtenue a été pastillée à chaud dans une matrice en graphite à  $1350^\circ\text{C}$  et sous 20 MPa pendant 2 heures. Cette pastille serait composée d'un noyau de  $\text{Np}_{1,05}\text{P}_{0,81}\text{O}_{3,6}$  (composition déterminée par microsonde électronique), entouré d'une couche étendue de  $\text{NpO}_2$  poreuse de 1 mm d'épaisseur. Le phosphore proche du graphite semble donc avoir été volatilisé, laissant alors un contour poreux. Dans ce contour, en l'absence de phosphate, les conditions hautement réductrices des régions proches des parois en graphite ne permettent pas de réduire le neptunium au degré d'oxydation (III),  $\text{NpO}_2$  étant le composé le plus stable. De

l'extérieur à l'intérieur de la pastille, la quantité de phosphore augmente ce qui favorise la formation d'une phase monazite dans laquelle le degré d'oxydation (III) du neptunium est stabilisé. Ainsi, au centre de la pastille, bien que légèrement déficiente en phosphore, une monazite serait formée.

Le phosphate d'uranium(III),  $\text{UPO}_4$ , a été précipité à partir d'un mélange de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  dissous dans de l'acide formique dépourvu d'oxygène avec une solution d'acide formique extemporanée d'uranium(III) [DRO79]. Ce précipité de couleur marron est stable sous air après séchage. Bien que sa composition n'ait pas été confirmée par des analyses, il semble bien qu'il s'agisse d'un sel d'uranium(III). La littérature ne mentionne pas l'existence de synthèse de  $\text{UPO}_4$  en milieu aqueux assurément en raison de l'instabilité de l'uranium(III) et de son oxydation rapide en uranium(IV).

Les phosphates d'actinides(III),  $\text{AnPO}_4$  (An = Pu à Es), peuvent être préparés par voie humide. En revanche, du thorium au neptunium, les synthèses de phosphate d'actinides sont très délicates voire impossibles en employant des méthodes classiques. Pour ces actinides au degré d'oxydation (IV) facilement stabilisés dans des composés phosphatés, la synthèse de composés de type brabantite ou de composites monazite/brabantite est favorisée.

Dans le cadre d'une étude sur la monazite comme matrice de confinement des actinides, un solide de composition  $\text{Nd}_{0,06}\text{Ca}_{0,04}\text{Th}_{0,04}\text{Gd}_{0,10}\text{La}_{0,76}\text{PO}_4$  a été élaboré [ADV01]. Dans ce composé, le gadolinium a été incorporé comme poison neutronique et le néodyme comme simulant des actinides au degré d'oxydation (III). Le procédé de synthèse est basé sur un procédé sol-gel suivi d'un frittage naturel. A partir d'une solution contenant les cations, un gel est obtenu par ajout d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  dans les conditions stœchiométriques. Après séchage, le gel est constitué de nitrate d'ammonium et d'un composé de structure rhabdophane ( $\text{MPO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ). Après calcination à  $700^\circ\text{C}$ , broyage puis pastillage à 200 MPa, ce gel conduit à la monazite attendue. Le frittage est réalisé à  $1250^\circ\text{C}$  sous air. Le produit final se présente sous la forme d'une pastille de densité relative voisine de 96%. Les paramètres de maille de ce composé sont conformes à ceux calculés par combinaison linéaire des paramètres de maille des différents pôles purs. La composition chimique des grains de la céramique est en revanche hétérogène. En effet, si les rapports La/Nd et La/Gd demeurent constants, le rapport molaire  $(\text{Ca}+\text{Th})/(\text{La}+\text{Nd}+\text{Gd})$  est variable (la teneur massique de  $\text{ThO}_2$  fluctuant de 1,76 à 8,33%) [ADV01].

L'uranium(IV) a aussi été immobilisé dans une structure monazite/brabantite. Des solutions solides entre  $\text{La}(\text{PO}_4)$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)$  ont été synthétisées à  $780^\circ\text{C}$  sous 200 MPa en contrôlant la fugacité en dioxygène (oxydant) par ajout d'un tampon Ni + NiO [POD95]. Ces composés sont obtenus à partir d'un mélange d'oxydes  $\text{UO}_{2,12}$  et CaO et d'hydroxyde de lanthane (III)  $\text{La}(\text{OH})_3$  selon la stœchiométrie  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{CaO}, \text{UO}_{2,12})$  pour plusieurs valeurs de x comprises entre 0 et 0,5. Ce mélange est broyé puis encapsulé dans de l'or en présence d'acide phosphorique 15 M. Un tampon, constitué d'une capsule en platine scellée contenant 100 mg d' $\text{H}_2\text{O}$  et 300 mg du mélange Ni + NiO, est ajouté afin de limiter la quantité de dioxygène dissous dans le milieu réactionnel. La capsule en or est alors scellée puis placée dans un autoclave contenant de l'eau et une huile soluble dans l'eau. L'ensemble est porté à  $780^\circ\text{C}$  sous une pression de 200 MPa. Après une journée, la monazite est cristallisée et incorpore la totalité du calcium et de l'uranium. La taille moyenne des cristaux augmente de 0,2 à 10  $\mu\text{m}$  pour une durée de synthèse comprise entre 1 et 50 jours. Deux semaines suffisent pour obtenir des cristaux dont les dimensions permettent d'effectuer des microanalyses par sonde électronique.

Par ce procédé, des solutions solides de composition  $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$  ont été préparées sur le domaine  $0 \leq x < 0,5$ . La formation de ces phases peut s'écrire :



Pour  $x = 0,5$ , le pôle pur  $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$  a toujours été obtenu simultanément à  $\beta$ - $UP_2O_7$  [MUT59] qui est en réalité  $U_2(PO_4)(P_3O_{10})$  [POD03]. Cette phase serait formée en raison d'un excès initial d'uranium (78% d' $UO_{2,12}$  et 22% de CaO) tandis que la formation de  $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$  pure est observée uniquement si le rapport molaire P/(U+Ca) est supérieur à 300. Un excès très important de phosphate est donc nécessaire pour synthétiser ce composé dans des conditions hydrothermales.

La calcination à 1200°C sous air pendant 2 heures de  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  synthétisé dans des conditions hydrothermales ne s'accompagne pas de l'oxydation de l'uranium [MUT59] et ce composé demeure inchangé.

Par conséquent, des composés phosphatés de type monazite avec des ions lanthanide et/ou actinides peuvent être synthétisés par voie humide. Pour la formation de ces composés, trois cas peuvent être envisagés :

- synthèse de monazites incorporant uniquement des éléments au degré d'oxydation (III) (La à Gd et Pu à Es),
- synthèse de brabantites incorporant uniquement des éléments au degré d'oxydation (IV) (Th, U ou Np ou encore, probablement, Pu),
- synthèse de solutions solides monazite/brabantite incorporant tous les actinides du thorium à l'einsteinium.

*Les monazites (III) peuvent être préparées pour les actinides dont le numéro atomique est compris entre celui du neptunium et celui de l'einsteinium. Pour le neptunium, la formation des phosphates  $AnPO_4$  requiert des conditions très particulières. Les actinides thorium et uranium ne forment pas, quant à eux, de composés de ce type. Leur degré d'oxydation (IV) étant stabilisé en présence de phosphates, ils conduisent à la formation de brabantites.*

### A.I.3 Taux d'incorporation d'actinides dans les matrices de confinement étudiées.

Le taux d'incorporation d'un actinide dans une matrice de confinement est ici défini comme le pourcentage molaire d'actinide occupant un site déterminé par rapport à la quantité totale de ce site dans la structure. Le taux d'incorporation limite est le pourcentage d'actinide à partir duquel la structure considérée n'est plus stable. Par exemple, les sites zirconium (Zr) de la zirconolite 2M, de composition  $CaZrTi_2O_7$ , peuvent accueillir un actinide au degré d'oxydation (IV). Cette structure zirconolite 2M est stable si moins de 15% des sites du zirconium sont occupés par un actinide ce qui correspond donc au taux d'incorporation limite de l'actinide dans la zirconolite. Les taux d'incorporation sont fournis dans le Tableau 4 pour chaque matrice étudiée en fonction des degrés d'oxydation des actinides. Seuls les degrés d'oxydation des actinides pouvant être présents dans au moins une matrice de confinement sont placés dans ce tableau.

Les études relatives aux britholites ont surtout été réalisées à partir d'ions lanthanide, de thorium, d'uranium ou de plutonium. Cependant, tous les taux d'incorporation limites ne sont pas encore accessibles mais des études sont actuellement en cours [DAC03]. En revanche, pour la zirconolite, la majorité des taux d'incorporation limites ont été déterminés expérimentalement.

En ce qui concerne la monazite ou la brabantite, les taux d'incorporation limites sont déduits des différents phosphates d'actinide ou de lanthanide préparés. Par exemple, si  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{AmPO}_4$ , tous deux ayant la même structure monazite, sont facilement synthétisés par une même voie, alors des solutions solides entre ces deux formes limites sont très probablement réalisables. Le taux d'incorporation de l'américium dans une structure monazite est donc possible jusqu'à 100%.

Tableau 4 : Taux d'incorporation limites, théoriques ou expérimentaux (en gras), des actinides dans les matrices étudiées.

Actinide	Th	U		Np		Pu		Am à Es
	IV	IV	V	III	IV	III	IV	III
Britholite	<b>10</b>	<b>8</b>	-	-	10*	-	<b>20***</b>	40**
Zirconolite 2M	-	<b>15</b>	<b>30</b>	< <b>15</b>	<b>15</b>	< <b>15</b>	<b>15</b>	<b>4***</b>
Monazite/Brabantite	<b>50</b>	50	-	<100	50	100	<b>15*****</b>	100

\* Déterminé à partir des études expérimentales réalisées sur le thorium [TER03A].

\*\* Déterminé à partir des résultats observés avec le gadolinium(III).

\*\*\* Quantité maximale introduite à ce jour. La limite théorique n'a pas été déterminée.

\*\*\*\* Limite observée pour un composé de type  $\text{CaNp}_{1-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_2$ .

En conclusion, l'incorporation des actinides dans les matrices de confinement à l'étude est réalisée par formation de solutions solides soit par compensation de charges (britholites et certaines zirconolites) lorsque l'actinide est à un degré d'oxydation différent de celui de l'ion substitué dans la structure, soit par formation d'un solide dans lequel l'actinide et l'ion substitué dans la structure sont au même degré d'oxydation. La compensation de charges peut être réalisée soit en modifiant les proportions des anions présents dans la structure, soit par substitution couplée de deux autres cations (cas de la zirconolite). La zirconolite est une matrice qui peut aussi accepter des actinides à un degré d'oxydation différent de celui de l'ion substitué sans modifier les proportions des cations et des anions présents. Cette capacité est liée à l'existence de lacunes assurant la compensation de charges. Elles sont localisées sur les sites de l'oxygène lorsqu'il y a excès de charges négatives et sur les sites du titane ou du zirconium dans le cas contraire.

Enfin, notons que ces solutions solides sont synthétisées par différents procédés à partir de poudres ou de solutions. Cette multitude de voies de synthèse est encore plus prononcée pour la matrice PDT.

## A.II Etat de l'art sur la formation des solutions solides de structure PDT.

Certaines matrices étudiées ont la capacité d'accepter les actinides dans leur structure par formation de solutions solides. Ces solutions solides sont, entre autres, réalisées car les actinides peuvent occuper certains sites de la structure sans entraîner de modification structurale pour deux raisons :

- parce que le rayon ionique de l'atome substitué dans la structure est voisin de celui de l'ion inséré (en l'occurrence ici l'actinide),
- parce que deux composés de même structure existent dont l'un contient l'actinide considéré.

Ces conditions sont aussi à respecter pour former des solutions solides de structure PDT. En effet, les rayons ioniques du thorium, de l'uranium et du plutonium au degré d'oxydation (IV) et à la coordinence VIII sont très proches [SHA76].

$${}^{\text{VIII}}r_{\text{Th}} = 1,05 \text{ \AA} > {}^{\text{VIII}}r_{\text{U}} = 1,00 \text{ \AA} > {}^{\text{VIII}}r_{\text{Np}} = 0,98 \text{ \AA} > {}^{\text{VIII}}r_{\text{Pu}} = 0,96 \text{ \AA} \quad (12.)$$

Néanmoins, avec les éléments U, Np, et Pu, des solutions solides ne peuvent être formées qu'avec des quantités limitées d'actinides, qui restent, malgré tout, importantes.

Après une rapide présentation de la structure du PDT, un état de l'art sur les mécanismes d'incorporation de chacun de ces éléments sera exposé. Dans le cas où des solutions solides associées peuvent être obtenues, le taux maximal d'incorporation de l'élément considéré sera calculé.

### A.II.1 Composition et caractérisation.

Le phosphate diphosphate de thorium  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  (PDT) [BEN96] présente de très bonnes propriétés de frittage avec une tendance très nette au frittage naturel [DAC02]. Les différentes étapes conduisant aux échantillons denses de PDT sont les suivantes :

- mélange des solutions de thorium en milieu acide et d'ions phosphate,
- évaporation à sec, broyage, puis traitement thermique à 400°C durant 2 heures,
- pastillage uniaxial à température ambiante sous une pression de 100 à 800 MPa,
- traitement thermique à 1150 - 1250°C durant 10 à 30 heures sous atmosphère inerte (Ar).

Des mesures de densité ont été réalisées par pycnométrie à eau, au xylène et à hélium. Les résultats obtenus pour plusieurs échantillons par ces trois techniques sont en très bon accord. Les densités relatives apparentes et effectives des frittés obtenus sont respectivement voisines de 92-95% et 94-99%. Ce procédé de frittage a été développé avec succès dans le cas de solutions solides contenant de l'uranium(IV). Par conséquent, le PDT est un composé qui peut être facilement préparé en tant que monolithe en vue d'un éventuel stockage.

A noter enfin que le PDT est l'une des matrices étudiées pour assurer le confinement à long terme des actinides et résiste très bien à l'altération [THO00] dans l'eau distillée à 90°C (Tableau 5).

Tableau 5 : Vitesses de dissolution normalisée  $R_L$  de plusieurs matrices dans l'eau distillée à différentes températures [THO00].

Matrice	$R_L$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )	Température
Monazite ( $\text{LaPO}_4$ )	$1,2\cdot 10^{-6}$ *	90°C
PDT	$3\cdot 10^{-6}$	90°C
Apatite	$2\cdot 10^{-3}$	25°C
Zirconolite	$10^{-3}$ puis $10^{-5}$	90°C

\* La précipitation a déjà pu avoir lieu dans les conditions de l'étude [THO00].

Sa résistance à l'altération, plus importante que celle d'un verre borosilicaté est l'une des raisons majeures qui ont conduit à l'étude de l'incorporation des actinides au degré d'oxydation (IV) dans la structure du PDT.

## A.II.2 Mécanismes d'incorporation des actinides(IV) : état de l'art

### A.II.2.1 Incorporation de l'uranium(IV) dans la structure du PDT.

L'ion  $\text{U}^{4+}$  possède un rayon ionique de 1,00 Å à la coordinence VIII. Son rayon ionique étant proche de celui du thorium, des solutions solides ont pu être formées selon deux voies de synthèse [DAC96].

Par la voie dite « humide », une solution solide est obtenue par mélange de solutions de chlorure de thorium(IV) et d'uranium(IV) en milieu chlorhydrique et d'acide phosphorique 15M. Le précipité gélatineux formé est séché à 140°C pour éliminer l'eau et l'acide chlorhydrique résiduel. Le résidu est broyé, calciné une première fois à 400 - 500°C pendant 2 heures de manière à éliminer les matières volatiles. Une seconde étape à 1050 - 1250°C pendant 10 heures permet d'obtenir un produit cristallisé. La formation d'une solution solide de formule  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  est alors observée (Figure 7) pour des valeurs de x comprises entre 1,33 et 3. Lorsque  $x < 1,33$ , un système polyphasé est obtenu à haute température. Ce dernier est formé de dioxyde d'uranium et de phosphate diphosphate de thorium et d'uranium(IV)  $\text{Th}_{4-y}\text{U}_y(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  (PDTU). La formation de l'oxyde est probablement liée à l'oxydation de l'uranium(IV) en uranyle à une température inférieure à 400°C suivie, à 800°C, de la réduction de l'uranyle conduisant à la formation d' $\text{UO}_2$ . Au-delà de  $x = 3$ , un précipité de  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Cl}(\text{PO}_4)$  apparaît dans le mélange initial provoquant la formation à haute température d'un système biphasé constitué de  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  et de  $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

Par la voie dite « sèche », une solution solide est obtenue par mélange intime de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  et de PDT. Ce mélange est calciné entre 1270 et 1320°C pendant plusieurs dizaines d'heures et sous argon afin de stabiliser le degré d'oxydation (IV) de l'uranium. La formation d'une solution solide (Figure 7) est réalisée pour des valeurs de x inférieures ou égales à 1,33. Au-delà de  $x = 1,33$ , un système polyphasé constitué de  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , de  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  et de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  est préparé. Cette limite semble être liée à la difficulté d'obtenir un mélange homogène de poudres pour des valeurs de x supérieures à 1,33 (problème évité par l'utilisation de plusieurs recuits suivis de vibrobroyages, plus efficaces qu'un broyage manuel classique).

x	Voie humide	Voie sèche
4	$\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$
3	$\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$
1,33	$\text{UO}_2$ $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$

Figure 7 : Domaine d'existence des solutions solides de phosphate diphosphate de thorium et d'uranium(IV) [DAC96].

Les paramètres de maille des solutions solides  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  obtenues varient de manière linéaire en fonction de  $x = x_U$  selon les relations suivantes:

$$a(\text{\AA}) = 12,871(6) - 0,053(3)x_U \quad (13.)$$

$$b(\text{\AA}) = 10,431(7) - 0,030(3)x_U \quad (14.)$$

$$c(\text{\AA}) = 7,069(4) - 0,026(2)x_U \quad (15.)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 949,0(6) - 10,0(4)x_U \quad (16.)$$

Toutes ces solutions solides ont été préparées à partir d'une solution ou d'un solide contenant de l'uranium(IV). Ce degré d'oxydation est stabilisé si les traitements thermiques sont entrepris sous argon. Sous air, l'oxydation partielle de l'uranium(IV) induit la formation de phases secondaires [DAC96] comme par exemple  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  [BRA96]. Des composés de formule  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  ( $x \leq 0,6$ ) ont aussi été synthétisés par voie humide [DAC96]. Par conséquent, bien qu'une partie de l'uranium demeure au degré d'oxydation (IV), il ne s'incorpore pas dans la structure du PDT lorsque la calcination est réalisée sous air, la phase  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  étant alors plus stable que  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  dans de telles conditions.

En résumé, les solutions solides de formule  $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  sont toujours préparées par traitement thermique sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation de l'uranium(IV) en uranyle. Dans le cas des procédés par voie humide, une précaution supplémentaire a été adoptée. En effet, l'utilisation d'un milieu chlorhydrique a toujours été retenue pour assurer l'incorporation d'uranium(IV) dans la structure du PDT.



### A.II.2.2 Incorporation du neptunium(IV) dans la structure du PDT.

Pour l'ion  $\text{Np}^{4+}$ , des solutions solides de formule  $\text{Th}_{4-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) ont été synthétisées [DAC98B] par évaporation à sec d'un mélange constitué de thorium et de neptunium en milieu chlorhydrique et d'acide phosphorique concentré. Le résidu d'évaporation est calciné à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 14 heures. Comme pour les solutions solides de PDTU, la décroissance des paramètres de maille de ces solutions solides (PDTNp) est observée en fonction de  $x = x_{\text{Np}}$ .

$$a(\text{\AA}) = 12,857(6) - 0,069(7)x_{\text{Np}} \quad (17.)$$

$$b(\text{\AA}) = 10,437(2) - 0,049(2)x_{\text{Np}} \quad (18.)$$

$$c(\text{\AA}) = 7,065(3) - 0,037(3)x_{\text{Np}} \quad (19.)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 947,9(9) - 14,4(9)x_{\text{Np}} \quad (20.)$$

La valeur de  $x = x_{\text{Np}}$  limite, au-delà de laquelle une solution solide de composition  $\text{Th}_{4-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  n'est plus obtenue, a été calculée (paragraphe A.II.3) à partir d'observations effectuées lors de l'incorporation de l'uranium(IV). Cette valeur de  $x_{\text{Np}}$  notée  $x_{\text{max}}$  est de 2,08. Ainsi, 52% en mole du thorium dans la structure du PDT peut être substitué par le neptunium(IV). Cette valeur reste à vérifier expérimentalement. Au-delà de cette limite, un système polyphasé devrait être obtenu.

La littérature relative aux phosphates de neptunium synthétisés à haute température est particulièrement pauvre [BAM84A] [BAM84B] [BAM85] [KEL65] [NEC81]. En ce qui concerne le neptunium(IV), le diphosphate de neptunium(IV),  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$ , qui cristallise dans un système cubique (fiche JCPDS n°35-0287) de groupe d'espace Pa3, a été préparé par voie sèche puis caractérisé par diffraction des rayons X. Il a été obtenu à partir d'un mélange de dioxyde de neptunium  $\text{NpO}_2$  et d'hydrogénophosphate d'ammonium [NEC81] ou par réaction entre  $\text{NpO}_2$  et  $\text{BPO}_4$  [BAM84B] après traitement thermique respectivement à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ .

Trois variétés allotropiques du polytrioxophosphate (métaphosphate) de neptunium(IV) ( $\text{Np}(\text{PO}_3)_4$ ) sont reportées dans la littérature.  $\alpha\text{-Np}(\text{PO}_3)_4$  (système quadratique),  $\beta\text{-Np}(\text{PO}_3)_4$  (système triclinique) et  $\gamma\text{-Np}(\text{PO}_3)_4$  (système orthorhombique, fiche JCPDS n°35-0288) sont obtenus après calcination d'un mélange de poudres de  $\text{NpO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  respectivement à  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ , en considérant un rapport molaire initial P/Np = 4 [NEC81].

Un autre phosphate de neptunium(IV) cité dans la littérature a été identifié comme étant  $(\text{NpO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  [BAM85] [BAM84B]. Toutefois, son diagramme de diffraction X et son spectre Raman sont similaires à celui de  $(\text{UO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , phase qui correspond en réalité à  $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  (fiche JCPDS n°47-0889) [BEN96]. Par analogie, ce phosphate de neptunium a été identifié comme l'oxophosphate de neptunium(IV)  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [DAC98B] et cristallise dans un système orthorhombique dont les paramètres de maille sont :

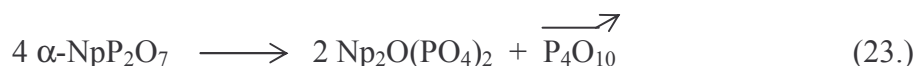
$$a = 7,033(2) \text{\AA}, \quad b = 9,024(3) \text{\AA}, \quad c = 12,587 \text{\AA} \text{ et } V = 799(1) \text{\AA}^3. \quad (21.)$$

La synthèse du phosphate diphosphate de neptunium(IV) de formule  $\text{Np}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  a été tentée sans succès [DAC98B]. Un mélange constitué d'une solution d'acide phosphorique

et d'une solution de nitrate de neptunium est évaporé à 200°C. Le résidu, calciné à 1050°C pendant 14 heures a été caractérisé par diffraction X. Le système polyphasé obtenu est constitué de diphosphate de neptunium  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  et d'oxophosphate de neptunium  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Dans ces conditions, la réaction globale peut s'écrire :



Néanmoins, les intensités des raies de diffraction de  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  ne sont pas aussi intenses que prévu d'après sa symétrie cubique et les conditions stœchiométriques initiales. Ainsi, le diphosphate de neptunium(IV) est partiellement décomposé en  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  au cours de la synthèse comme dans le cas de l'uranium [DAC95] [BRA96]. La réaction correspondante peut s'écrire :



Par conséquent, au-delà de 52%, le système polyphasé pourrait être constitué d'une solution solide de PDTNp et de phosphate de neptunium(IV) de formule  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  comme cela a été observé lors de la synthèse des solutions solides de PDTU [DAC98B].

### A.II.2.3 Incorporation du plutonium(IV) dans la structure du PDT.

Comme pour l'uranium(IV) ou le neptunium(IV), le plutonium(IV) est capable de se substituer au thorium dans la structure du PDT. Les solutions solides de PDTPu, de formule  $\text{Th}_{4-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ont été aussi préparées par évaporation à sec d'un mélange d'acide phosphorique et de solutions concentrées de thorium et de plutonium(IV) en milieu nitrique. Le résidu d'évaporation est calciné à 300°C, puis à 1050°C pendant 18 heures. Les valeurs de x des solutions solides  $\text{Th}_{4-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  déjà préparées sont  $x = 0, 0,4$  et 1. Les paramètres de maille de ces solutions solides décroissent de manière linéaire comme suit :

$$a(\text{Å}) = 12,864 - 0,085x_{\text{Pu}} \quad (24.)$$

$$b(\text{Å}) = 10,438 - 0,072x_{\text{Pu}} \quad (25.)$$

$$c(\text{Å}) = 7,067 - 0,042x_{\text{Pu}} \quad (26.)$$

$$V(\text{Å}^3) = 949,0 - 19,0x_{\text{Pu}} \quad (27.)$$

A partir des valeurs minimales de a, b, c et V établies à partir de l'étude de l'insertion de l'uranium(IV) dans le PDT, la valeur maximale de x ( paragraphe A.II.3) est de 1,81 si l'on se réfère au paramètre de maille « a », 1,38 pour « b », 1,86 pour « c » et 1,63 pour « V ». Il paraît ainsi possible de préparer une solution solide de composition limite voisine de  $\text{Th}_{2,6}\text{Pu}_{1,6}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Toutefois, l'existence d'une telle solution solide requiert une vérification expérimentale.

Au-delà de cette valeur limite, le système polyphasé devrait être constitué de PDTPu et d'une (ou de plusieurs) phases à base de plutonium(III) et/ou (IV).

Une tentative de synthèse d'un phosphate diphosphate de plutonium  $\text{Pu}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  a été réalisée sans succès par évaporation d'un mélange constitué d'acide phosphorique 5 M et d'une solution de plutonium(IV) en milieu nitrique (rapport molaire initial P/Pu = 3/2) [DAC98A]. Le résidu amorphe issu de l'évaporation à sec est calciné à 1050°C pendant 18 heures. Après traitement thermique, le système est constitué de diphosphate de

plutonium(IV),  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (fiche JCPDS n°43-1097) et de phosphate de plutonium(III), PuPO<sub>4</sub> (monazite, fiche JCPDS n°43-1096). Comme cela a déjà été mentionné précédemment, le diphosphate de plutonium(IV),  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, se décompose en phosphate de plutonium pour des températures supérieures à 1050°C [BAM84A] [BJO58].

### A.II.3 Taux d'incorporation calculés et expérimentaux d'actinides dans la structure du PDT.

Que ce soit avec l'uranium(IV), le neptunium(IV) ou le plutonium(IV), des solutions solides de structure PDT ont été préparées en tant que phases pures. Pour chacune d'entre elles, les paramètres de maille diminuent de manière linéaire en fonction de la quantité d'actinide incorporé dans la structure du PDT ce qui est en bon accord avec le remplacement du thorium par un actinide tétravalent de rayon ionique plus petit. Au-delà de ce taux de substitution limite, les contraintes dans la structure sont trop importantes, n'autorisant plus l'existence de solutions solides. Grâce à l'étude des solutions solides de PDTU, ces paramètres de maille limites ont été évalués à :

$$a = 12,705(3) \text{ \AA}, b = 10,334(5) \text{ \AA}, c = 6,996(3) \text{ \AA} \text{ soit } V = 918(1) \text{ \AA}^3 \quad (28.)$$

Par conséquent, un taux d'incorporation limite moyen peut être calculé à partir des variations des paramètres de maille pour une solution solide Th<sub>4-x</sub>An<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, où An est un actinide au degré d'oxydation (IV), en fonction de x. Ces valeurs correspondent à ce jour à des valeurs calculées et ne demeurent vérifiées que dans le cas de l'uranium(IV).

Les variations des paramètres de maille des solutions solides peuvent aussi être exprimées à partir d'un rayon cationique moyen  $r_{\text{cat}}$  des cations présents dans le composé considéré. Pour une solution solide de composition Th<sub>4-x</sub>An<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> où An est un actinide tétravalent, le rayon cationique moyen est défini par :

$$r_{\text{cat}} = \frac{(4-x)r_{\text{Th}} + x \cdot r_{\text{An}}}{4} \quad (29.)$$

où

- $r_{\text{Th}}$  est le rayon ionique du thorium à la coordinence VIII,
- $r_{\text{An}}$  est le rayon ionique de l'actinide(IV) à la coordinence VIII.

Les variations des paramètres de maille des solutions solides de type Th<sub>4-x</sub>An<sub>x</sub><sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pour chaque actinide en fonction de  $r_{\text{cat}}$  sont obtenues en remplaçant x dans les équations des paramètres de maille précédentes par l'expression de x en fonction de  $r_{\text{cat}}$ . A partir de ces équations, il est possible de déduire la fraction d'actinide incorporable dans la phase PDT et de prédire si la préparation d'une solution solide contenant plusieurs actinides est envisageable.

La fraction x maximale d'un actinide An qui peut être incorporé dans une phase PDT est déduite des variations des paramètres de maille des composés Th<sub>4-x</sub>An<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en fonction du rayon cationique moyen  $r_{\text{cat}}$ . En considérant les données disponibles pour les solutions solides Th<sub>4-x</sub>U<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ces variations en fonction du rayon moyen  $r_{\text{cat}}$  sont :

$$a(\text{\AA}) = 4,400 \cdot r_{\text{cat}} + 8,2500 \quad (30.)$$

$$b(\text{\AA}) = 2,448 \cdot r_{cat} + 7,8597 \quad (31.)$$

$$c(\text{\AA}) = 2,112 \cdot r_{cat} + 4,8506 \quad (32.)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 820,72 \cdot r_{cat} + 87,044 \quad (33.)$$

En considérant uniquement le paramètre de maille « a » à sa valeur minimale supposée, un rayon cationique moyen « maximum »  $(r_{cat})_{max}$  peut être calculé. Ce rayon cationique vérifie l'équation (29.). Par conséquent la valeur maximale de x peut être exprimée en fonction de  $r_{An}$ . Elle s'exprime alors selon la formule [DAC98A] :

$$x_{max} = \frac{0,15}{1,05 - r_{An}} \quad (34.)$$

Tableau 6 : Limite d'incorporation maximale  $x_{max}$  d'un actinide An tétravalent dans la structure du PDT ( $Th_{4-x}An_x(PO_4)_4P_2O_7$ ) calculée à partir de son rayon ionique  $r_{An}$  [SHA76] à la coordinence VIII. Taux d'incorporation théorique maximum  $\tau = 100 \cdot x_{max} / 4$  [DAC98A, DAC98B].

Actinide	$r_{An}^{VIII}$ (Å)	$x_{max}$	$\tau$
U	1,00	$3,0 \pm 0,3$	$75 \pm 8$
Np	0,98	$2,1 \pm 0,2$	$53 \pm 5$
Pu	0,96	$1,7 \pm 0,1$	$43 \pm 3$

Pour cette valeur maximale de x, les dimensions de la maille du PDT sont supposées être maximales avant de former un système polyphasé.

Sur le même principe, un domaine d'existence des solutions solides de composition  $Th_{4-x}An_x(PO_4)_4P_2O_7$  ( $An = U, Np$  et  $Pu$ ) peut aussi être calculé à partir des rayons ioniques des actinides présents.

Le paramètre de maille « P » d'une solution solide de formule  $Th_{x_{Th}}An_{1-x_1} \dots An_{p_xp}(PO_4)_4P_2O_7$ , avec  $An_i = U, Np$  et  $Pu$ , et de structure PDT, est exprimé en fonction du rayon cationique moyen  $r_{cat}$  selon une équation du type :

$$P = \alpha r_{cat} + \beta \quad (35.)$$

Avec

$$r_{cat} = \frac{\left(4 - \sum_{i=1}^p x_i\right) r_{Th} + \sum_{i=1}^p x_i r_{An_i}}{4} \quad (36.)$$

Comme l'existence d'une solution solide est vérifiée si les paramètres de maille P sont chacun supérieurs à une valeur limite  $P_m$  (équations (28.)), donc la relation suivante doit être vérifiée :

$$\alpha r_{cat} + \beta > P_m \quad (37.)$$

d'où, après développement et simplification :

$$\sum_{i=1}^p x_i (r_{Th} - r_{An_i}) < 4 \left( r_{Th} - \frac{Pm - \beta}{\alpha} \right) \quad (38.)$$

Ainsi, pour une solution solide de formule  $Th_{4-x_U-x_{Np}-x_{Pu}} U_{x_U} Np_{x_{Np}} Pu_{x_{Pu}} (PO_4)_4 P_2O_7$ , en considérant les variations du paramètres a, c'est à dire en combinant les équations (28.), (30.) et (38.), l'inéquation devient après simplifications :

$$5 x_U + 7 x_{Np} + 9 x_{Pu} < 15 \quad (39.)$$

Des relations similaires peuvent être obtenues pour chaque paramètre de maille et pour le volume correspondant [DAC98B].

Par conséquent, ces deux équations (35.) et (39.), permettent d'avoir une idée assez précise sur le domaine théorique d'existence (Figure 8) des solutions solides de structure PDT.

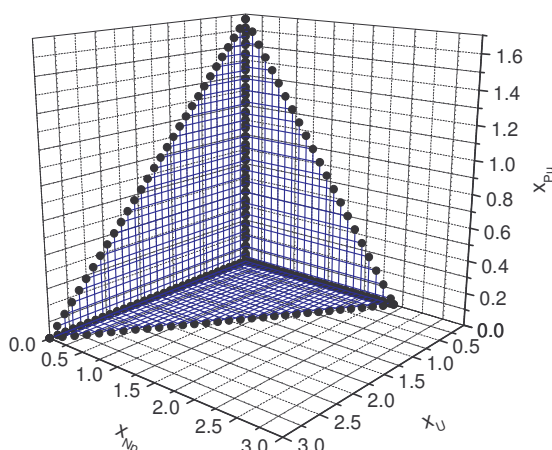


Figure 8 : Domaine d'existence théorique des solutions solides associées au PDT incorporant de l'uranium, du neptunium et du plutonium. La formation de solutions solides est éventuellement possible pour tous les triplets  $(x_U, x_{Np}, x_{Pu})$  situés dans la zone quadrillée [DAC98B].

En conclusion, le PDT possède une structure capable d'accepter des actinides tétravalents en quantités appréciables, dont la valeur est liée à la valeur du rayon ionique du cation qui substitue le thorium dans la structure. Ainsi, l'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(IV) peuvent respectivement être incorporés jusqu'à 75, 53 et 43 % dans la structure du PDT. Comme cela a déjà été mentionné, cette valeur limite est évaluée pour ce qui concerne le neptunium et le plutonium à partir des données acquises sur les solutions solides  $Th_{4-x}U_x(PO_4)_4P_2O_7$ .

Il est important de signaler, à ce stade de la discussion, qu'aucune expérience visant à l'incorporation simultanée de l'uranium, du neptunium et du plutonium, n'a été effectuée à ce jour pour confirmer ces calculs, lesquels ne présentent en rien de la coexistence possible ou non des actinides tétravalents (U,Np,Pu) en solution en vue d'une éventuelle synthèse.

### A.III Conclusion.

La britholite, la zirconolite, le PDT et la solution solide monazite/brabantite sont les quatre matrices dites « confirmées », actuellement étudiées dans le cadre du confinement des actinides dans des matériaux de type céramique. Ces actinides sont incorporés dans ces structures par formation de solutions solides dans lesquelles les actinides occupent les sites d'un cation du composé hôte. Ces composés peuvent être synthétisés soit à partir de mélanges de poudres, soit à partir d'ions en solution.

En ce qui concerne les synthèses par voie sèche, les actinides sont fréquemment introduits sous forme d'oxydes. Ces oxydes réagissent avec les autres composés apportant les ions nécessaires à la constitution de la structure finale lorsque le mélange est chauffé à haute température. Le passage du mélange de poudres au composé final est réalisé par formation de composés intermédiaires qui réagissent à haute température pour former la structure recherchée.

Pour ce qui concerne les synthèses par voie humide, les intermédiaires réactionnels sont généralement plus nombreux. En effet, à partir d'ions présents en solution, une poudre est préparée soit par précipitation soit par évaporation des composés volatils à basse température (100 à 200°C). Comme pour la voie sèche, la calcination à haute température de cette poudre homogène conduit à la formation du composé recherché en passant par des composés intermédiaires. Dans le cas de la monazite, par exemple, une structure cristallisée de système hexagonal (rhabdophane) hémihydraté est formée par évaporation à sec d'une solution.

Que ce soit à partir d'un mélange de poudres ou de solutions, les actinides peuvent être incorporés dans les structures désirées par substitution de l'ion dont il occupe le site cristallin. Ce comportement similaire entre un actinide et un autre élément est assuré si les rayons ioniques de ces deux éléments, au même degré d'oxydation et avec la même coordinence, sont suffisamment proches. C'est le cas par exemple du thorium, de l'uranium(IV), du neptunium(IV), et du plutonium(IV) de coordinence VIII. Ainsi, des solutions solides  $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}$  ou  $\text{Pu}$ ), de structure PDT, ont été préparées. Dans cette structure, les actinides tétravalents occupent les sites du thorium. Pour l'uranium et le plutonium, le degré d'oxydation (IV) de l'actinide est maintenu de l'état initial jusqu'à la formation de la structure PDT.

Toutefois, le maintien du degré d'oxydation de l'ion lors de la substitution n'est pas toujours nécessaire. Dans ce cas, une solution solide par compensation de charge peut être obtenue en faisant intervenir, par exemple, une substitution couplée (cas des britholites, ou des brabantites).

La possibilité de former une solution solide de structure PDT incorporant un actinide initialement à un degré d'oxydation différent de (IV) n'a pas encore été totalement envisagée. Seul le cas de l'uranium(VI) a été clairement étudié : il ne s'incorpore pas totalement dans la structure du PDT.

## Bibliographie

- [ABR81] Abraham M.M., Boatner L.A., Beall G.W., Finch C.B., R.J. Floran, Hurray P.G., Rappaz M. dans « Alternate Nuclear Waste Forms and Interactions in

- Geologic Media », Boatner L.A. et Battle Jr G.C. (Eds.), US Department of Energie, Washington, 1981, 144
- [ADV01] Advocat T. ; communication privée, 2001
- [BAM82] Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J., Land J.F. ; Radiochim. Acta., 1982, 31, 57
- [BAM84A] Bamberger C.E., Haire R.G., Hellwege H.E., Begun G.M. ; J. Less-Common Met., 1984, 97, 349
- [BAM84B] Bamberger C.E., Begun G.M., Haire R.G., Hellwege H.E. ; J. Less-Common Met., 1984, 102 (2), 179
- [BAM85] Bamberger C.E. dans « Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides », Freeman A.J., Keller (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985, 289
- [BAY89] Bayliss P., Mazzi F., Munno R, White T.J. ; J. Mineralogical magazine, 1989, 53, 565
- [BEG96] Begg B., Vance L. ; Mater. Res. Soc. Proceeding, 1996, SBNWM vol. 412
- [BEG97A] Begg B.D, Vance E.R., Day R.A., Hambley M., Conradson S.D. dans « Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 465, 325
- [BEG97B] Begg B., Vance E., Conradson S. ; Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Activity Report, 1997, 7, 233
- [BEG98A] Begg B.D, Vance E.R., Hunter B.A., Hanna J.V. ; J. Mater. Res., 1998, 13, 3181
- [BEG98B] Begg B.D, Vance E.R., Conradson S.D. ; Journal of Alloys and Compound, 1998, 271-273, 221
- [BEG01] Begg B.D, Day R.A., Brownscombe A. dans « Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2001, 663, 259
- [BEN96] Bénard P., Brandel V., Dacheux N., J. Jaulmes, Launay S., Lindecker C., Genet M., Louër D., Quarton M. ; Chem. Mater., 1996, 8 (1), 181
- [BJO58] Bjørklund C.J. ; J. Am. Chem. Soc., 1958, 79, 6347
- [BOA88] Boatner L.A., Sales B.C. dans « Monazite in Radioactive Waste Form Forms for the Futur », Lutze W. et Ewing R.C. eds, North Holland Amsterdam, 1988, 495
- [BON76] Bondar A. ; Russian J. Inorg. Chem., 1976, 21, 1126
- [BOY97] Boyer L., Carpena J., Lacout J.L. ; Solid-State-Ionics-Diffusion-&-Reactions. 1997, 95 (1-2), 121
- [BOY98] Boyer L. ; Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1998
- [BOY00] Boyer L., Piriou B., Carpena J., Lacout J.L. ; J. Alloys and Compounds, 2000, 311, 143
- [BRA96] Brandel V., Dacheux N., Genet M. ; J. Solid State Chem., 1996, 121, 467
- [BUR63] Burdese A., Borlera M.L. ; Atti. Accad. Sci. Torino, Cl.Sci. Fis. ; Mat. Natur., 1963, 53, 344
- [CAR88] Carpena J., Kienast J.R., Ouzegane K., Jehanno C. ; Geol. Soc. Amer. Bull., 100, 1988, 1237

- [CAR93A] Carpena J., Lacout J.L. ; « Procédé de conditionnement de déchets radioactifs utilisant des apatites silicatées comme matrice de confinement », brevet CEA n° 93.08676, 1993
- [CAR93B] Carpena J., Lacout J.L., Roux P. ; Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1993, 77, 285
- [CAR97] Carpena J., Lacout J.L. ; L'actualité chimique, 1997, 2, 3
- [CAR98] Carpena J., Boyer L., Lacout J.L. ; « Procédé pour confiner le plutonium dans des céramiques apatitiques et produits obtenus par ce procédé », brevet CEA n° 98.11334, 1998
- [CAR01] Carpena J., Boyer L., Fialin M., Kienast J.R., Lacout J.L.; C.R.A.D.S. de Paris, Earth and Planetary Sc., 2001, 333, 373
- [DAC95] Dacheux N. ; Thèse de l'Université Paris XI, 1995
- [DAC96] Dacheux N., Brandel V., Genet M., Bak K., Berthier C. ; New J. Chem., 1996, 20, 301
- [DAC98A] Dacheux N., Podor R., Brandel V., Genet M. ; J. Nucl. Mat., 1998, 252, 179
- [DAC98B] Dacheux N., Thomas A.C., Brandel V., Genet M. ; J. Nucl. Mat., 1998, 257, 108
- [DAC02] Dacheux N., Chassigneux B., Brandel V., Le Coustumer P., Genet M., Cizeron G. ; Chem. Mater., 2002, 14, 2953
- [DAC03] Dacheux N. ; communication privée, 2003
- [DOU62] Douglass R.M. ; Acta Cryst., 1962, 15, 505
- [DRO79] Drozdzyński J. ; Inorg. Chim. Acta., 1979, 32, L83
- [FEI64] Fiegelson R.S. ; J. Am. Ceram. Soc., 1964, 47, 257
- [FIL97] Fillet C., Mrillet J., Dussossoy J.L., Pacaud F., Jacquet – francillon N., Phalipou J. ; Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III, 1997, 87, 87
- [FIL02] Fillet C., Advocat T., Bart F., Leturcq G., Audubert F., Guy C., Bertolus M., Lartigue J.E. ; Clefs CEA, 2002, 46, 51
- [FOR98] Forster H.J ; Am. Miner., 1998, 83, 259
- [GAT81] Gatehouse B.M., Grey I.E., Hill R.J., Rossel H.J. ; Acta Crystallo., 1981, B37, 306
- [GEN91] Genkina E.A., Malinovskii Y.A., Khomyakov A.P. ; Kristallo., 1991, 36 (1), 39
- [HOB83] Hobart D.E., Begun G.M., Haire R.G., Hellwege H.E. ; J. Raman Spectrosc., 1983, 14 (1), 59
- [KEL65] Keller C., Walter K.H. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1253
- [KEL81] Kelly K.L., Beall G.W., Young J.P., Boatner L.A. dans « Scientific Basis for Nuclear Waste Management », J.G. Moore (Eds.), Plenum Press, New York 1981, Vol. 3, 69
- [LET98] Leturcq G. ; Thèse de l'université Paul Sabatier Toulouse, 1998
- [LUT88] Lutze W., Ewing R.C. dans « Radioactive Waste Forms for the Future », North-Holland, Amsterdam, 1988, 778 pages



- [MON01] Montel J.M., Devidal J.L ; EUG XI, Symposium PCM6, Physicochemical Behaviour of accessory Minerals : Crystallisation, Transformation, and Technological Applications, Cambridge Publication, 2001, 680
- [MON02] Montel J.M., Devidal J.L. ; Chem. Geol., 2002, 191, 89
- [MUT59] Muto T., Merowitz R., Pommer A.M., Murano T. ; J. Am. Mineral., 1959, 44, 633
- [NEC81] Nectoux F., Tabuteau A. ; Radiochem. Radioanal. Lett., 1981,49, 43
- [NOE93] Noe D.C., Hughes J.M., Mariano A.N., Drexler J.W., Kato A. ; Kristallo., 1993, 206, 233
- [PEP81] Pepin J.G, Vance E.R., McCarthy G.J. ; Mater. Res. Bull., 1981, 16, 627
- [POD95] Podor R., Cuney M., Chinh Nguyen Trung ; Am. Mineral., 1995, 80, 1261
- [POD97] Podor R., Cuney M. ; Am. Mineral., 1997, 82, 765
- [POD03] Podor R., François M., Dacheux N. ; J. Solid State Chem., 2003, 172, 66
- [ROS80] Rossel H.J. ; Nature, 1980, 283, 282
- [ROS92] Rossel H.J. ; J. Solid State Chem., 1992, 38
- [SER96] Serre V. ; Thèse Université Paris VII, 1996
- [SHA76] Shannon R.D. ; Acta Crystallogr., 1976, A 32, 751
- [SMI93] Smith K.L., Lumpkin G.R. dans « Defects and Processes in the Solide State: Geoscience Applications », Boland J.N. et FitzGerald J.D. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1993, 401
- [TAB88] Tabuteau A., Pages M., Livet J., Musikas C. ; J. Mat. Sci. Let., 1988, 7, 1315
- [TER03A] Terra O. ; communication privée, 2003
- [TER03B] Terra O., Clavier N., Dacheux N., Podor R. ; New J. Chem., 2003, 6, 957
- [THO00] Thomas A.C. ; Thèse de l'Université Paris XI, 2000
- [VAN94A] Vance E.R., Angel P.J., Begg B.D., Day R.A. ; Mat. Res. Symp. Proc., 1994, 333, 293
- [VAN94B] Vance E.R., Ball C.J., Day R.A., Smith K.L., Blackford M.G, Begg B.D, Angel P.J. ; J. Alloys and Compounds., 1994, 213/214, 406
- [VAN95] Vance E.R., Begg B.D, Day R.A., Ball C.J. dans « Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, 353, 767
- [VAN96] Vance E.R., Hart K.P., Day R.A., Begg B.D., Angel P.J., Loi E., Weir J., Oversby V.M. dans « Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX », Mat. Res. Soc. Symp.Proc., 1996, 412, 49
- [VAN02] Vance E.R., Lumpkin G.R., Carter M.L., Cassidy D.J., Ball C.J., Day R.A., Begg B.D.; J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85 (7), 1853
- [VAN03] Vance E.R., Begg B.D. ; J. Am. Ceram. Soc., 2003, 86, 1223
- [WAL82] Wald J.W., Offerman P. ; Mat. Res. Symp. Proc., 1982, 11, 369
- [WEI65] Weigel F., Hauy H. ; Radiochem. Acta., 1965, 4, 327
- [WHI84] White T.J. ; American Mineralogist, 1984, 69, 1156

## B Chimie des actinides en milieu nitrique et phosphorique

Les solutions solides de PDTAn (An = U, Np ou Pu) ont été synthétisées à partir de solutions d'actinides(IV) (partie I § A-II-2) qui n'étaient pas nécessairement initialement en milieu nitrique (notamment dans le cas de l'uranium). Or le milieu nitrique est fréquemment employé dans l'industrie nucléaire [MAD99]. De plus, l'incorporation simultanée des trois actinides précités dans la structure du PDT n'a été jusqu'à présent abordée que d'un point de vue théorique. Par conséquent, cette étude a été entreprise dans le but de comprendre les mécanismes de synthèse d'un composé PDT(U,Np,Pu) à partir d'une solution nitrique d'actinides. Au préalable, il est nécessaire de définir les milieux initiaux compatibles avec une telle synthèse et de faire l'inventaire des voies de synthèses connues du PDT.

En milieu nitrique, les trois actinides ciblés peuvent réagir avec les espèces chimiques qui composent ce milieu. Leur degré d'oxydation stable est alors fonction des interactions avec le milieu nitrique. L'identification de ces réactions permet de définir les moyens disponibles pour stabiliser un actinide donné au degré d'oxydation désiré. Etant donné que le PDT est une matrice de confinement spécifique des actinides tétravalents, ces derniers seraient à stabiliser de préférence initialement en milieu nitrique. Ainsi, une solution solide de PDTAn pourrait théoriquement être formée par une voie adéquate.

En outre, stabiliser individuellement les actinides(IV) en milieu nitrique n'est pas suffisant. Des interactions entre actinides au degré d'oxydation (IV) ont déjà été mentionnées. Toutefois, ces interactions peuvent être évitées en ajoutant des ions complexants comme les ions oxalate [MES00] ou phosphate [MAR58]. Un état de l'art sur la stabilisation du degré d'oxydation (IV) des actinides est donc présenté dans ce chapitre en insistant plus particulièrement sur le milieu phosphorique puisque la formation d'un composé phosphaté est recherchée.

Les différentes voies de synthèse du PDT seront ensuite exposées. Ces voies peuvent mettre en jeu aussi bien un mélange de poudres (procédés de synthèses par voie sèche) que des solutions (voies humides et hydrothermale) permettant ainsi un vaste choix pour entreprendre l'incorporation des actinides ciblés dans ce solide. Dans le cadre de ce travail, l'accent sera plus particulièrement mis sur les synthèses par voie humide.

### B.I Stabilisation individuelle des actinides ciblés au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique.

Seul le plutonium est stable au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique (Annexe 1). L'uranium et le neptunium sont généralement à des degrés d'oxydation supérieurs en raison de la présence d'acide nitreux (Annexe 1). La destruction de cet acide par un agent anti-nitreux est alors un moyen efficace pour stabiliser ces actinides au degré d'oxydation (IV) de manière individuelle.

Parmi les agents anti-nitreux fréquemment utilisés [FEL98] figurent l'acide sulfamique, les nitrates d'hydrazinium et d'hydroxylammonium. La réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique est très rapide et conduit à la formation d'acide sulfurique. Or les sulfates sont de bons agents complexants des actinides(IV) (par exemple pour le neptunium [LEM01]) ce qui peut modifier leur comportement physico-chimique dans ce milieu. Le nitrate d'hydrazinium ( $N_2H_5NO_3$  ou NH) ou l'hydroxylammonium ( $NH_3OHNO_3$  ou NHA), dont les

produits de dégradation en présence de  $\text{HNO}_2$  sont essentiellement gazeux [KAP01], paraissent les mieux adaptés à notre étude.

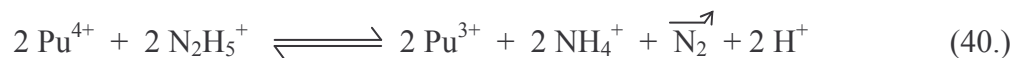
A noter que d'après les potentiels standard d'oxydoréduction (Annexe 1), NHA et NH peuvent en outre servir de réducteurs pour le neptunium(VI) et (V). Par contre, la réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) par ces composés est cinétiquement trop lente.

*Un milieu nitrique de pH inférieur à 1 est suffisant pour assurer la stabilisation du plutonium au degré d'oxydation (IV). Par contre, en ce qui concerne l'uranium ou le neptunium, l'ajout d'un agent anti-nitreux suivi de leur réduction est nécessaire pour stabiliser ces deux actinides à ce degré d'oxydation.*

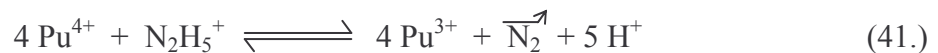
## B.II Coexistence des actinides concernés au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique.

### B.II.1 Mélange de solutions d'actinides(IV) en milieu nitrique.

Les agents anti-nitreux couramment employés pour stabiliser le degré d'oxydation (IV) de l'uranium et du neptunium sont des réducteurs du plutonium(IV). A titre d'exemple, l'ion hydrazinium réduit le plutonium(IV) en plutonium(III) [KOL74]. La stœchiométrie de la réaction dépend de la quantité d'ions hydrazinium employée. En présence d'un excès de cet agent anti-nitreux, la réduction lente de plutonium(IV) peut s'écrire selon la réaction :



Dans le cas où l'ion hydrazinium est présent en défaut, la réaction (40.) devient :



La présence d'un agent anti-nitreux ne permet donc pas de maintenir simultanément les trois actinides au degré d'oxydation (IV).

La dégradation des agents anti-nitreux au cours du temps entraîne finalement l'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) [BID96]. Or, d'après les potentiels standard d'oxydoréduction (Annexe 1), le plutonium(IV) réagit rapidement avec l'uranium ou le neptunium au degré d'oxydation (IV).

### B.II.2 Réactions U(IV)/Pu(IV) et Np(IV)/Pu(IV).

Rydberg [RYD57] a montré que l'uranium(IV) réduit rapidement et quantitativement le plutonium(IV) et le plutonium(VI). En effet, l'écart entre les potentiels des couples  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  est suffisamment important pour que la réaction soit totale d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, dans les solutions diluées de  $\text{HNO}_3$ , l'équilibre (42.) est totalement déplacé vers la droite.



En conséquence, la coexistence de plutonium(IV) et d'uranium(IV) en milieu nitrique ne peut pas être assurée.

D'une manière identique, le neptunium(IV) réagit quantitativement avec le plutonium(IV), d'après les potentiels des couples  $\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ , selon la réaction :



Par conséquent, le plutonium et le neptunium ne peuvent pas coexister, en milieu nitrique, au degré d'oxydation (IV) d'un point de vue thermodynamique. De plus, d'après l'expression de la vitesse, la réaction paraît rapide [KOL74].

*Même en stabilisant individuellement chacun des trois actinides (U, Np et Pu) au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique, leur mélange conduirait à des réactions d'oxydoréduction rapides entre le plutonium(IV) et les autres actinides(IV) présents. En revanche, un mélange d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) peut être obtenu par ajout d'un agent anti-nitreux et réduction individuelle des actinides considérés à leur plus bas degré d'oxydation.*

### **B.III Comportement de l'uranium, du neptunium et du plutonium en milieu phosphorique.**

L'acide phosphorique étant un triacide faible (Annexe 1), il existe, en milieu phosphorique, plusieurs espèces phosphatées susceptibles de former des complexes et des précipités avec les actinides en solution.

Les ions dérivés de l'acide phosphorique ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont connus pour être de forts « complexants » notamment des actinides au degré d'oxydation (III) et (IV) (Annexe 1). Les potentiels d'oxydoréduction des couples avec les actinides(IV) peuvent donc être sensiblement modifiés par la formation de complexes phosphatés d'actinides.

Un état de l'art sur la modification des potentiels formels des couples concernés par notre étude en milieu phosphorique a été réalisé afin de déterminer, par la suite, l'influence de ce milieu sur le degré d'oxydation stable des actinides.

#### **B.III.1 Potentiel apparent du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique.**

Le potentiel du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique a été mesuré par Yanir et al. [YAN68] pour différentes concentrations d'acide phosphorique (Tableau 7). Ces mesures ont démontré que le potentiel apparent du couple U(VI)/U(IV) varie de manière linéaire en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique introduit : le potentiel augmente lorsque la concentration d'acide phosphorique croît.

Au cours de ce travail, le calcul du potentiel apparent de ce couple en milieu purement phosphorique a été tenté à partir des constantes thermodynamiques disponibles dans la littérature (constantes de formation des complexes et produits de solubilité des espèces chimiques phosphatées d'uranium(IV) et d'uranyle).

Tableau 7 : Potentiel apparent  $E'$  du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique pour une concentration totale d'uranium environ 100 fois inférieure à celle d'acide phosphorique  $C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$  introduit [YAN68].

$C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ (M)	$E'$ (mV/ENH)
1,2	$495 \pm 5$
3,0	$530 \pm 5$
4,5	$580 \pm 5$
6,0	$630 \pm 5$
7,5	$660 \pm 5$

On calcule que pour une concentration initiale d'acide phosphorique comprise entre 1 et 8 M et une concentration totale d'ion uranium(IV) et d'ion uranyle de  $10^{-2}$  M chacun, le potentiel apparent décroît avec l'augmentation de la concentration initiale d'acide phosphorique. Néanmoins, les valeurs calculées sont inférieures aux potentiels formels mesurés par Yanir et *al.* [YAN68]. Une connaissance du système U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique tant d'un point de vue théorique qu'expérimental (formation de colloïdes, précipitation, gélification, constantes de formation des complexes en milieu phosphorique concentré) devrait être donc approfondie de façon à rendre les calculs plus fiables.

### B.III.2 Potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique.

Aucune mesure du potentiel du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique n'a été réalisée à ce jour. Le potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique, calculé à partir des données thermodynamiques disponibles (Annexe 2), augmente en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique introduit (de 1 à 8 M). Comme dans le cas des couples précédents les données thermodynamiques relatives aux complexes phosphatés du neptunium sont rares et/ou peu précises. Les valeurs calculées du potentiel sont probablement éloignées des valeurs réelles mais son augmentation en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique doit être réelle.

### B.III.3 Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu phosphorique.

Marcus [MAR58] a mesuré le potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) dans un mélange phosphorique/perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ), en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique. Le potentiel apparent mesuré pour une concentration totale de plutonium égale à  $6 \cdot 10^{-3}$  M (Tableau 8) varie de façon décroissante, en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique introduit.

Comme pour le couple U(VI)/U(IV), la variation du potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique  $C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$  introduit, a été évaluée par calcul à partir des données thermodynamiques disponibles. Toutefois, si la décroissance du potentiel apparent calculé est observée, les valeurs calculées demeurent supérieures à celles mesurées par Marcus [MAR58]. Une conclusion identique au cas du couple U(VI)/U(IV) s'impose : une étude plus approfondie du système Pu(IV)/Pu(III) en milieu phosphorique devrait être réalisée avant d'entreprendre ces calculs. Il faudrait notamment déterminer les constantes réelles de formation des complexes phosphatés du plutonium, valeurs uniquement évaluées à ce jour (absence de détermination expérimentale).

Tableau 8 : Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu phosphorique (de concentration  $C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ ) + acide perchlorique (1 M)). La concentration totale de plutonium est égale à  $6 \cdot 10^{-3}$  M [MAR58].

$C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ (M)	$E'$ (mV/ENH)
2,11	$506 \pm 2$
4,87	$507 \pm 2$
6,20	$498 \pm 3$
7,72	$475 \pm 5$

*Les potentiels formels des couples U(VI)/U(IV) et Np(V)/Np(IV) varient en sens contraire par rapport à celui du couple Pu(IV)/Pu(III), en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique. D'après les mesures reportées dans la littérature, un croisement des potentiels des couples U(VI)/U(IV) et Pu(IV)/Pu(III) est possible.*

*Le calcul de la variation de ces potentiels en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique à partir des données thermodynamiques disponibles permet seulement d'en prévoir le sens car ces données, pour les trois actinides, se sont révélées trop imprécises voire manquantes.*

## B.IV Coexistence de l'uranium, du neptunium et du plutonium au degré d'oxydation (IV) en milieu acide.

La coexistence des actinides au degré d'oxydation (IV) est envisageable si les potentiels des couples U(VI)/U(IV) et Np(V)/Np(IV) sont inversés par rapport à celui du couple Pu(IV)/Pu(III) (stabilisation thermodynamique) ou si les vitesses des réactions entre les actinides(IV) sont ralenties.

### B.IV.1 Stabilisation thermodynamique (en milieu phosphorique).

#### B.IV.1.1 Coexistence de l'uranium(IV) et du plutonium(IV).

La variation en sens contraire des potentiels des couples U(VI)/U(IV) et Pu(IV)/Pu(III) en fonction de la concentration initiale d'acide phosphorique, autorise l'inversion des potentiels apparents à partir d'une concentration d'acide phosphorique de 1,8 M. Par conséquent, la coexistence de l'uranium(IV) et du plutonium(IV) peut être réalisée mais pour un rapport molaire P/An ( $An = U + Pu$ ) supérieur à 180.

En outre, le potentiel apparent du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique est fonction du pH : lorsque le pH augmente, ce potentiel augmente. Ajouter de l'acide nitrique au milieu phosphorique devrait donc agir dans le sens de l'inversion du potentiel car le potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en fonction du pH ne varie pas.

La stabilisation simultanée de l'uranium(IV) et du plutonium(IV) en milieu phosphonitrique est donc envisageable dans l'hypothèse où l'acide nitreux n'oxyde pas l'uranium(IV) en uranyle.

Afin de déterminer la faisabilité d'une telle solution, des solutions mères d'uranium(IV) et de plutonium(IV) en milieu nitrique ont donc été ajoutées à une solution d'acide

phosphorique et d'acide nitrique. Pour s'assurer de l'inversion des potentiels, les concentrations de chaque constituant ont été choisies proches de celles utilisées par Marcus à savoir  $C_U = C_{Pu} = 0,01 \text{ M}$  et  $C_{H_3PO_4} = C_{HNO_3} = 3 \text{ M}$  [MAR58].

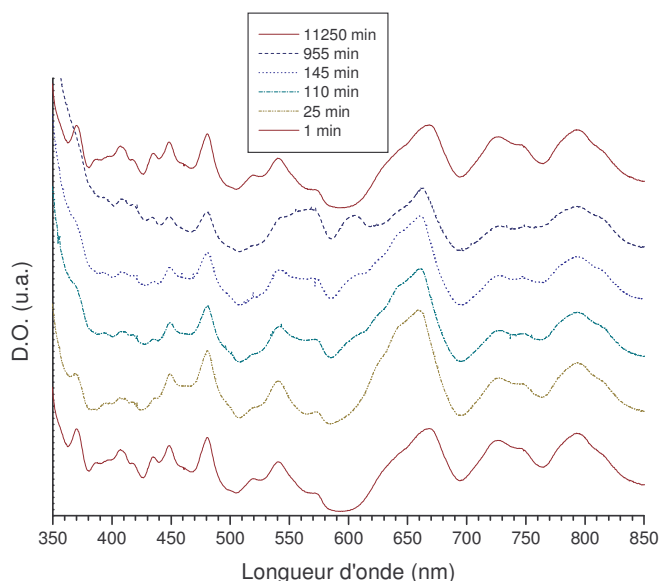


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution phosphonitrique 3 M ( $H_3PO_4$  3 M et  $HNO_3$  3 M) contenant de l'uranium et du plutonium à différents temps ( $t = 0$  lors du mélange de la solution mère de plutonium(IV) dans le mélange phosphonitrique d'uranium(IV)).

Les degrés d'oxydation de l'uranium et du plutonium sont déterminés par spectroscopie d'absorption UV-visible (U(IV), Pu(IV), Pu(III) et U(VI) sont caractérisés par les pics d'absorption respectivement à 417, 480, 605 et 648 nm).

Ainsi, d'après les spectres d'absorption UV-visible réalisés à différents temps (après mise en contact de l'uranium et du plutonium) une fraction du plutonium(IV) est lentement réduite en plutonium(III) à cause de la présence d'hydrazine dans la solution mère d'uranium(IV) ( $[NH]_0 = 0,07 \text{ M}$ ). Cette réduction est notamment observée sur le spectre au bout de 110 minutes. La quantité d'ion hydrazinium diminue ensuite au cours du temps. Après une semaine, la quantité d'ion hydrazinium devient insuffisante pour empêcher l'oxydation du plutonium(III) au degré d'oxydation (IV) par l'acide nitreux.

En revanche, l'acide nitreux présent ne semble pas oxyder l'uranium(IV) probablement en raison de la formation de complexes phosphatés dans le milieu de l'étude.

#### B.IV.1.2 Coexistence du neptunium(IV) et du plutonium(IV).

Une solution contenant du neptunium et du plutonium en milieu phosphonitrique 3 M a aussi été réalisée dans des conditions similaires au mélange précédent. Comme dans le cas précédent, le degré d'oxydation de chaque actinide est suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible.

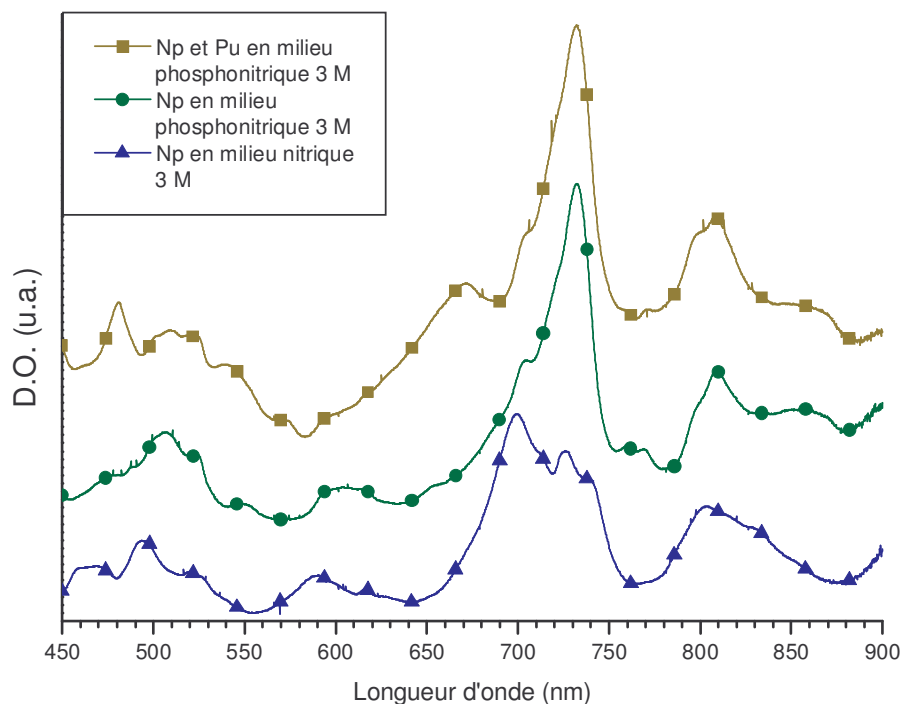


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible du mélange Np / Pu dans  $\text{HNO}_3$  3 M /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3 M et du neptunium dans  $\text{HNO}_3$  3 M et dans  $\text{HNO}_3$  3 M /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3 M.  $C_{\text{Np}} = 0,01$  M /  $C_{\text{Pu}} = 0,01$  M /  $[\text{NH}] = 0,05$  M /  $[\text{NHA}] = 0,05$  M.

Les degrés d'oxydation (IV) et (V) du neptunium en milieu phosphonitrique sont caractérisés par un pic d'absorption localisé respectivement à 732 nm et 616 nm. Le spectre du neptunium en milieu nitrique 3 M est, comme pour l'uranium, différent de celui enregistré pour  $\text{HNO}_3$  3 M /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3 M. Cette différence peut être interprétée comme le résultat de la formation de complexes phosphatés de neptunium, très stables.

Par contre, contrairement à ce qui est observé dans le cas du mélange U(IV)/Pu(IV), le plutonium n'est pas réduit par l'agent anti-nitieux initialement présent dans la solution mère de neptunium(IV) puisque le spectre d'absorption UV-visible reste invariant pendant toute la durée de l'expérience (une semaine). Toutefois, si le neptunium joue un rôle certain quant à l'absence de réduction du plutonium par les agents anti-nitieux, aucun mécanisme réactionnel satisfaisant n'a pu être formulé.

### B.IV.1.3 Coexistence de l'uranium(IV), neptunium(IV) et plutonium(IV).

En ce qui concerne le neptunium et l'uranium en milieu phosphonitrique, leur coexistence au degré d'oxydation (IV) ne semble poser aucun problème compte tenu des couples impliqués (U(VI)/U(IV) et Np(V)/Np(IV)).

Le plutonium(IV) pouvant coexister en milieu phosphonitrique 3 M avec l'uranium(IV) ou le neptunium(IV), la présence simultanée des trois actinides dans ce milieu au degré d'oxydation (IV) paraît envisageable.



En conclusion, l'uranium, le neptunium et le plutonium pourraient coexister au degré d'oxydation (IV) dans  $\text{HNO}_3$  3 M /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3 M pour une concentration initiale de chaque actinide égale à 0,01 M. Ces trois actinides en milieu phosphonitrique sont alors susceptibles d'être incorporés simultanément dans la structure du PDT par une voie adéquate. La faisabilité d'une telle synthèse sera discutée dans le chapitre C.

### B.IV.2 Stabilisation cinétique (en milieu oxalique).

Une réaction d'oxydoréduction rapide peut être ralentie en rapprochant les potentiels formels des couples mis en jeu par formation de complexes. C'est le cas notamment des couples U(VI)/U(IV) et Pu(IV)/Pu(III) où l'uranium(IV) réagit rapidement avec le plutonium(IV) [KOL74] en milieu non complexant. Une étude récente a montré que cette réaction pouvait être ralentie par formation de complexes oxalates d'actinides en milieu nitrique [MES00].

Dans les conditions suivantes :

- $C(\text{U(IV)}) = 7 \cdot 10^{-3}$  M,
- $C(\text{Pu(IV)}) = 3 \cdot 10^{-3}$  M,
- $C(\text{oxalate}) = 0,2$  M,
- $C(\text{NO}_3^-) = 1$  M,
- $C(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0,12$  M,
- $\text{pH} = 2$ ,
- Température :  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

L'uranium(IV) et le plutonium(IV) ont été stabilisés pendant au moins cinq heures. Afin de satisfaire à ces conditions, le mélange d'actinides est réalisé par ajout de solutions mères d'actinides au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique et le pH est ajusté par ajout de NaOH ou de LiOH.

La spéciation de ces cations en fonction du pH dans des conditions similaires indique la formation de complexe trioxalato d'actinide(IV) ( $\text{An} = \text{U}$  ou  $\text{Pu}$ ) avec, en quantité moindre, des complexes tétraoxalato d'actinide(IV). L'uranium(VI) forme majoritairement le complexe  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{(\text{aq})}$  alors que le plutonium(III) forme un complexe avec l'ion nitrate  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ . La formation de ces complexes modifie les potentiels apparents des deux couples considérés et tend à les rapprocher [MES00].

La stabilité relative de l'uranium(IV) et du plutonium(IV) a été obtenue dans des mélanges pour lesquels les valeurs de pH étaient comprises entre 0,6 et 2. En outre, la stabilisation cinétique du neptunium(IV) en présence de plutonium(IV) n'a pas été étudiée ce qui ne permet pas de conclure sur la coexistence de ces trois actinides au degré d'oxydation (IV) par ce procédé.

En conclusion, l'uranium(IV) et le plutonium(IV) peuvent être stabilisés dans une même solution en milieu oxalatonitrique, pour des valeurs de pH comprises entre 0,6 et 2, en considérant un rapport molaire initial  $[\text{oxalate}]/[\text{An}]$  égal à 20. D'autres études seraient toutefois nécessaires pour déterminer la faisabilité d'un mélange contenant les trois actinides au degré d'oxydation (IV) dans ces conditions.

*Pour stabiliser les trois actinides au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique, deux méthodes peuvent être envisagées :*

- *stabilisation thermodynamique par ajout d'acide phosphorique en excès conduisant à la formation de complexes phosphatés ([phosphate]/[actinides] supérieur à 180),*
- *stabilisation cinétique en milieu oxalique pour des valeurs de pH comprises entre 0,6 et 2 dans un rapport molaire [oxalate]/[actinides] égal à 20.*

## B.V Voies de synthèse du PDT.

Le PDT peut être préparé selon plusieurs procédés classés en trois catégories : les voies dites « sèches », les voies dites « humides » et une nouvelle voie de synthèse appelée « hydrothermale ».

### B.V.1 Synthèses par voie sèche.

Les synthèses par voie sèche regroupent l'ensemble des méthodes faisant intervenir un mélange initial de poudres pour former du PDT après traitement thermique à haute température. Ces mélanges sont divers.

Le PDT peut être préparé, par exemple, en procédant à la calcination d'un mélange de dihydrogénophosphate d'ammonium et d'oxyde de thorium dans des proportions stœchiométriques et à une température supérieure à 850°C.

Le PDT peut être aussi synthétisé par décomposition thermique de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  [POD03] selon la réaction :



La décomposition se produit pour une température supérieure à 1000°C [BEN96]. Pour éviter le dégagement de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , du dioxyde de thorium peut être ajouté à  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  de manière à respecter un rapport molaire P/Th égal à 3/2.

La formation de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  peut être aussi réalisée par calcination du métaphosphate de thorium  $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$  selon la réaction :



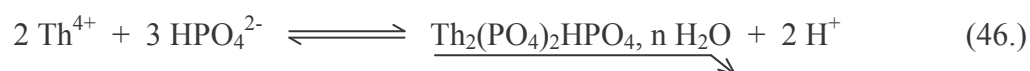
Le métaphosphate de thorium  $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$  est transformé en  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  à une température inférieure à 1200°C. La synthèse du PDT est alors observée lors de la calcination de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  au-delà de 1200°C [POD03].

### B.V.2 Synthèses par voie humide.

Les synthèses par voie humide regroupent l'ensemble des procédés de préparation du PDT à partir d'un mélange de cations et d'acide phosphorique en solution aqueuse. Ce mélange peut être effectué aussi bien en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique.

D'une manière générale, en milieu acide, un mélange d'une solution d'acide phosphorique et de thorium (obtenue par dissolution d'un sel de thorium : nitrate, chlorure ou bromure dans l'acide correspondant) est préparé dans le rapport molaire P/Th = 3/2. Après évaporation à sec, le résidu est traité à une température supérieure à 850°C pour former le PDT cristallisé.

En milieu neutre ou basique, le mélange de deux réactifs en solution (par exemple une solution de sel de thorium avec une solution d'hydrogénophosphate de diammonium) selon un rapport molaire P/Th = 3/2 entraîne la formation du phosphate hydrogénophosphate de thorium (PHPT) [BRA97].



Le PHPT est transformé en PDT à une température supérieure à 850°C selon la réaction :



Un dernier procédé, mentionné dans la littérature [BEN96], consiste à convertir l'oxalate de thorium, synthétisé en milieu acide, en PDT. La conversion est réalisée par ajout d'acide phosphorique à de l'oxalate de thorium dans le rapport molaire P/Th = 3/2. Le mélange est ensuite évaporé à sec puis traité à une température supérieure à 850°C de manière à former le PDT.

### B.V.3 Synthèses par voie hydrothermale.

La voie hydrothermale, déjà utilisée par ailleurs pour la synthèse de monazites (partie I - A) a été étudiée au début de ce travail, à l'IPNO [BRA01] en vue de préparer le PDT. Elle consiste, à mélanger de l'acide phosphorique à une solution de nitrate de thorium dans une enceinte fermée puis à porter le mélange à des températures comprises entre 90 et 160°C.

Divers composés peuvent être préparés selon le rapport molaire initial P/Th. Certains de ces composés se décomposent, après un traitement thermique, en PDT parfois accompagné d'une seconde phase.

Dans le rapport molaire P/Th = 1 [BRA01] le composé  $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$  est synthétisé sous sa forme cristallisée. La calcination de ce composé entre 400 et 600°C conduit à la formation de  $\text{Th}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . La décomposition de  $\text{Th}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  entre 1000 et 1100°C conduit alors à un système polyphasé constitué de PDT et de  $\text{ThO}_2$  selon la réaction :



Dans le rapport molaire initial P/Th = 3/2 [BRA01], une solution de nitrate de thorium est mélangée avec de l'acide phosphorique pour un pH permettant la formation d'un gel transparent (Annexe 1). Ce gel placé dans une enceinte fermée hermétiquement est porté entre 90°C et 160°C [DAC03]. Après plusieurs jours, un composé phosphaté cristallisé est formé. Le rapport molaire P/Th de ce composé est égal à 3/2 et son diagramme de diffraction X est identique à celui de la phase néoformée observée lors de l'étude de la dissolution du PDT dans l'acide nitrique et dont la composition correspond à celle du PHPT [THO00].

Des études entreprises, parallèlement à ce travail, à l'IPNO dans le cadre de collaborations avec les universités du Mans, de Nancy et de Paris VI ont permis de mettre en évidence plusieurs étapes réactionnelles conduisant, à partir de ce solide préparé entre 90 et 160°C, au PDT après traitement à haute température. Le solide initial identifié comme le PHPT monohydraté de formule  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  conduit, par déshydratation puis par condensation des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  en entités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , à une forme basse température du PDT, entre 200 et 300°C, sans que le diagramme de diffraction des rayons X par la poudre soit significativement modifié [DAC04]. Cette phase basse température du PDT se transforme alors en PDT après traitement thermique vers 950°C sans perte de masse supplémentaire. Ces détails qui sont primordiaux pour la compréhension de ce travail, seront publiés ultérieurement [DAC04]. De manière à alléger les notations, le précurseur du PDT préparé par voie hydrothermale sera noté PVH (Précurseur Voie Hydrothermale) par la suite dans ce manuscrit.

*Les procédés permettant la formation d'une phase PDT sont variés et en nombre important. Le point commun entre tous ces procédés réside dans la nécessité de respecter un rapport molaire  $P/\text{Th} = 3/2$  avant la calcination à haute température de manière à obtenir finalement le PDT sans présence de phases secondaires.*

## B.VI Conclusion.

Les milieux nitriques employés dans l'industrie nucléaire [MAD99] sont généralement fortement acides ( $[\text{HNO}_3] > 1 \text{ M}$ ) pour éviter les phénomènes d'hydrolyse. Dans ces conditions, seul le plutonium a un degré d'oxydation (IV) stable. L'uranium est stable au degré d'oxydation (VI) et le neptunium est majoritairement stable aux degrés d'oxydation (V) et (VI) pour des concentrations élevées d'acide nitrique. La stabilisation dans ce milieu de l'uranium et du neptunium à des degrés d'oxydation supérieurs à (IV) est essentiellement liée à la présence d'acide nitreux dans l'acide nitrique [ESC73].

Ainsi, l'emploi d'un agent anti-nitreux comme le nitrate d'hydrazinium ou le nitrate d'hydroxylammonium permet de conserver individuellement le degré d'oxydation (IV) de l'uranium et du neptunium en milieu nitrique. Cependant, les agents anti-nitreux envisagés réduisent le plutonium(IV) au degré d'oxydation (III). De plus, l'uranium(IV) et le neptunium(IV) réagissent avec le plutonium(IV). Ainsi, en milieu nitrique, ces trois actinides ne peuvent pas coexister simplement au degré d'oxydation (IV).

Toutefois, une inversion des potentiels apparents des couples  $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$  et  $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$  avec le potentiel apparent du couple  $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$  peut être envisagée en milieux phosphorique ou phosphonitrique. La coexistence simultanée de ces actinides au degré d'oxydation (IV) est alors thermodynamiquement possible.

En outre, une autre méthode utilisant le milieu oxalique permettrait de stabiliser simultanément ces actinides au degré d'oxydation (IV) d'un point de vue cinétique. Toutefois, étant donné que sa faisabilité a été uniquement démontrée pour l'uranium(IV) et le plutonium(IV), la formation d'une solution nitrique contenant les trois actinides(IV) n'est pas assurée.

Par conséquent, deux procédés semblent autoriser la formation de mélange d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(IV). Si toutefois ces procédés s'avéraient incompatibles avec la formation d'un PDT(U,Np,Pu), une solution nitrique contenant simultanément de l'uranium(IV), du neptunium(IV) et du plutonium(III) pourrait être réalisée.

En plus des différents milieux initiaux permettant la stabilisation simultanée des actinides au degré d'oxydation (IV) (ou à défaut (III) pour le plutonium), un nombre important de voies de synthèse est susceptible de former un composé PDT.

De manière générale, quelle que soit la voie envisagée, la formation du PDT est réalisée si, et seulement si, avant calcination à haute température, le rapport molaire P/Th dans le solide initial calciné est égal à 3/2.

## Bibliographie

- [BEN96] Benard P., Brandel V., Dacheux N., Jaulmes S., Launay S., Lindecker C., Genet M., Louer D., Quarton M. ; Chem. Mater., 1996, 8 (1), 181
- [BID96] Biddle P., Miles J.H., Watermann M.J. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1996, 28, 1736
- [BRA01] Brandel V., Dacheux N., Genet M., Podor R. ; J. Solid State Chem., 2001, 159 (1), 139
- [BRA97] Brandel V., Dacheux N., Pichot E., Genet M. ; Chem. Mater., 1997, 10, 345
- [BUR63] Burdese A., Borlera M.L. ; Atti. Accad. Sci. Torino, Cl.Sci. Fis., Mat. Natur., 1963, 53, 344
- [DAC03] Dacheux N., Clavier N. ; communication privée 2003
- [DAC04] Dacheux N. et al. ; New J. Chem., 2004, à paraître
- [ESC73] Escure H. ; rapport CEA-R-4574, 1973
- [FEL98] Feldaus P. ; Thèse, forschungszentrum Jülich GmbH ,KFA , 1998
- [KAP01] Kappenstein-Grégoire A.C. ; Thèse de l'Université Paris VI, 2001
- [KOL74] Koltunov V.S. dans « Cinétique des réactions des actinides », Atomizdat, Moscou, 1974
- [LEM01] R.L. Lemire dans « chemical thermodynamic of neptunium and plutonium », OCDE, Nuclear Energy Agency Data Bank, Issy Les Moulineaux, 2001
- [MAD99] Madic C. ; cours DEA C2R, propriétés thermodynamiques et cinétiques des actinides en solutions, 1999
- [MAR58] Marcus Y. ; J. Phys. Chem., 1958, 62, 1314
- [MES00] Mesmin C. ; Thèse de l'Université Paris XI, 2000
- [POD03] Podor R., François M., Dacheux N. ; J. Solid State Chem., 2003, 172, 66
- [RYD57] Rydberg J. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 5, 48
- [THO00] Thomas A.C. ; Thèse de l'Université Paris XI, 2000
- [YAN68] Yanir E., Givon M., Marcus Y. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1322

## **C Etude bibliographique préliminaire en vue de la formation d'une solution solide de structure PDT à partir d'une solution nitrique d'actinides.**

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité de la formation éventuelle d'une solution solide de PDTAn ( $An = U, Np$  et/ou  $Pu$  initialement présents en milieu nitrique). Pour cela, plusieurs voies de synthèses sont disponibles.

Cependant, elles ne peuvent pas toutes être étudiées dans le cadre de ce travail. Il a donc été nécessaire d'établir plusieurs critères de sélection afin de choisir les deux voies les plus faciles à mettre en œuvre pour préparer des solutions solides de PDTAn à partir des ions en solution et satisfaisant aux contraintes liées à une application dans la décontamination d'effluents nitriques de haute activité en émetteurs alpha.

### **C.I Critères pour le choix d'une voie d'étude.**

Cette étude s'attachera à rechercher prioritairement les différentes étapes conduisant à l'incorporation des actinides ciblés dans la phase PDT selon la voie de synthèse choisie.

#### **C.I.1 Domaine de l'étude.**

Plusieurs critères ont été fixés pour permettre de choisir parmi toutes les voies possibles de synthèse du PDT. Ces critères sont, en partie, propres à l'étude (par exemple, l'utilisation d'un milieu nitrique), mais prennent aussi en compte les contraintes d'une décontamination d'effluents nitriques de haute activité en émetteurs alpha.

##### **C.I.1.1 Critères d'un point de vue chimique.**

Les critères chimiques définis sont :

- de synthétiser une solution solide de PDTAn à partir d'une solution nitrique contenant les actinides considérés (il s'agit de l'un des objectifs de l'étude),
- de maintenir les actinides au degré d'oxydation (IV) ou inférieur en milieu nitrique avant de les incorporer (les éléments aux degrés d'oxydation supérieurs étant difficilement incorporables),
- de respecter le rapport molaire  $P/(Th+An) = 3/2$  avant d'effectuer le traitement thermique à haute température conduisant à une phase unique.

##### **C.I.1.2 Critères d'un point de vue procédé.**

Les procédés choisis devront permettre l'incorporation aussi bien individuelle que simultanée de chaque actinide ciblé et satisfaire aux contraintes d'une décontamination.

De plus, les voies à étudier devront aussi permettre une utilisation dans une optique de décontamination d'effluents contenant des actinides en milieu nitrique ce qui implique que plusieurs critères soient respectés lors du choix des procédés à étudier :

- suppression des conditions expérimentales contraignantes (suivi précis du pH, modification du pH en cours de synthèse...),
- limitation de la quantité d'étapes intermédiaires entre les ions en solution et la phase PDT contenant les actinides ciblés : les étapes permettant le passage de la solution à la phase PDT doivent être simples et peu nombreuses,
- limitation de la manipulation de poudres sèches après séparation de la phase aqueuse,
- limitation du nombre de traitements thermiques à haute température,
- limitation des éventuelles étapes d'évaporation à des volumes très inférieurs au volume de solution initiale d'actinides,
- minimisation du volume d'effluents générés par le procédé.

### **C.I.2 Facteur de décontamination.**

Pour cette étude, la décontamination consiste à transférer les actinides d'une solution nitrique vers une phase PDT. Pour chaque actinide, le rapport entre la quantité initiale en solution nitrique et la quantité finale restant en solution, nommé facteur de décontamination (FD), est calculé pour évaluer les performances du procédé :

$$FD = \frac{\text{Quantité initiale de l'élément considéré dans le milieu à décontaminer}}{\text{Quantité finale de l'élément considéré dans le milieu décontaminé}}$$

Le facteur de décontamination est donc toujours supérieur à 1. A noter qu'un facteur de décontamination de 100 correspond à un transfert de 99% de l'élément considéré du milieu nitrique initial vers le milieu final.

*Les critères d'évaluation ont été déterminés dans l'optique du choix de deux procédés simples susceptibles de décontaminer un effluent nitrique de haute activité en émetteurs alpha. Les performances de ces procédés seront alors définies par un facteur de décontamination.*

## **C.II Discussion et choix des voies étudiées.**

A partir des critères définis précédemment, les procédés permettant la formation d'une solution solide de PDTAn par les différentes voies de synthèses connues du PDT ont été évalués afin de déterminer les voies à privilégier.

### **C.II.1 Procédés de synthèses par voie sèche.**

Pour rappel, les synthèses par voie sèche consistent à calciner un mélange de poudres constitués généralement d'un oxyde et d'un agent phosphatant comme le dihydrogénophosphate d'ammonium ou le diphosphate de thorium (partie I § B.V.1).

La préparation d'une solution solide de PDTAn à partir d'une solution nitrique d'actinides pourrait donc être envisagée en formant tout d'abord un oxyde d'actinides(IV) (contenant du thorium initialement dissous dans la solution nitrique) selon un procédé passant par la formation et la calcination d'un oxalate ou d'un hydroxyde [MAD99].

L'oxyde d'actinides(IV) serait mélangé à un agent phosphatant dans une proportion  $P/(Th+An) = 3/2$  et, après calcination à haute température, pourrait théoriquement former aisément la phase recherchée. Toutefois, le nombre important d'étapes de calcination et la manipulation de poudres sèches ne permettent pas de retenir cette voie pour notre étude d'après les critères précédents fixés.

*Si les voies sèches sont susceptibles d'incorporer individuellement ou simultanément des actinides(IV) dans une phase PDT, le nombre important d'étapes chimiques et de traitements thermiques requis n'ont pas permis de les retenir dans le cadre de ce travail.*

### **C.II.2 Préparation par précipitation directe d'un précurseur en milieu neutre.**

Le PHPT de formule  $Th_2(PO_4)_2HPO_4, n H_2O$  ( $n = 3$  à  $7$ ), précurseur du PDT, peut être obtenu par précipitation en milieu neutre ou basique (partie I § B.V.2) [PIC99]. Cette étape nécessite d'effectuer un ajustement du pH à une valeur comprise entre 6 et 7 par ajout d'ammoniaque au cours de la synthèse. Cette précipitation à partir d'une solution nitrique (fortement acide) d'actinides(IV) pose plusieurs difficultés.

Tout d'abord, la formation d'une solution d'actinides(IV) compatible avec cette synthèse semble difficilement réalisable à cause de la valeur élevée du pH. De plus, cette voie nécessite un volume important de solution générant des effluents contenant du nitrate d'ammonium en grande quantité et par conséquent difficile à gérer. Enfin, le PHPT préparé de cette manière présente de bonnes propriétés d'échangeur de cation, notamment avec l'ammonium [PIC99]. Une étape de lavage par une solution acide (nitrique ou chlorhydrique) est donc nécessaire ce qui génère un volume d'effluent supplémentaire important.

*La précipitation directe du précurseur PHPT en milieu neutre ne correspond pas à la voie recherchée.*

### **C.II.3 Procédés de synthèses par évaporation.**

Pour rappel, ce procédé consiste à mélanger de l'acide phosphorique à une solution nitrique contenant du thorium, puis à évaporer le mélange ainsi formé. Appliquer le même procédé en présence d'uranium(IV) n'est toutefois pas réalisable. En effet, lors de l'évaporation en présence d'acide nitrique, l'uranium(IV) est oxydé au degré d'oxydation (VI). L'uranium, alors présent sous la forme d'uranyle, ne conduit pas à l'obtention d'un système monophasé après traitement thermique à haute température (partie I § A.II.2.1).

De plus, le seul moyen pour maintenir simultanément les actinides ciblés, au degré d'oxydation (IV) en milieu phosphonitrique, est de satisfaire à un rapport molaire  $P/(Th+An)$  au moins supérieur de deux ordres de grandeur au rapport molaire stoechiométrique dans le PDT (3/2).



En outre, ce procédé consisterait à évaporer la totalité de l'effluent ce qui n'apporte aucun avantage, en terme énergétique, par rapport à une évaporation classique.

***Les procédés de synthèse pas évaporation ne sont pas envisageables pour la formation d'un composé PDTAn (An = U, Np et Pu).***

#### **C.II.4 Préparation à partir d'oxalates.**

Cette voie consiste à précipiter en milieu nitrique un oxalate de thorium puis à le convertir en PDT par calcination après mélange avec l'agent phosphatant ( $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ ). Un oxalate de thorium et d'actinides pourrait donc être synthétisé pour être converti en solution solide de PDTAn selon le même procédé.

Dans cette optique, l'oxalate à précipiter doit être constitué d'actinides tétravalents (ou éventuellement trivalent pour le plutonium) afin de pouvoir le convertir en une phase PDT contenant l'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(IV). Pour les degrés d'oxydation supérieurs, notamment pour l'uranium, un système polyphasé risque de se former lors de la tentative de formation de la solution solide recherchée.

Les actinides au degré d'oxydation (IV) ou (III) peuvent être coprecipités quantitativement sous forme d'oxalate. En effet, le plutonium(IV) et l'américium(III) peuvent être extraits d'une solution nitrique par coprecipitation avec le thorium sous forme d'oxalate [BHA98]. L'ajout d'une solution de nitrate de thorium concentrée ( $200 \text{ g.L}^{-1}$ ) à une solution nitrique et oxalique contenant  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  de plutonium(IV) et  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  d'américium(III) conduit à la décontamination de 99,6% du plutonium et de l'américium pour une concentration totale de thorium de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ , dans  $HNO_3$  3 M et  $H_2C_2O_4$  0,1 M, après 20 heures de contact. Dans ce cas, le facteur de décontamination calculé pour chaque actinide est de 250 [BHA98]. La structure de l'oxalate précipité n'a pas été déterminée et serait difficile à prédire car les oxalates d'actinides cristallisent dans de nombreuses structures dont certaines sont aujourd'hui en cours de caractérisation [GRA03].

L'avantage de cette voie réside dans le fait qu'en formant un oxalate de thorium et d'actinide(s), l'homogénéité initiale devrait être conservée. Par exemple, au laboratoire de chimie des actinides (LCA) où a été effectué ce travail, des oxalates mixte d'uranium(IV) et de plutonium(III) ou de cérium(III) ont été synthétisés et une répartition homogène des cations dans le solide a été démontrée [AND99] [GRA03].

Ainsi, l'oxalate de thorium et d'actinide(s) mélangé à une solution d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) ou de dihydrogénophosphate d'ammonium ( $NH_4H_2PO_4$ ) est séché puis calciné à une température supérieure à  $850^\circ\text{C}$  afin de préparer une phase PDT cristallisée dans laquelle les actinides occuperaient des sites du thorium.

***La voie oxalate est susceptible de conduire à un composé de structure PDTAn à partir d'ions actinide en milieu nitrique en respectant les divers critères définis précédemment. Toutefois, avant de réaliser un tel composé, la faisabilité de l'incorporation individuelle des actinides dans la structure du PDT par cette voie va devoir être démontrée.***

### C.II.5 Procédés de synthèses par voie hydrothermale.

Cette nouvelle voie de synthèse mise au point au cours de ce travail permet d'obtenir un composé cristallisé précurseur du PDT, le phosphate hydrogénophosphate de thorium  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PHPT) [DAC03].

Les travaux menés à l'IPN montrent que l'uranium(IV) initialement en milieu chlorhydrique est capable d'être incorporé dans la structure PVH sur toute la gamme de composition [DAC03]. La calcination sous argon à haute température ( $\theta \geq 950^\circ\text{C}$ ) de ce composé contenant de l'uranium(IV) conduit à la formation d'une solution solide de PDTU (jusqu'à  $\text{ThU}_3(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Par analogie avec l'uranium, l'incorporation individuelle des actinides(IV) ciblés, en milieu nitrique, est probable et doit être vérifiée. Dans cette optique, l'actinide à incorporer serait maintenu au degré d'oxydation (IV) dans  $\text{HNO}_3$  1 M par ajout éventuel d'agent anti-nitreux (nitrate d'hydrazinium ou d'hydroxylammonium). Après ajout de nitrate de thorium en quantité adéquate (de façon à incorporer le maximum d'actinide considéré dans le PDT, par exemple), un gel se forme par ajout d'acide phosphorique. Ce gel est ensuite maintenu entre 90 et  $160^\circ\text{C}$  pendant plusieurs semaines dans une enceinte hermétique afin de former un précipité cristallisé susceptible de contenir un actinide(IV) occupant le site du thorium comme dans le cas de l'uranium [DAC03]. La phase PDT contenant l'actinide ciblé est obtenue par calcination du précurseur correspondant à une température supérieure à  $950^\circ\text{C}$  (température de transformation du PVH en PDT).

La compréhension des différentes étapes conduisant à l'incorporation individuelle des actinides uranium, neptunium et plutonium dans la structure PVH et PDT, devrait permettre d'établir un protocole de synthèse du PDT contenant l'ensemble de ces actinides.

*Cette voie pourrait être utilisée pour incorporer individuellement ou simultanément l'uranium, le neptunium et le plutonium, d'abord dans le précurseur PVH, puis dans la phase ultime PDT par calcination du précurseur. Enfin, cette voie innovante semble répondre aux critères définis pour le choix des voies à étudier.*

*Parmi toutes les voies de synthèse du PDT, deux voies sont susceptibles de former un composé PDTAn en respectant les critères définis précédemment : la voie oxalate et la voie hydrothermale.*

*Toutefois, pour ces deux voies, la démonstration de la formation d'un composé de structure PDTAn ( $An = U, Np$  ou  $Pu$ ) devra être acquise lors de ce travail. La compréhension même partielle de l'incorporation individuelle des actinides dans la structure du PDT est en effet une condition sine qua non pour définir un protocole de formation d'un composé PDTAn ( $An = U, Np$  et  $Pu$ ).*

## C.III Démarches concernant l'étude des voies choisies.

### C.III.1 Démarches concernant l'étude de la voie oxalate.

La voie oxalate consiste à précipiter un oxalate de thorium et d'actinides initialement présents en milieu nitrique à leur plus bas degré d'oxydation puis, après mélange avec un agent phosphatant, à le convertir par calcination en PDTAn.

Le maintien des actinides à leur plus bas degré d'oxydation est réalisé par ajout d'agent anti-nitreux. Dans ce cas, les degrés d'oxydation visés sont (IV) pour l'uranium et le neptunium et (III) pour le plutonium. Cependant, avant de les incorporer simultanément dans la structure du PDT, une étude relative aux différentes étapes conduisant à l'incorporation individuelle de chaque actinide ciblé doit être entreprise. Une attention particulière doit être portée sur le cas du plutonium, seul actinide initialement au degré d'oxydation (III) et qui nécessite donc une oxydation au cours de la synthèse pour son incorporation dans la structure du PDT.

A partir des protocoles visant à l'incorporation individuelle des actinides ciblés dans la phase PDT, un protocole expérimental a été défini en vue de la synthèse d'un composé contenant l'ensemble des actinides étudiés dans la structure du PDT.

### **C.III.2 Démarches concernant l'étude de la voie hydrothermale.**

La voie hydrothermale consiste à former initialement un gel contenant les actinides présents en milieu nitrique à leur plus bas degré d'oxydation. En traitant le gel entre 90°C et 130°C, un précipité contenant probablement les actinides ciblés au degré d'oxydation (IV) est formé. Le précipité est ensuite calciné à une température supérieure à 950°C pour conduire à la formation d'un PDTAn cristallisé.

L'étude consistera dans un premier temps à déterminer la faisabilité du procédé pour chaque actinide tétravalent considéré et à rechercher les différentes étapes conduisant à son incorporation. Dans un second temps, l'incorporation simultanée de plusieurs actinides sera étudiée. Dans cette optique, le maintien de ces actinides à leur plus bas degré d'oxydation stable en milieu nitrique par ajout d'agent anti-nitreux (nitrate d'hydrazinium ou d'hydroxylammonium) est nécessaire. Les degrés d'oxydation visés ici sont (IV) pour l'uranium et le neptunium et (III) pour le plutonium. De telles conditions peuvent poser problème dans le cas du plutonium puisque sa précipitation peut intervenir sous forme de rhabdophane  $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  (système hexagonal) ou de monazite  $\text{PuPO}_4$  (système monoclinique) selon la température considérée [BJO58].

Dans ces conditions de synthèse ( $\theta = 90^\circ\text{C}$ ), les agents anti-nitreux sont lentement décomposés en produits gazeux tels que, par exemple,  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  [GOW81] [ZIL01] (dans le cas de l'hydrazine 1 M en milieu clos, dans  $\text{HNO}_3$  2 M, la moitié de l'hydrazine est décomposée à 100°C au bout de 160 heures environ [ZIL01]). Une diminution suffisante de la concentration de l'agent anti-nitreux favoriserait alors l'oxydation du plutonium(III) au degré d'oxydation (IV) au cours de la synthèse. Ainsi, le neptunium et l'uranium seraient d'abord incorporés dans la structure du précurseur puis, après destruction des agents anti-nitreux, le plutonium pourrait être incorporé à son tour dans cette structure. Ces suppositions seront vérifiées lors de l'étude de l'incorporation simultanée des actinides considérés.

Les mécanismes de formation d'un composé de structure PDT contenant l'un des actinides tétravalent ciblés sont d'abord étudiés. Un protocole d'incorporation simultanée est ensuite défini.

***Sur la base des critères évoqués :***

- *utilisation d'un milieu nitrique,*
- *incorporation individuelle ou simultanée des actinides ciblés,*
- *minimisation du volume d'effluents issus du procédé,*
- *diminution autant que possible du nombre d'intermédiaires réactionnels,*

*deux voies de synthèses ont été choisies. La première consiste à préparer un oxalate de thorium et d'actinide(s) puis de procéder à sa conversion en solution solide de structure PDT après ajout d'un agent phosphatant puis par traitement thermique.*

*La seconde est fondée sur la préparation à 130°C, en système clos, d'un précurseur cristallisé du PDT, le PVH. D'après des études menées pour l'uranium(IV) en milieu chlorhydrique [CLA04], ce précurseur serait susceptible de contenir au sein de sa structure cristalline les actinides ciblés au degré d'oxydation (IV). Un traitement thermique à une température supérieure à 950°C conduirait alors à une solution solide de structure PDT.*

*Ces deux voies n'ayant jamais été envisagées pour l'incorporation de l'uranium, du neptunium et/ou du plutonium initialement en milieu nitrique, la démarche de ce travail a donc globalement consisté à étudier les mécanismes d'incorporation individuelle des actinides ciblés afin de définir un protocole permettant de synthétiser un composé PDTAn contenant simultanément de l'uranium(IV), du neptunium(IV) et du plutonium(IV).*

## Bibliographie

- [AND99] Andrieu M. ; Thèse de l'Université Paris VI, 1999
- [BHA98] Bhanushali R.D., I.C. Pius, S.K. Mukerjee, Vaiidya V.N. ; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 240 (3), 977
- [BJO58] Bjoklund C.W. ; J. Am. Chem. Soc., 1958, 79, 6347
- [CLA04] Clavier N., Dacheux N., Martinez P., Brandel V., Podor R., Le Coustumer P. ; New. J. Chem., 2004, soumis
- [DAC03] Dacheux N., Clavier N., Brandel V. ; communication privée, 2001 - 2003
- [GRA03] Grandjean S. ; communication privée, 2003
- [GOW81] Gowland R.J., Stedman G. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43, 2859
- [MAD99] Madic C. ; cours DEA C2R, propriétés thermodynamiques et cinétiques des actinides en solutions, 1999
- [MES00] Mesmin C. ; Thèse de l'Université Paris XI, 2000
- [PIC99] Pichot E. ; Thèse de l'Université Paris XI, 1999
- [ZIL01] Zilberman B. Ya., Akhmatov A.A., Saprykin V.F., Sytnik L.V., Gostinin G.I. ; Radiochemistry, 2001, 43 (2), 163

## Conclusion

L'incorporation d'actinides dans les matrices de confinement (britholite, zirconolite, monazite/brabantite et PDT), intervient généralement par formation de solutions solides. Dans ces conditions, les actinides occupent le site cristallin d'un cation du matériau hôte. Ces solides peuvent être synthétisés par voies sèches (mélanges de poudres) ou humides (à partir d'ions en solutions). Dans un cas comme dans l'autre, le remplacement d'un cation dans la structure cristalline est d'autant plus facile que les deux éléments (cation substitué et actinide visé) présentent des propriétés physico-chimiques voisines (degré d'oxydation stable, rayon ionique, coordinence).

Toutefois, une substitution couplée par un second cation ou un anion initialement étranger à la structure est également possible sur de larges domaines de composition à condition de respecter une compensation de charge.

En ce qui concerne la formation d'une solution solide de type PDTAn (An = U, Np ou Pu), très peu d'études ont été envisagées à partir d'un actinide à un degré d'oxydation différent de (IV). Seul le cas de l'uranium(VI) a été évoqué et ne s'incorpore que partiellement dans la structure du PDT en raison de réactions d'oxydoréduction qui conduisent à la formation de  $U(UO_2)(PO_4)_2$  en tant que phase secondaire.

De plus, ces études ont été réalisées sur la base de l'incorporation d'un seul actinide tétravalent, et pas toujours en milieu nitrique. Or, le milieu nitrique est couramment employé dans l'industrie nucléaire et les degrés d'oxydation des actinides dans ce milieu sont variables selon la concentration d'acide nitrique. Pour une concentration d'acide nitrique supérieure à 1 M, l'uranium, le neptunium et le plutonium sont stables respectivement aux degrés d'oxydation (VI), (V) et (IV). Il apparaît donc que, dans de telles conditions, seul le plutonium soit incorporable de manière quantitative dans le PDT, ce qui nécessite d'entreprendre la stabilisation de l'uranium et du neptunium au degré d'oxydation (IV). Or, peu de procédés permettent de stabiliser simultanément les actinides en milieu nitrique à ce degré d'oxydation (IV).

La synthèse d'un solide PDTAn peut alors être envisagée à partir d'un milieu nitrique adéquat selon une voie convenablement choisie.

Afin de choisir des voies adaptées à cette étude et qui pourraient répondre à un objectif supplémentaire de décontamination, plusieurs critères à respecter ont été définis :

- la capacité d'incorporation aussi bien individuelle que simultanée des actinides ciblés initialement présents en milieu nitrique,
- la minimisation du nombre de composés intermédiaires entre la solution et la phase PDTAn (An = U, Np et/ou Pu),
- l'extraction quantitative des actinides du milieu initial,
- la minimisation du volume d'effluent liquide à gérer en aval.

Deux voies de synthèses d'un composé PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) répondent à ces critères : la voie oxalate et la voie hydrothermale.

La synthèse par voie oxalate consiste à préparer un oxalate de thorium et d'actinide(s) puis à le convertir en phosphate diphosphate de thorium et d'actinide(s). La conversion est réalisée par traitement thermique de l'oxalate en présence d'ions phosphate.

La voie hydrothermale consiste à synthétiser un précurseur « direct » du PDT dans lequel les actinides sont déjà incorporés au degré d'oxydation (IV). La structure PDTAn est alors obtenue après calcination de ce précurseur.

Comme les procédés permettant la stabilisation simultanée des actinides(IV) en milieu nitrique sont inadaptés pour l'étude des deux voies de synthèse choisies, les actinides en milieu nitrique sont initialement maintenus à leur plus bas degré d'oxydation. Le plutonium est alors au degré d'oxydation (III) et doit donc être oxydé en plutonium(IV) au cours de la synthèse afin d'être incorporé dans la structure du PDT. Si cette oxydation est envisageable pour la voie hydrothermale, elle reste à démontrer dans le cas de la voie oxalate. Ainsi, l'incorporation d'un actinide de degré initialement différent de (IV) a également été envisagée au cours de ce travail.

**PARTIE II :**  
**ETUDE EXPERIMENTALE**

## Introduction

L'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(IV) ne peuvent pas coexister en milieu nitrique si ce n'est dans des conditions incompatibles avec la synthèse d'une phase de structure PDT, incorporant simultanément ces trois actinides en quantité pondérable. La préparation d'un tel composé, noté PDTAn, est donc entreprise à partir d'une solution contenant les actinides ciblés à leur plus bas degré d'oxydation en milieu nitrique, à savoir l'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(III). Cette condition est la plus propice à une substitution du thorium par ces actinides lors de la formation du PDT, à l'issue de différentes transformations conduisant des ions en solution à une solution solide.

Deux voies de synthèses ont été retenues pour la formation d'un composé de structure PDTAn :

- une voie dite « oxalate »,
- une voie dite « hydrothermale ».

Etant donné qu'il s'agit de voies innovantes, leur étude a été menée de façon la plus complète possible.

Dans un premier temps, à partir de solution nitrique de thorium, il s'est avéré nécessaire de définir comment, par ces deux voies, le PDT peut être préparé, cette étude préliminaire vise à identifier les différentes réactions mises en jeu. Dans un second temps, à partir de ces schémas réactionnels, le mode d'incorporation de chaque actinide considéré est précisé. Enfin, dans un troisième temps, à partir de ces investigations, un protocole de synthèse est mis au point, puis testé, pour incorporer simultanément l'uranium, le neptunium et le plutonium dans le PDT à partir de leur plus bas degré d'oxydation en solution nitrique.



## A Synthèse par voie oxalate.

La synthèse par voie oxalate semble *a priori* adaptée (partie I § C.II) pour :

- incorporer individuellement l'uranium, le neptunium et le plutonium dans la structure du PDT,
- incorporer simultanément ces actinides dans la structure du PDT,
- décontaminer un effluent contenant ces actinides en milieu nitrique avec un facteur de décontamination, FD, suffisant ( $FD > 100$ ).

### A.I Principe de l'étude.

Comme nous l'avons déjà exposé, la synthèse du PDT par voie oxalate consiste à ajouter de l'acide phosphorique à de l'oxalate de thorium, à évaporer à sec la suspension résultante, puis à calciner le résidu à une température comprise entre 850°C et 1250°C. L'adaptation proposée de ce protocole consiste à extraire du milieu nitrique les actinides par précipitation oxalate puis à convertir l'oxalate en un composé phosphaté de structure PDT.

Il s'agit donc de synthétiser un oxalate contenant l'ensemble des actinides ciblés à des degrés d'oxydation adaptés et stabilisés en milieu nitrique (U(IV), Np(IV), Pu(III)), puis de convertir le précipité formé en PDT(U,Np,Pu). Cette voie étant nouvelle, les schémas réactionnels propres à chaque actinide ont donc été préalablement étudiés.

La synthèse d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) initialement en solution sous la forme nitrate est réalisée selon le protocole suivant :

- les actinides sont initialement maintenus à leur plus bas degré d'oxydation ((III) ou (IV)) en milieu nitrique,
- une quantité précise de thorium est ajoutée à cette solution,
- les actinides en solution sont précipités quantitativement avec obtention d'une structure oxalate particulièrement insoluble,
- après filtration, une quantité d'acide phosphorique est ajoutée à l'oxalate en respectant un rapport molaire P/An égal à 3/2 (An désignant le thorium et les autres actinides considérés),
- le mélange est séché puis calciné sous atmosphère contrôlée à une température de 1200°C.

En ce qui concerne le plutonium, l'étude est menée en deux temps. Dans un premier temps, un essai de faisabilité à partir de plutonium(IV) a été réalisé afin de confirmer la présence de ce degré d'oxydation à la fin de la synthèse par voie oxalate. La synthèse moins évidente d'une solution solide de PDTPu, à partir d'une solution nitrique de plutonium(III), a aussi été étudiée dans un second temps.

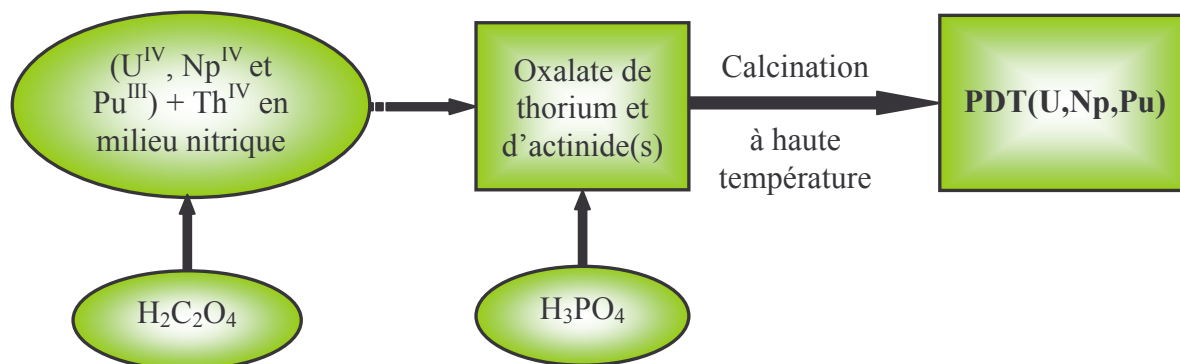


Figure 11 : Schéma synoptique de la préparation du PDT par la voie oxalate.

## A.II Identification des différentes étapes de la synthèse du PDT à partir d'un oxalate de thorium.

### A.II.1 Synthèse et caractérisation de l'oxalate de thorium.

L'oxalate de thorium est précipité en milieu nitrique ( $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$ ) en maintenant un excès d'acide oxalique de 0,1 M dans le milieu tout au long de la synthèse. Après filtration puis rinçage, le précipité de couleur blanche est séché à température ambiante puis caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) ainsi que par analyse thermogravimétrique (ATG).

#### A.II.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X du précipité synthétisé correspond à celui d'un oxalate de thorium hexahydraté (fiche JCPDS n°22-1485). Dans ce cas, le système cristallin est triclinique et les paramètres de maille de l'oxalate précipité sont calculés, en considérant la seule indexation des raies disponible à l'heure actuelle, c'est à dire celle de l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté isomorphe [JEN65].

Tableau 9 : Paramètres de maille des oxalates d'actinide(IV) hexahydratés.

Oxalate	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), 6 H <sub>2</sub> O*	6,482(4)	6,459(2)	7,885(3)	89,85(7)	92,92(7)	90,02(4)	329,7(4)
U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), 6 H <sub>2</sub> O**	6,388(3)	6,388(3)	7,881(4)	91,64(1)	91,64(1)	89,45(1)	321,3(3)
Pu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), 6 H <sub>2</sub> O**	6,377(4)	6,377(4)	7,931(5)	91,74(1)	91,74(1)	89,26(1)	322,2(3)

\* Paramètres de maille expérimentaux déterminés au cours de cette étude.

\*\* Paramètres reportés dans la littérature [JEN65].

En comparant ces paramètres de maille expérimentaux avec ceux reportés dans la littérature pour les autres oxalates hexahydratés isomorphes, la variation de la plupart des paramètres de maille en fonction du rayon ionique des actinides considérés est vérifiée [JEN65]. Cependant, certains des paramètres de maille de l'oxalate de plutonium hexahydraté

ne semblent pas varier de manière décroissante par rapport à ceux des autres oxalates isomorphes comme cela devrait être le cas si l'on se base sur les rayons ioniques des actinides considérés (partie I § A.II).

Dans une publication récente, compte tenu des valeurs de  $\alpha$  et  $\gamma$  proches de  $90^\circ$ , un système monoclinique a été proposé pour les oxalates d'actinide(IV) hexahydratés de l'uranium, du neptunium ou du plutonium [GRI97]. Les paramètres de maille recalculés avec ce système monoclinique changent selon l'actinide considéré mais ne varient pas de la même manière que les rayons ioniques des actinides. De plus, l'indexation utilisée pour ces calculs n'est pas précisée dans la publication empêchant la détermination rapide des paramètres de maille pour l'oxalate de thorium précipité dans cette étude, sur la base d'un système monoclinique.

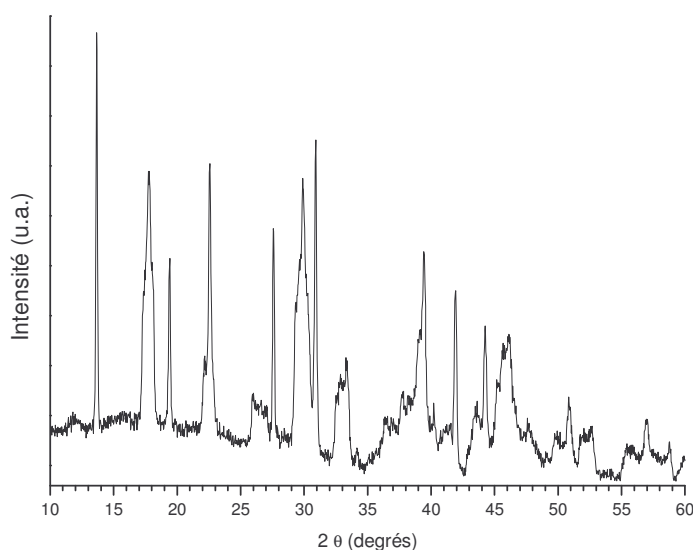


Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxalate de thorium hexahydraté  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Par conséquent, si la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la formation d'un composé cristallin de formule  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , un doute persiste quant à la structure réelle de cet oxalate et des composés isomorphes.

### A.II.1.2 Caractérisation par ATG.

Le nombre de molécules d'eau par molécule d'oxalate de thorium a été évalué à partir des pertes de masse enregistrées sur la courbe ATG. La variation de la masse d'un échantillon d'oxalate précipité a été suivie en fonction de la température jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ . A cette température, sous air, cet oxalate de thorium conduit à la formation d'un oxyde de thorium  $\text{ThO}_2$ , caractérisé par DRX. Ainsi, à partir des pertes de masse successives lors de la calcination, le nombre de moles d'eau associées à une mole de thorium a été évalué à  $6,09 \pm 0,09$  ce qui correspond, aux incertitudes près, à la valeur attendue d'après la caractérisation de la phase majoritaire par diffraction des rayons X.

De plus, sous argon, la courbe ATG enregistrée est conforme à celle proposée dans la littérature pour la décomposition de l'oxalate de thorium hexahydraté [DAS01]. Par conséquent, la composition de l'oxalate précipité est bien  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , comme attendu.

## A.II.2 Caractérisation du mélange de l'oxalate de thorium hexahydraté avec l'acide phosphorique.

Une solution d'acide phosphorique 0,7 M est mélangée à l'oxalate de thorium hexahydraté pulvérulent en respectant un rapport molaire initial P/Th = 3/2. Ce mélange est séché à température ambiante pendant 24 heures sous un flux d'argon sec. Le résidu d'évaporation, ainsi préparé, est caractérisé par DRX et par spectroscopie d'absorption infrarouge.

### A.II.2.1 Analyse du résidu d'évaporation par diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X du mélange séché d'oxalate de thorium hexahydraté et d'acide phosphorique ne correspond à aucun composé répertorié dans la base de données JCPDS. En revanche, il correspond à celui d'un oxalatophosphate de thorium mis en évidence au cours de travaux menés par ailleurs lors de ce travail (Annexe 3). D'après les analyses élémentaires effectuées sur ce composé, les rapports molaires P/Th et  $C_2O_4/Th$  sont respectivement égaux à  $2,6 \pm 0,4$  et  $0,24 \pm 0,06$ . Sa formule serait donc proche de  $Th_4(C_2O_4)(HPO_4)_4(H_2PO_4)_6, x H_2O$  avec une incertitude importante sur le nombre et la nature des groupements phosphate en raison de l'imprécision sur le rapport molaire P/Th.

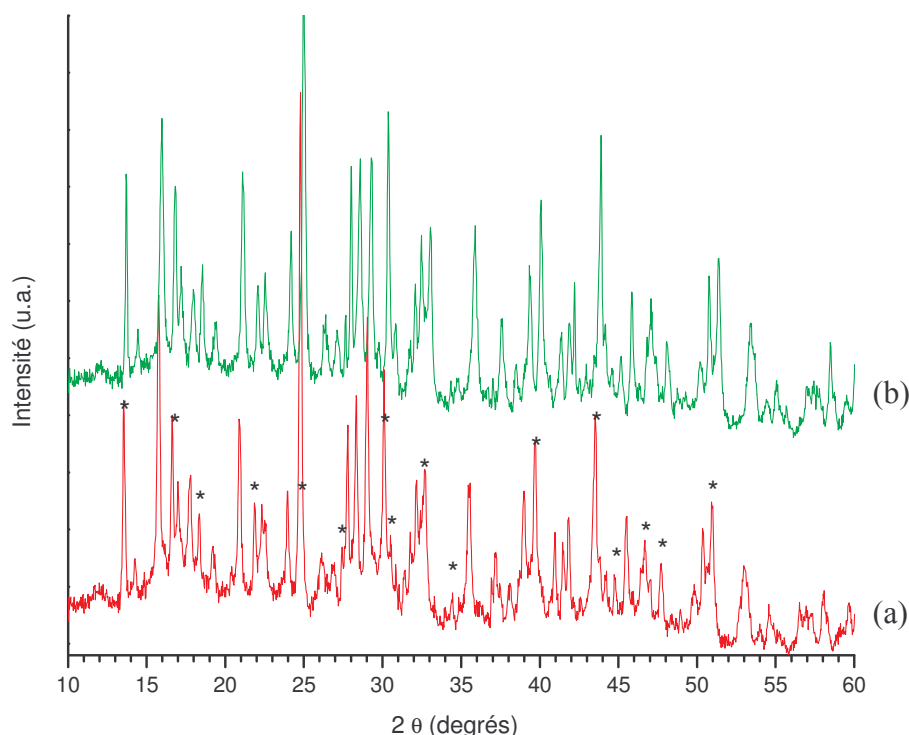


Figure 13 : Diagrammes de diffraction des rayons X (a) du mélange constitué d'oxalate de thorium et de  $H_3PO_4$  puis séché sous argon sec et (b) de l'oxalatophosphate de thorium. \* Pics de diffraction des rayons X pouvant aussi correspondre à une phase minoritaire de  $Th(C_2O_4)_2$  anhydre (fiche JCPDS n° 22-1478).

Etant donné que le rapport molaire P/Th de 3/2 est conservé au cours de la transformation de cet oxalate en PDT, un second composé, appauvri en groupements phosphate ou n'en contenant pas, est également présent dans le solide.

Un composé cristallisé possible, et dont les pics de diffraction des rayons X se superposent à ceux de l'oxalatophosphate, est l'oxalate de thorium anhydre (fiche JCPDS n°22-1478). Cependant, étant donné la faible intensité du pic localisé vers  $34,4^\circ$

(correspondant à la raie de diffraction la plus intense de l'oxalate de thorium anhydre), sa présence ne peut être établie avec certitude.

D'après l'analyse par diffraction des rayons X, l'oxalate de thorium hexahydraté a donc réagi avec l'acide phosphorique pour former, entre autres, un oxalatophosphate de thorium et probablement un oxalate de thorium anhydre. La présence d'oxalate de thorium anhydre doit être confirmée par des analyses complémentaires.

### A.II.2.2 Caractérisation du résidu d'évaporation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge du résidu d'évaporation révèle la présence de groupements oxalate et phosphate dans un solide cristallisé (Figure 14 (a)). Le groupement oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ) est caractérisé par un premier groupe de 5 bandes d'absorption localisées entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  tandis qu'un second ensemble de bandes d'absorption entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  caractérise les groupements phosphate (Tableau 10) [RUL91] [CHA64].

En outre, d'après le spectre d'absorption infrarouge du résidu d'évaporation, la présence de groupements hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  ou dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$  est très probable en raison de l'observation des bandes localisées à  $904\text{ cm}^{-1}$  et  $1208\text{ cm}^{-1}$  qui pourraient correspondre aux vibrations de déformation de la liaison P-O-H.

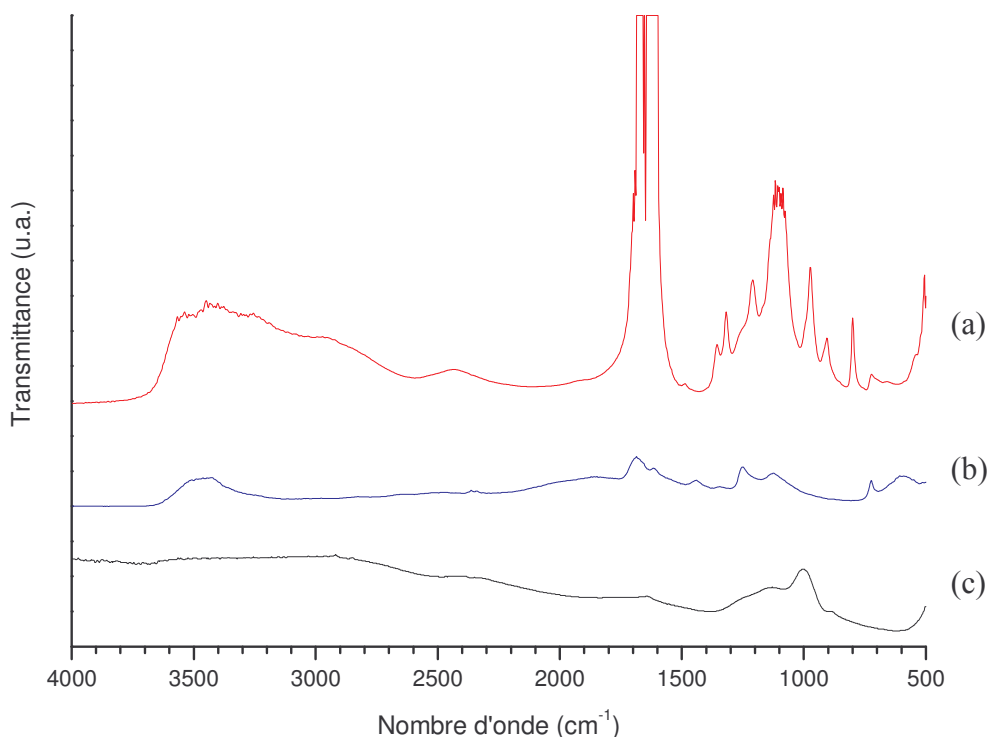


Figure 14 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du résidu d'évaporation, (b) de  $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$  et (c) de  $H_3PO_4$  dans KBr.

D'autres bandes pouvant correspondre à des produits de réaction entre l'oxalate et l'acide phosphorique ou à des résidus d'un réactif de départ sont observées sur le spectre d'absorption infrarouge. Ces composés pourraient être l'acide oxalique et l'acide phosphorique. En effet, le spectre d'absorption infrarouge du résidu d'évaporation a été comparé à celui de l'oxalate dihydraté  $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$  (2% dans une pastille de KBr) et à

celui de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Tableau 10). Afin d'acquérir le spectre d'absorption infrarouge de l'acide phosphorique, celui-ci a été ajouté à du KBr puis a été séché sous un flux d'argon sec pendant une semaine à température ambiante. Le résidu sec est ensuite mélangé, à hauteur de 2% en masse, à du KBr anhydre, puis pastillé.

De ces comparaisons, il en ressort que la bande d'absorption à  $722\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer la présence d'acide oxalique dihydraté. En ce qui concerne l'acide phosphorique, la large bande d'absorption observée entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  sur son spectre d'absorption infrarouge semble également présente sur celui du résidu d'évaporation (Figure 14). Donc, de l'acide phosphorique pourrait persister dans ce résidu sec.

Tableau 10 : Bandes d'absorption infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) du résidu d'évaporation de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{ H}_2\text{O}$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Attribution	Résidu	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{ H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\nu$ (O-H)	3000 - 3700	3000 - 3700	3000 - 3700
$\nu$ (P-O-H)	2000 - 3000	-	2000 - 3000
$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	1550 - 1880	1686	-
$\nu$ (H-O-H)	Masquée par 1700	1616	-
?	1440	1446	-
$\nu_{\text{s}}$ (C-O)	1318 et 1357	-	-
$\nu_{\text{s}}$ (C-O)	Masquée par 1208	1251	-
$\delta_{\text{s}}$ (P-O-H)	1208	-	1250
$\nu_{\text{s}}$ (C-O)	Masquée par 1208	1124	-
$\nu_{\text{as}}$ (P-O)	1050 et 1150	-	1000 et 1120
$\nu_{\text{s}}$ (P-O)	973	-	-
$\delta_{\text{as}}$ (P-O-H)	904	-	900
$\delta_{\text{as}}$ (O-C-O)	800	-	-
$\delta_{\text{as}}$ (O-C-O)	722	723	-
$\delta_{\text{as}}$ (P-O)	655	-	600

Par conséquent, l'oxalate de thorium en réagissant partiellement avec l'acide phosphorique conduirait, après séchage à température ambiante sous un flux d'argon sec, à la formation de plusieurs composés :

- l'oxalatophosphate de thorium (mis en évidence par DRX),
- l'oxalate de thorium anhydre (identifié par DRX),
- l'acide oxalique (pressenti par spectroscopie d'absorption infrarouge),
- l'acide phosphorique (pressenti par spectroscopie d'absorption infrarouge).

La présence d'acide phosphorique, probable d'après le spectre d'absorption infrarouge, indiquerait que cette réaction n'a pas consommé la totalité de l'acide phosphorique initial.

### A.II.3 Calcination du résidu d'évaporation.

Le résidu d'évaporation est calciné sous atmosphère contrôlée d'argon ou sous air à une température de 1200°C pendant 1 heure. La masse de l'échantillon est suivie en fonction de la température de même que la chaleur échangée par l'échantillon avec le milieu extérieur (DSC).

La différence observée entre les pertes de masse totales sous air et sous argon est liée à une déshydratation de l'échantillon lors de l'inertage initial du four par de l'argon sec. Ainsi, par comparaison avec la calcination sous argon, les premières variations de masse entre 20°C et 100°C sont principalement liées au départ de molécules d'eau.

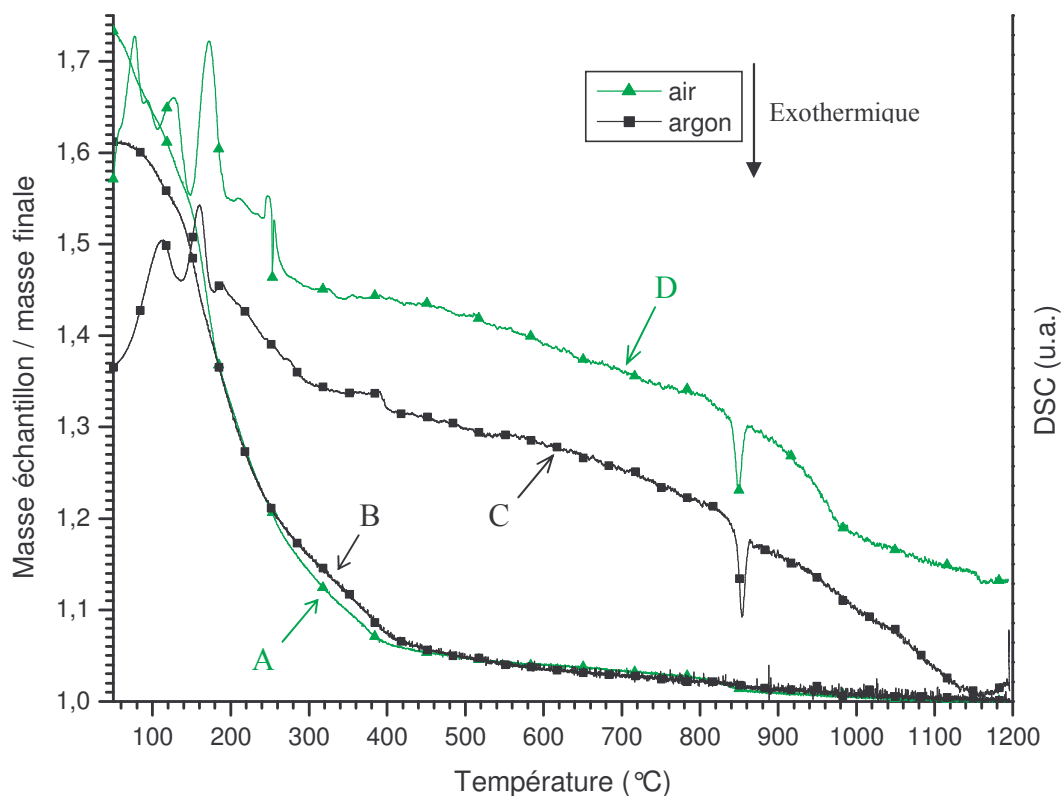


Figure 15 : Courbes d'ATG (A et B) et de DSC (C et D), obtenues sous air (▲) et sous argon (■), pour le résidu d'évaporation du mélange :  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Sur les deux courbes DSC, un pic exothermique à 830°C est accompagné d'une perte de masse faible. Ce pic exothermique peut être attribué à la cristallisation du PDT.

Pour les deux atmosphères considérées, la calcination à 1200°C conduit à la formation d'une phase pure de PDT d'après l'analyse par DRX. Lors de la calcination, les intermédiaires réactionnels sont amorphes et n'ont pas pu être caractérisés par diffraction des rayons X.

Une proposition de schéma représentant les différentes réactions mises en jeu et les composés impliqués lors de la synthèse du PDT à partir du mélange de l'oxalate de thorium hexahydraté avec l'acide phosphorique est représentée sur la Figure 16.

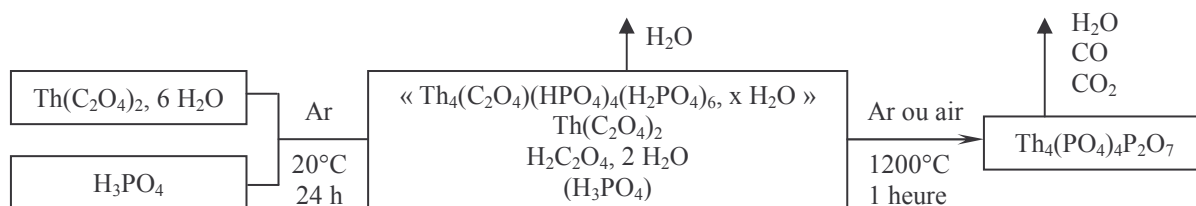


Figure 16 : Représentation de la conversion de l'oxalate de thorium en PDT.

### A.III Synthèse du PDT contenant de l'uranium ou du neptunium à partir d'un oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) (uranium ou neptunium).

Trois oxalates mixtes de thorium et d'actinides(IV) ont été préparés puis caractérisés avant d'être convertis en composés phosphatés :

- l'oxalate de thorium et d'uranium(IV) avec un rapport molaire U/Th = 1,
- l'oxalate de thorium et d'uranium(IV) avec un rapport molaire U/Th = 1/4,
- l'oxalate de thorium et de neptunium(IV) avec un rapport molaire Np/Th = 1/4.

Comme cela a été indiqué auparavant, le domaine de formation des solutions solides de PDTU est fonction de la voie de synthèse choisie, en considérant uniquement celles évoquées dans la littérature (en dehors des voies étudiées dans l'ensemble de ce travail). Par voie sèche, les solutions solides sont obtenues dans des rapports molaires U/Th compris entre 0/1 et 4/3 environ alors que par évaporation direct, celui-ci est compris entre 1/2 et 3 (partie I § A.II.2.1).

Deux oxalates de thorium et d'uranium(IV) de rapport molaire U/Th = 1/4 et 1 ont été préparés afin de vérifier si celui-ci était déterminant sur la nature du produit final obtenu par voie oxalate. A noter que le rapport molaire 1/4 a été choisi inférieur à 1/2 afin de pouvoir différencier clairement, par DRX, une solution solide de PDTU d'une phase PDT.

Une solution solide de PDTNp a été préparée dans le rapport molaire Np/Th = 1/4 afin de comparer son mécanisme de formation avec celui du PDTU (U/Th = 1/4). D'après les résultats reportés dans le cadre d'une synthèse par évaporation directe, un système monophasé est toujours obtenu lorsque le rapport molaire Np/Th est inférieur à l'unité (partie I § A.II.2.2).

#### A.III.1 Synthèse et caractérisation des oxalates de thorium et d'actinide(IV).

Les oxalates de thorium et d'actinide(IV) ont été préparés en utilisant un protocole de synthèse identique à celui de l'oxalate de thorium hexahydraté. Les conditions initiales communes aux trois synthèses d'oxalate de thorium et d'actinides(IV) sont :

- un milieu nitrique 2 M afin de précipiter quantitativement l'uranium(IV) [MAD99],
- une concentration initiale d'actinides (Th + U ou Th + Np) en milieu nitrique fixée à 0,2 M,



- un excès d'acide oxalique maintenu à 0,1 M durant toute la durée de la synthèse,
- un temps de réaction de 1 heure (Annexe 3 § B.II).

La solution de thorium et d'actinide(IV) est préparée à partir d'une solution mère de cet actinide(IV) en milieu nitrique, stabilisé à ce degré d'oxydation par du nitrate d'hydrazinium. La quantité d'ions hydrazinium est alors fonction de la quantité d'uranium ou de neptunium ajoutée (Tableau 11).

*N.B.* : Afin de préciser l'influence éventuelle de la présence de cet ion sur la structure de l'oxalate précipité et donc sur le mécanisme étudié, un second oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV) dans le rapport molaire U/Th égal à 1/4 a été préparé avec une concentration initiale d'ions hydrazinium fixée à 0,2 M (concentration d'hydrazinium équimolaire à celle des actinides, thorium compris).

En ce qui concerne le neptunium, en plus du nitrate d'hydrazinium, du nitrate d'hydroxylammonium est aussi présent en solution, ce composé ayant servi à préparer et à stabiliser la solution mère de nitrate de neptunium(IV) [GRE01].

Tableau 11 : Solutions nitriques d'actinides préparées pour la précipitation des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent.

Actinide(IV) coprecipité	uranium(IV)		neptunium(IV)	
Rapport An/Th	1/4	1/4	1	1/4
$C_{Th}$ (M)	0,16	0,16	0,1	0,16
$C_{An(IV)}$ (M)	0,04	0,04	0,1	0,04
$C_{NH}$ (M)	0,003	0,2	0,008	0,11
$C_{NHA}$ (M)	0	0	0	0,11
$C_{HNO_3}$ (M)	2	2	2	2
Couleur du précipité séché	brun	brun	brun	vert

$C_X$  désigne la concentration de X dans la solution initiale.

NH = nitrate d'hydrazinium.

NHA = nitrate d'hydroxylammonium.

Après filtration et lavage du précipité sur microfibre de verre (0,7  $\mu\text{m}$ ) (Annexe 4 § B.II), le précipité est séché à température ambiante pendant 24 heures.

### A.III.1.1 Analyse des filtrats.

Les facteurs de décontamination de chaque actinide ont été déterminés en analysant les filtrats (Tableau 12). Pour les quatre essais réalisés, la quantité de thorium et d'uranium résiduelle dans le filtrat est parfois inférieure aux limites de détection des techniques de spectroscopie d'absorption UV-visible directes ou indirectes utilisées. Le facteur de décontamination est alors minoré par la limite de détection de la technique utilisée (Tableau 12).

Tableau 12 : Facteurs de décontamination (FD) calculés après précipitation en milieu nitrique 2 M d'un oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) où l'actinide(IV) est l'uranium ou le neptunium.

Actinide	Th	Pa ****	U <sup>IV</sup>	Np
FD	> 2500	260 ± 20	> 120	470 ± 70
Technique de mesure	Arsénazo*	Spectro $\gamma$ **	Direct ***	Spectro $\gamma$ **

\* dosage par la méthode de l'arsénazo (III) (Annexe 4 § D.I.1).

\*\* dosage par spectrométrie  $\gamma$  (Annexe 4 § E).

\*\*\* dosage par spectroscopie d'absorption UV-visible directe à 648 nm pour l'uranium(IV).

\*\*\*\* initialement à l'équilibre séculaire avec le neptunium (Annexe 5).

Chacun des oxalates synthétisés a été caractérisé par DRX, ATG/DSC et spectroscopie d'absorption infrarouge.

### A.III.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.

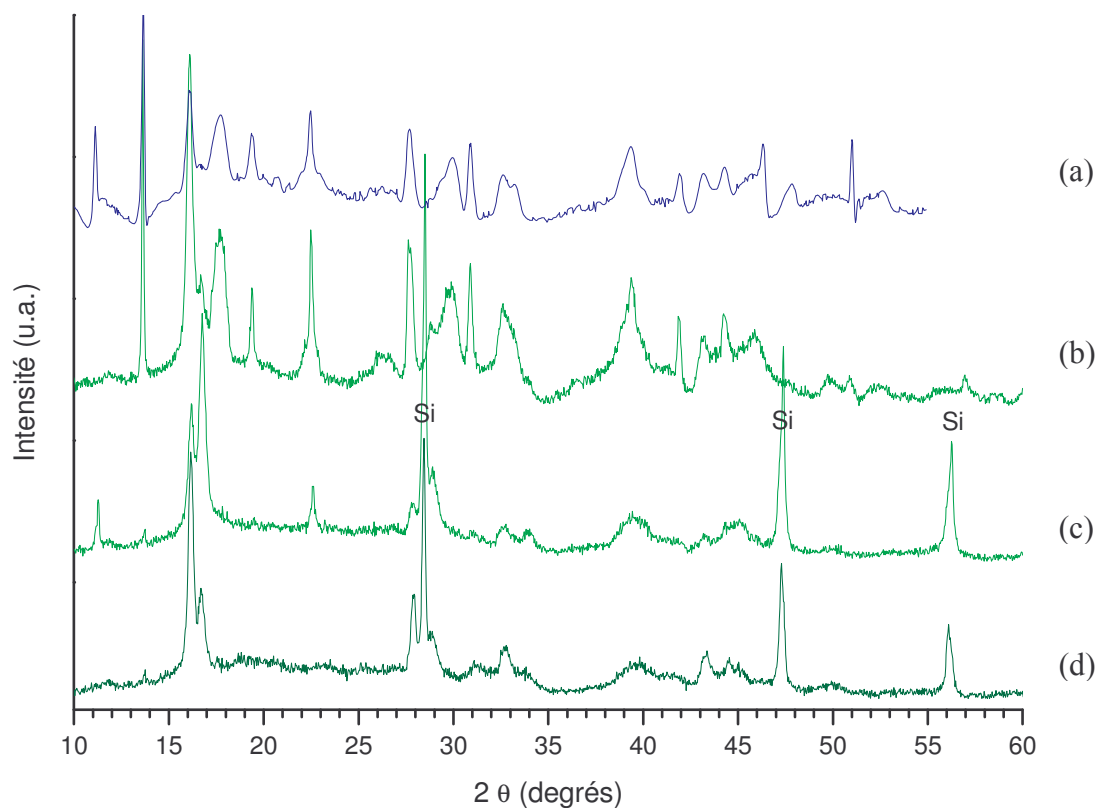


Figure 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent.

(a) oxalate de thorium et d'uranium(IV) précipité avec un rapport molaire U/Th = 1 et [NH] = 0,008 M.

(b) oxalate de thorium et d'uranium(IV) précipité avec un rapport molaire U/Th = 1/4 et [NH] = 0,2 M.

(c) oxalate de thorium et d'uranium(IV) précipité avec un rapport molaire U/Th = 1/4 et [NH] = 0,003 M.

(d) oxalate de thorium et de neptunium(IV) précipité avec un rapport molaire Np/Th = 1/4 et [NH] = [NHA] = 0,11 M.

Dans les conditions de synthèse décrites précédemment, les oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV) ont précipité selon l'une ou les deux structures suivantes :

- une structure identique à celle de l'oxalate de thorium hexahydraté,
- une structure identique à celle de l'oxalate de thorium dihydraté de système orthorhombique [JEN65].

La formation de l'une ou l'autre des deux structures semble fonction des conditions assez difficilement maîtrisables de séchage des précipités et de préparation des échantillons analysés par diffraction des rayons X. Ainsi, dans le cas de l'uranium, les deux structures sont obtenues simultanément quels que soient le rapport molaire U/Th initial et la concentration d'ions hydrazinium introduite. En ce qui concerne l'oxalate mixte de thorium et de neptunium(IV), sa structure (Figure 17 (d)) est isomorphe à celle de l'oxalate de thorium dihydraté [JEN65].

On note que la concentration initiale d'ion hydrazinium et le rapport molaire An/Th ne semblent pas avoir d'influence sur la structure obtenue.

### A.III.1.3 Caractérisation des oxalates par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Pour chaque composé synthétisé, toutes les bandes d'absorption caractéristiques du groupement oxalate entre  $470\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  sont présentes [HAN74] [SUB86]. Parfois, la vibration de valence  $\nu_3$  de l'ion nitrate à  $1384\text{ cm}^{-1}$  est aussi observée ce qui atteste de sa mauvaise élimination au cours de l'étape de lavage (Annexe 4 § B.II) (Figure 18).

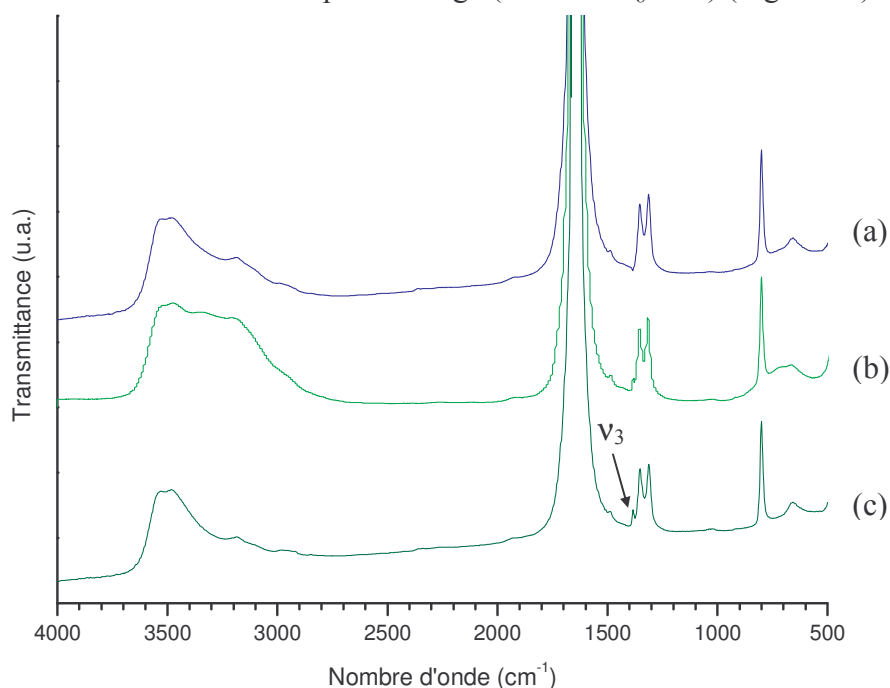


Figure 18 : Spectres d'absorption infrarouge des oxalates de thorium et d'actinide tétravalent synthétisés.

(a) oxalate de thorium et d'uranium(IV) précipité avec un rapport molaire U/Th = 1 et [NH] = 0,008 M.

(b) oxalate de thorium et d'uranium(IV) précipité avec un rapport molaire U/Th = 1/4 et [NH] = 0,2 M.

(c) oxalate de thorium et de neptunium(IV) précipité avec un rapport molaire Np/Th = 1/4 et [NH] = [NHA] = 0,11 M.

En ce qui concerne l'oxalate de thorium et de neptunium(IV) précipité ( $Np/Th = 1/4$ ), son spectre est similaire à celui de l'oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV) avec  $U/Th = 1/4$ . Les groupements sont donc identiques entre les deux oxalates comme cela était attendu.

Dans la région comprise entre  $3260\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$ , la bande d'absorption large correspond à la vibration de valence de la liaison O-H des molécules d'eau d'hydratation des oxalates. Cependant, la bande d'absorption caractéristique de la vibration de déformation de l'eau localisée entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  est masquée par la bande d'absorption de la vibration de valence de la liaison C - O du groupement oxalate. En conclusion, les spectres d'absorption infrarouge des précipités semblent en bon accord avec les formules structurales déduites des diagrammes de DRX.

### A.III.1.4 Répartition des actinides dans les oxalates synthésés.

Les oxalates précipités ont été calcinés sous argon à  $950^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Des oxydes mixtes d'actinides de structure « cfc » sont alors obtenus. Les paramètres de maille correspondant obéissent à la loi de Vegard (Figure 19).

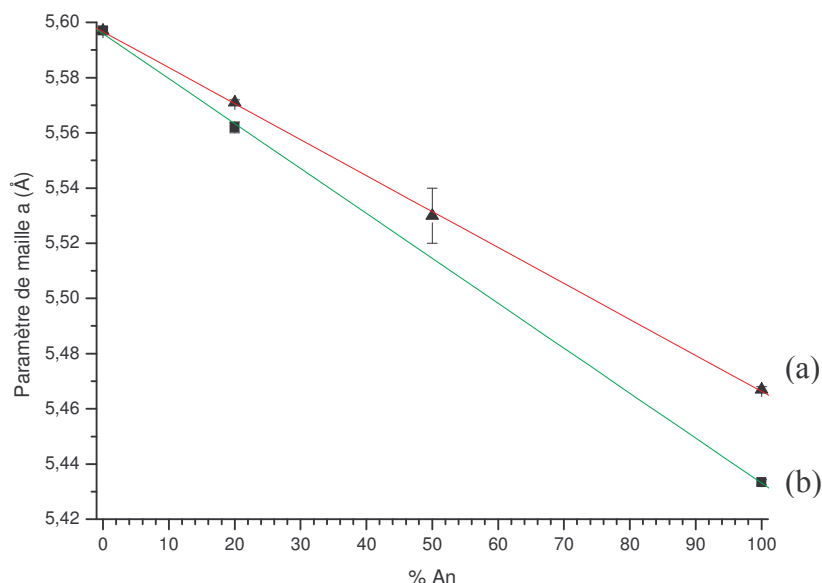


Figure 19 : Variation du paramètre de maille « a » des oxydes mixtes de thorium et d'actinide(IV) en fonction de la fraction molaire de l'actinide considéré (%An). (a) An = U ; (b) An = Np.

Par conséquent, la répartition des actinides dans les oxalates précipités est probablement très homogène, permettant l'obtention des solutions solides d'oxydes après une simple calcination à  $950^\circ\text{C}$ .

*Les oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV) préparés précipitent sous les deux formes cristallines : celle correspondant à l'oxalate d'actinide(IV) hexahydraté et celle correspondant à la forme dihydratée.*

*Quelle que soit la structure de l'oxalate préparé, la répartition des actinides paraît homogène dans le solide précipité.*

### A.III.2 Conversion de l'oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV) en un composé phosphaté.

Pour assurer la conversion de l'oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV), de l'acide phosphorique est ajouté aux oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV) préparés, dans le rapport molaire  $P/An = 3/2$  ( $An = Th + U$  ou  $Th + Np$ ). Après séchage à température ambiante sous un flux d'argon sec, le résidu obtenu est caractérisé puis calciné sous air ou sous argon.

#### A.III.2.1 Caractérisation du résidu d'évaporation.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des résidus d'évaporation paraissent identiques à celui du résidu d'évaporation préparé lors de la conversion de l'oxalate de thorium(IV) hexahydraté en PDT (Figure 13). Cette similitude est aussi observée par spectroscopie d'absorption infrarouge. Par conséquent, le résidu d'évaporation est donc composé :

- d'oxalatophosphate de thorium et probablement d'actinide(IV),
- d'oxalate de thorium et d'actinide(IV) anhydre,
- d'acide oxalique,
- d'acide phosphorique.

Ainsi, la structure de l'oxalate initial précipité ne modifie pas la nature ni la composition du résidu d'évaporation. Pour tous les solides considérés, après mélange avec l'acide phosphorique, le résidu d'évaporation présente une composition reproductible, quelle que soit la structure initiale de l'oxalate.

#### A.III.2.2 Calcination sous air du résidu d'évaporation.

Les produits de calcination des résidus dépendent de la nature de l'actinide coprecipité avec le thorium.

La calcination sous air à 1100°C pendant une heure du résidu d'évaporation d'un oxalate mixte de thorium et d'uranium(IV) avec de l'acide phosphorique conduit à la formation d'un système polyphasé de couleur jaune, attestant de la présence majoritaire du degré d'oxydation (VI) de l'uranium dans un composé phosphaté. Son identification a fait l'objet d'une caractérisation par diffraction des rayons X. Ainsi, l'uranium partiellement oxydé lors de la calcination, forme une phase de structure  $U_{1-x}Th_x(UO_2)(PO_4)_2$  [DAC96]. La présence probable de thorium dans ce composé est confirmée par un déplacement très faible des pics de  $0,06^\circ$  ( $2\theta$ ) par rapport aux pics de  $U(UO_2)(PO_4)_2$  [DAC96]. Compte tenu de la formation de  $U_{1-x}Th_x(UO_2)(PO_4)_2$  ( $P/An = 1$ ), des phases enrichies en phosphate peuvent être présentes dans le mélange obtenu. C'est le cas par exemple de la phase diphosphate  $\alpha-(Th,U)P_2O_7$  dont la présence a été confirmée par DRX ce qui est en bon accord avec la littérature [DAC96]. Une solution solide de PDTU minoritaire est tout de même formée au cours de cette étape. Le système polyphasé obtenu après calcination sous air est donc constitué d'au moins trois phases :

- $U_{1-x}Th_x(UO_2)(PO_4)_2$ ,
- $\alpha-(Th,U)P_2O_7$ ,
- PDTU.

Dans le cas du neptunium, la calcination pendant 1 heure du résidu d'évaporation, sous air et à 1100°C, conduit à la formation d'une solution solide de PDTNp. Cependant, on observe parfois l'apparition de faibles quantités de  $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{Np}_x\text{P}_2\text{O}_7$ . Celle-ci disparaît après calcination à 1200°C sous air pendant 1 heure ce qui atteste de son caractère d'intermédiaire réactionnel lors de la synthèse du PDT à haute température. A noter que lorsque le diphosphate de thorium et de neptunium est formé, afin de respecter la proportion phosphate sur actinide, une phase appauvrie en phosphate, telle que  $\text{ThO}_2$  ou  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , doit aussi être présente. La plupart des pics de diffraction des rayons X caractéristiques de cette phase sont masqués par ceux de la solution solide de PDTNp majoritaire, ce qui rend son identification délicate.

Ainsi, pour l'uranium(IV), la calcination du résidu d'évaporation sous air à 1100°C conduit à la formation d'un système polyphasé dont l'une des phases, minoritaire, correspond à une solution solide associée au PDT. Le système polyphasé est obtenu car l'uranium est partiellement oxydé au cours de la calcination par l'oxygène de l'air. De manière à éviter ce problème, des traitements thermiques ont été entrepris sous atmosphère inerte (argon).

En ce qui concerne le neptunium, une calcination à 1200°C conduit à la formation d'une solution solide de PDTNp dans le rapport molaire  $\text{Np}/\text{Th} = 1/4$ . Cette stabilisation du degré d'oxydation (IV) est probablement liée aux propriétés d'oxydoréduction du neptunium en phase solide et en particulier à une aptitude moins prononcée à l'oxydation que l'uranium, déjà établie pour d'autres solides [WEI76].

### A.III.2.3 Calcination sous argon du résidu d'évaporation.

Tous les résidus d'évaporation ont aussi été calcinés sous argon. La transformation en un composé phosphaté a été suivie par différentes techniques (DSC, ATG, DRX, spectroscopie d'absorption UV-visible équipée d'une sphère d'intégration) afin de cerner les différentes étapes d'incorporation des actinides uranium(IV) et neptunium(IV) dans le PDT.

L'eau contenue dans le résidu d'évaporation semble être éliminée en premier ce qui se traduit par un pic endothermique observé à basse température sur la courbe DSC (Figure 20). Ce phénomène se poursuit jusqu'à environ 200°C.

Lorsque le rapport molaire  $\text{An}/\text{Th}$  est de 1/4, les courbes de DSC (Figure 20) et d'ATG (Figure 21) sont similaires quel que soit l'actinide (U ou Np) considéré ; les pertes de masse et les réactions se produisant à des températures voisines. En revanche, de faibles différences au niveau des chaleurs de réaction sont observées entre 180°C et 300°C par rapport à la courbe DSC enregistrée lors de la conversion de l'oxalate de thorium en un composé phosphaté. Cette différence est probablement liée à la présence d'uranium ou de neptunium, avec formation de phases spécifiques de ces éléments lors de la calcination. L'identification de ces phases par diffraction des rayons X n'a toutefois pas pu être réalisée, la poudre étant amorphe à 300°C.

De plus, si le pic exothermique observé avant 850°C sur la courbe DSC de l'oxalate de thorium(IV) hexahydraté avec l'acide phosphorique est également visible en présence de neptunium, la perte de masse associée n'est pas aussi nette. Dans le cas de l'uranium, ce pic n'est pas observé.

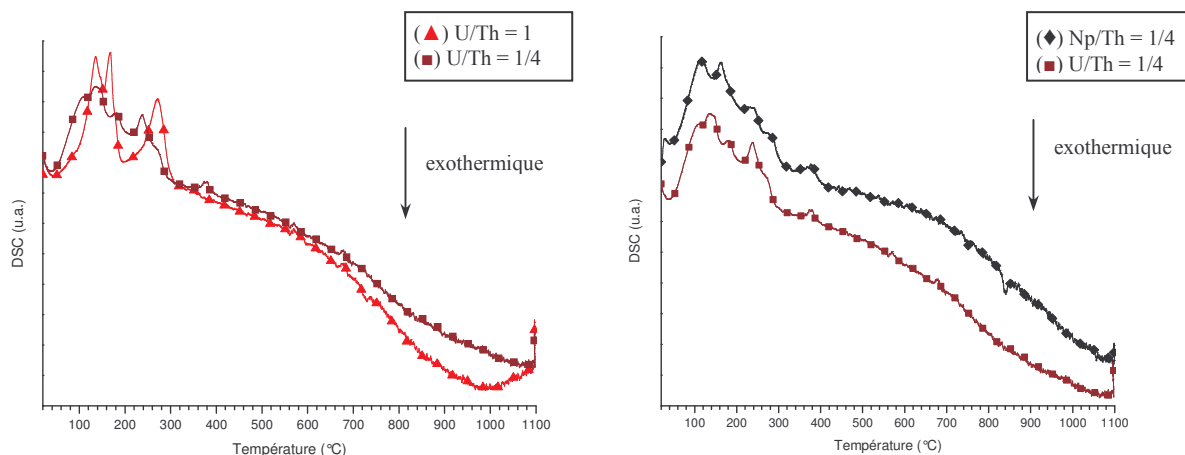


Figure 20 : Courbes DSC enregistrées lors de la conversion sous argon d'oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) en solution solide de PDTAn (An = U ou Np).

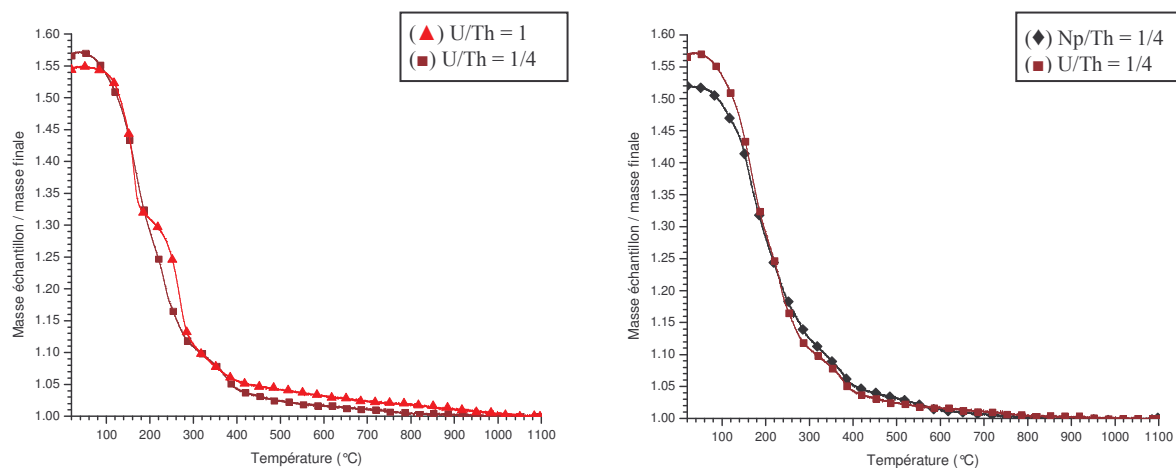


Figure 21 : Courbes ATG enregistrées lors de la conversion sous argon d'oxalate mixte de thorium et d'actinide(IV) en solution solide de PDTAn (An = U ou Np).

D'après le diagramme de diffraction des rayons X, un système polyphasé est formé à 1100°C. Il est constitué d'une phase PDTAn et d'une phase minoritaire  $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{An}_y\text{P}_2\text{O}_7$  (où la valeur de  $y$  est trop faible pour être déterminée à partir du diagramme de DRX). Cependant, cette dernière disparaît totalement à 1200°C confirmant que cette phase minoritaire constitue un intermédiaire réactionnel lors de la formation de la solution solide de PDTAn. Pour un rapport molaire U/Th égal à l'unité, la calcination à 1200°C sous argon du résidu d'évaporation conduit à la formation d'une solution solide de PDTU.

Ainsi, à partir de 1100°C, une solution solide de PDTAn monophasée peut être obtenue. Dans le cas contraire, une calcination sous argon jusqu'à 1200°C permet d'éviter la formation d'une phase secondaire de diphosphate de thorium quel que soit le rapport molaire An/Th considéré.

Pour résumer cette étape de synthèse, après une calcination à 1200°C sous argon, les résidus d'évaporation sont transformés en solutions solides de PDTAn sans apparition de

phase secondaire. Pour l'uranium(IV), la formation exclusive de ces solutions solides, dans la gamme d'incorporation théorique de cet actinide, est indépendante du rapport molaire U/Th, contrairement aux autres voies classiquement utilisées. Cela est aussi vraisemblablement le cas pour ce qui concerne le neptunium.

#### A.III.2.4 Caractérisation des solutions solides formées.

En considérant le rapport molaire An/Th initial, les paramètres de maille des solutions solides de PDTAn préparées sous différentes atmosphères sont conformes à ceux attendus d'après la littérature. Ainsi, pour chaque rapport An/Th étudié (An = U ou Np), les solutions solides de PDTAn ont été préparées.

Tableau 13 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTAn (An = U ou Np) obtenues après calcination sous air ou sous argon.

An(IV)	An/Th	Atmosphère	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
U	1/4	Argon	12,822(7)	10,416(6)	7,050(5)	941(3)
U	1	Argon	12,771(3)	10,374(2)	7,018(2)	929,8(7)
Np	1/4	Argon	12,812(5)	10,389(4)	7,035(3)	936(1)
		Air	12,803(4)	10,380(4)	7,030(3)	934(1)

*La conversion d'un oxalate mixte de thorium et d'actinides(IV) (An = U ou Np) en une solution solide de PDTAn a été démontrée au cours de cette étude. Cette conversion implique différentes étapes dont :*

*i) la formation d'un oxalatophosphate de thorium et d'actinide par réaction à température ambiante de l'oxalate de thorium et d'actinide avec l'acide phosphorique ;*

*ii) la formation d'un système polyphasé constitué de phases propres à chaque actinide et entraînant probablement la formation à haute température de  $\alpha$ -Th<sub>1-y</sub>An<sub>y</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en tant qu'intermédiaire réactionnel.*

*De plus, sur le domaine de composition étudié, la structure initiale de l'oxalate ne semble pas avoir d'influence sur la nature du produit final. Un schéma représentant les différentes étapes de transformation établies (ou supposées) est reporté dans la partie III A.*

#### A.IV Incorporation du plutonium dans la structure du PDT.

L'étude de la faisabilité d'une conversion d'un oxalate mixte de thorium et de plutonium a été entreprise en deux temps, à partir d'une solution nitrique contenant seulement du plutonium.

Dans un premier temps, un oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV) a été préparé afin de vérifier si le degré d'oxydation (IV) du plutonium était conservé lors de la conversion de l'oxalate en un composé phosphaté. Dans un second temps, une étude similaire à partir d'un oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) a été entreprise en tentant de mettre en évidence les diverses réactions mises en jeu et en présumant une oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) avant la formation de la phase PDT.



## A.IV.1 Conversion du nitrate de plutonium(IV) en PDTPu.

### A.IV.1.1 Conditions initiales.

Un oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV) préparé pour un rapport molaire initial Pu/Th égal à 1/4, a été précipité selon le même protocole expérimental que pour l'oxalate de thorium hexahydraté.

La synthèse est réalisée à acidité (milieu nitrique) et à excès oxalique constants :

- $C_{\text{HNO}_3} = 2 \text{ M}$ ,
- excès en concentration d'acide oxalique : 0,1 M.

### A.IV.1.2 Analyse du filtrat.

La concentration de plutonium dans le filtrat a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible indirecte : arsénazo III (Annexe 4 § D.I.1). Par contre, la concentration de thorium dans le filtrat est trop faible pour être mesurée par cette méthode ou par toutes autres méthodes de spectroscopie d'absorption UV-visible. Le facteur de décontamination du thorium est donc minoré par la limite de détection de cette méthode tandis que celui du plutonium a pu être calculé (Tableau 14).

Tableau 14 : Facteurs de décontamination (FD) obtenus pour le thorium et le plutonium après précipitation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV).

Actinide	Pu	Th
FD	$900 \pm 100$	$> 2500$

Les facteurs de décontamination (Tableau 14) obtenus confirment que la précipitation d'un oxalate d'actinide(IV) est quantitative dans ces conditions de synthèse.

### A.IV.1.3 Caractérisation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV).

D'après le diagramme de diffraction des rayons X, la structure de l'oxalate mixte d'actinides(IV) préparé est identique à celle d'un oxalate d'actinide(IV) hexahydraté. En considérant un système triclinique, les paramètres de maille de cet oxalate sont :

$$a = 6,447(9)\text{Å} ; b = 6,441(2)\text{Å} ; c = 7,883(8)\text{Å} ; \alpha = 90,0(1)^\circ ; \beta = 92,1(2)^\circ ; \gamma = 90,0(1)^\circ \\ \text{soit } V = 327(1)\text{Å}^3$$

Ces paramètres étant compris entre ceux de l'oxalate de thorium hexahydraté et ceux de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté (partie II § A.II.1.1), la présence du plutonium dans le composé préparé est donc confirmée. En appliquant la loi de Vegard, la fraction de plutonium dans l'oxalate précipité est estimée approximativement à 20% par rapport à la quantité totale d'actinides, ce qui est en bon accord avec le rapport molaire Pu/Th initial. De plus, la calcination sous air à 950°C, pendant 1 heure, de cet oxalate aboutit à la formation d'une solution solide (Th,Pu)O<sub>2</sub> dont les paramètres de maille correspondent bien à ceux attendus, en considérant un rapport molaire Pu/Th = 1/4. Par conséquent, une solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) est précipitée. Elle correspond à la formule :



La conservation du degré d'oxydation (IV) du plutonium lors de la précipitation est confirmée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le spectre d'absorption de la solution solide précipitée est comparable à celui de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté (Figure 22) préparé dans des conditions similaires à celle de l'oxalate mixte.

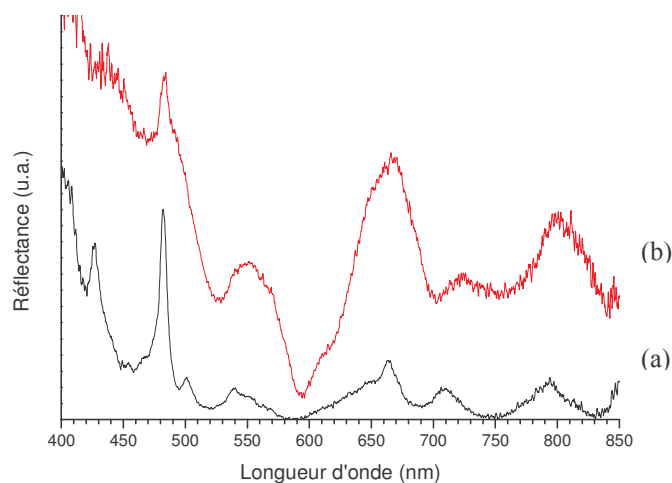


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) (a) et de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté (b).

En effet, ces deux spectres UV-visible présentent de grandes similitudes notamment en ce qui concerne la position des bandes localisées à 482 nm, 662 nm et 794 nm caractéristiques du plutonium(IV). Les petites différences observées entre les deux spectres pourraient être liées à une modification dans le temps de la structure de l'oxalate de plutonium(IV) qui devient amorphe sous l'effet du rayonnement alpha (forme métamicté).

#### A.IV.1.4 Transformation de la solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) en une solution solide de PDTPu.

Une solution d'acide phosphorique 0,7 M est mélangée à la solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) hexahydraté en respectant un rapport molaire initial P/An de 3/2 (An = Th + Pu). Ce mélange est séché sous argon à température ambiante pendant 24 heures. Le résidu d'évaporation est ensuite calciné à haute température sous argon (1200°C pendant 1 heure). Le diagramme de diffraction des rayons X du produit de calcination correspond à celui d'une solution solide de PDTPu. De plus, l'affinement des paramètres de maille ( $a = 12,801(5)\text{\AA}$  ;  $b = 10,390(5)\text{\AA}$  ;  $c = 7,029(6)\text{\AA}$  soit  $V = 935(1)\text{\AA}^3$ ) conduit à une composition voisine de  $\text{Th}_{3,2}\text{Pu}_{0,8}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ce qui est en très bon accord avec celle attendue. Par conséquent, le degré d'oxydation (IV) du plutonium est conservé lors de la conversion de la solution solide d'oxalate de thorium et de plutonium(IV) hexahydraté en une solution solide de PDTPu à haute température, permettant ainsi une incorporation complète de cet actinide dans la phase finale recherchée.

*A ce stade de l'étude, la conversion d'une solution solide d'oxalate de thorium et d'actinides(IV) en une solution solide de PDTPu, après des étapes intermédiaires de mélange avec de l'acide phosphorique, de séchage puis de calcination à 1200°C sous argon, a été démontrée pour l'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(IV).*

## A.IV.2 Conversion du nitrate de plutonium(III) en PDTPu.

### A.IV.2.1 Conditions initiales.

Comme pour l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV), l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) est préparé en considérant un rapport molaire initial Pu/Th égal à 1/4 (partie II § A.IV.1.1). Le plutonium initialement présent en milieu nitrique au degré d'oxydation (IV) est réduit au degré d'oxydation (III) à 70°C en présence d'hydrazine. Son maintien au degré d'oxydation (III) est assuré par un excès d'ions hydrazinium par rapport à la quantité de plutonium dans la solution.

La précipitation est réalisée en milieu acide ( $\text{HNO}_3$  1 M), en présence d'un excès d'acide oxalique (0,1 M) et d'une quantité d'ions hydrazinium proche de celle des actinides. Les différentes étapes de la précipitation sont réalisées en 1 heure à température ambiante (Annexe 4 § B.II).

### A.IV.2.2 Analyse du filtrat.

La concentration du thorium dans le filtrat a été déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible (Annexe 4 § D.I.1). En revanche, la quantité de plutonium présent est déterminée par spectrométrie  $\gamma$  car sa concentration dans le mélange est trop faible. Les facteurs de décontamination déduits de ces mesures sont tous supérieurs à 1000 (Tableau 15) ce qui montre que les quantités d'actinides restant en solution après précipitation sont extrêmement faibles.

Tableau 15 : Facteurs de décontamination (FD) du thorium, du plutonium et de l'américium après précipitation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III).

Actinide	Th	Pu	Am*
FD	1600 ± 300	2300 ± 1300	2800 ± 900

\* Américium présent initialement dans la solution mère de plutonium (Annexe 5 § B.I). La quantité d'américium est mesurée avant et après précipitation par spectrométrie  $\gamma$ .

L'américium est copécipité avec le thorium et le plutonium. Toutefois, la quantité initiale d'américium est trop faible pour affirmer qu'il copécipite dans la même phase que le thorium et le plutonium, même si cela est fortement probable.

### A.IV.2.3 Degré d'oxydation du plutonium dans l'oxalate précipité.

Sur le spectre d'absorption UV-visible de l'oxalate précipité, les bandes localisées à 577 nm et à 614 nm sont caractéristiques de la présence de plutonium trivalent (Figure 23). En revanche, l'analyse des spectres de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV), révèle la présence d'une bande localisée à 482 nm caractéristique du plutonium tétravalent.

Cette observation ne remet pas en cause la conservation de l'état d'oxydation (III) du plutonium lors de la copécipitation. Avant caractérisation, une partie du plutonium(III) a été oxydée au degré d'oxydation (IV) probablement sous l'action de la forte activité spécifique en

émetteurs alpha ou tout simplement par l'oxygène de l'air. Ce point a été confirmé par ailleurs au laboratoire d'accueil [GRA01].

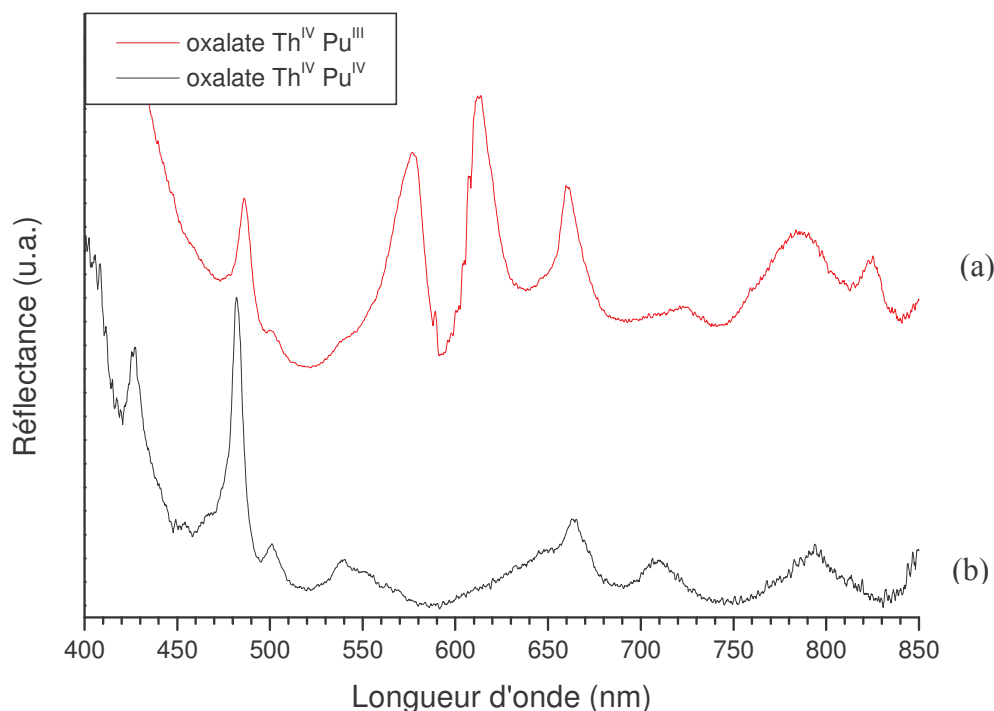


Figure 23 : Spectres d'absorption UV-visible (a) de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et (b) de l'oxalate de thorium et de plutonium(IV).

## A.IV.2.4 Caractérisation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III).

### A.IV.2.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.

La structure de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) précipité n'est pas répertoriée dans la base de données JCPDS. Elle diffère des structures observées pour les oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV) préparés au cours de cette étude. Néanmoins, son diagramme de diffraction des rayons X (Figure 24 (a)) n'est pas inconnu [GRA03] puisque sa structure complète est actuellement en cours de détermination [CHA03].

La calcination à 950°C, sous air, de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) préparé conduit à la formation d'une solution solide  $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$  dont les paramètres de maille correspondent à un rapport molaire Pu/Th de 1/4. La formation de cette solution solide à 950°C est le reflet d'une bonne homogénéité dans la répartition des actinides dans l'oxalate initial.

Une calcination sous argon à 950°C de l'oxalate synthétisé conduit aussi à la formation de la même solution solide (Figure 24 (b)). Par conséquent, l'oxydation du plutonium(III), même sous atmosphère inerte, peut être réalisée à condition d'obtenir finalement une phase thermodynamiquement plus stable que toute autre phase susceptible de se former avec du plutonium(III). Il est possible qu'il en soit ainsi dans le cas de la formation d'une phase PDT en considérant initialement du plutonium(III).

Tableau 16 : Paramètres de maille des oxydes  $\text{Th}_{0,8}\text{Pu}_{0,4}\text{O}_2$  préparés par calcination à  $950^\circ\text{C}$  sous air ou sous argon de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) ( $\text{Pu}/\text{Th} = 1/4$ ).

Atmosphère de calcination	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Air	5,563 (1)	172,2 (1)
Argon	5,564 (2)	172,3 (2)

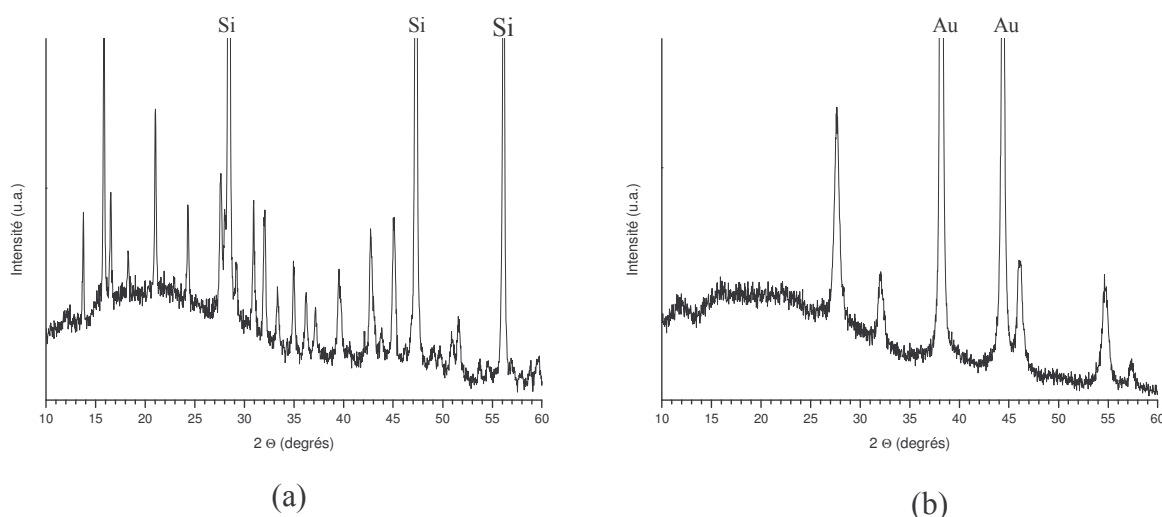


Figure 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et (b) de la solution solide d'oxyde de thorium et de plutonium(IV) après calcination sous argon.

#### A.IV.2.4.2 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

La caractérisation de l'oxalate précipité par spectroscopie d'absorption infrarouge apporte peu d'information. Les groupements hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) de l'eau et les groupements oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) sont parfaitement identifiables. L'ion nitrate, correspondant à l'acide nitrique résiduel adsorbé, est aussi caractérisé par la présence d'une bande localisée vers  $1384\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration de valence de la liaison N-O.

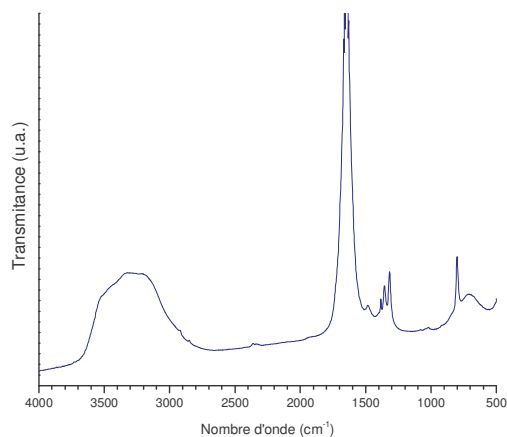


Figure 25 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III).

*Un oxalate de thorium et de plutonium(III), avec un rapport molaire Pu/Th = 1/4, a été préparé. De même que pour les structures d'oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV), la répartition des actinides paraît homogène dans le solide précipité.*

#### A.IV.2.5 Transformation de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) en une solution solide de PDTPu.

A l'oxalate de thorium et de plutonium(III) est ajouté de l'acide phosphorique 0,7 M dans le rapport molaire P/An de 3/2 (An = Th + Pu). L'ensemble est ensuite séché sous un flux d'argon à température ambiante.

##### A.IV.2.5.1 Caractérisation du résidu d'évaporation par diffraction des rayons X.

Après séchage sous argon, le solide obtenu est très mal cristallisé et les rares raies de diffraction des rayons X observées correspondent encore à l'oxalate synthétisé (Figure 26). En mélangeant cette fois l'oxalate avec du dihydrogénophosphate d'ammonium, ces raies, caractéristiques de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III), sont toujours observées mais atténuées par l'ajout de l'agent phosphatant. Cependant, l'atténuation en utilisant le dihydrogénophosphate d'ammonium n'est pas aussi forte qu'en utilisant initialement l'acide phosphorique bien que la dilution soit du même ordre de grandeur. Par conséquent, lors du mélange avec l'acide phosphorique, l'oxalate de thorium et de plutonium(III) réagit partiellement : les produits formés n'ont pas pu être caractérisés par diffraction des rayons X en raison de leur état amorphe.

La réaction entre l'acide phosphorique et l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) synthétisé semble confirmée d'après l'analyse du spectre d'absorption UV-visible du résidu d'évaporation qui diffère totalement de celui de l'oxalate initial (Figure 27). La différence est telle que le degré d'oxydation du plutonium dans le résidu d'évaporation est difficilement identifiable.

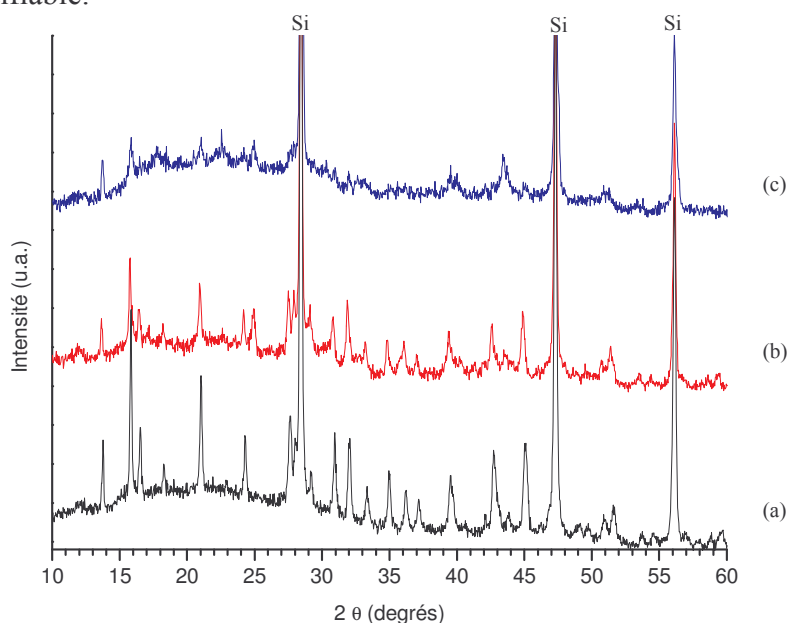


Figure 26 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) avant (a) puis après mélange avec l'agent phosphatant :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (b) ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (c).

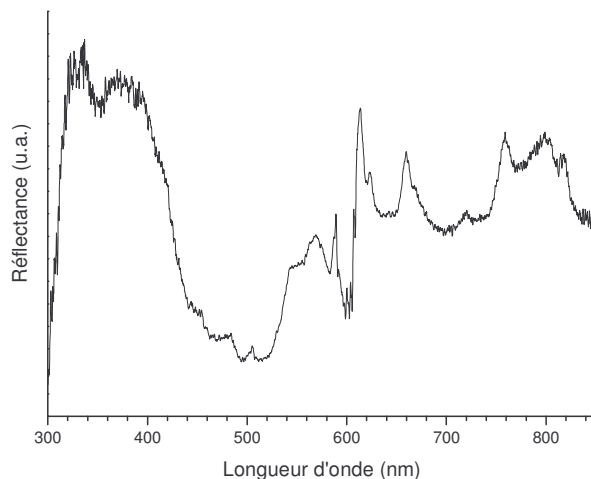


Figure 27 : Spectre d'absorption UV-visible du résidu d'évaporation du mélange constitué de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et de  $H_3PO_4$ .

Les résidus d'évaporation (mélange avec  $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$ ) ont été calcinés à  $1100^\circ C$  soit sous atmosphère contrôlée (argon), soit sous air (conditions statiques).

#### A.IV.2.5.2 Caractérisation du résidu d'évaporation après calcination.

##### - Caractérisation par ATG et DSC.

Lors de la calcination sous air et sous argon, une perte de masse est observée jusqu'à respectivement  $800^\circ C$  et  $600^\circ C$  (Figure 28 (1)). Sous air, avant  $145^\circ C$  environ, une première perte de masse accompagnée d'un pic endothermique correspond au départ de l'eau résiduelle contenue dans le résidu d'évaporation. D'après la perte de masse déterminée et la courbe DSC (Figure 28 (2)), la quantité initiale d'eau dans le composé calciné sous air paraît plus grande que dans le résidu d'évaporation calciné sous argon. En fait, une partie de cette eau a été partiellement évaporée lors de l'inertage préalable du four sous argon. Cela explique par ailleurs la différence observée au niveau de la perte de masse totale.

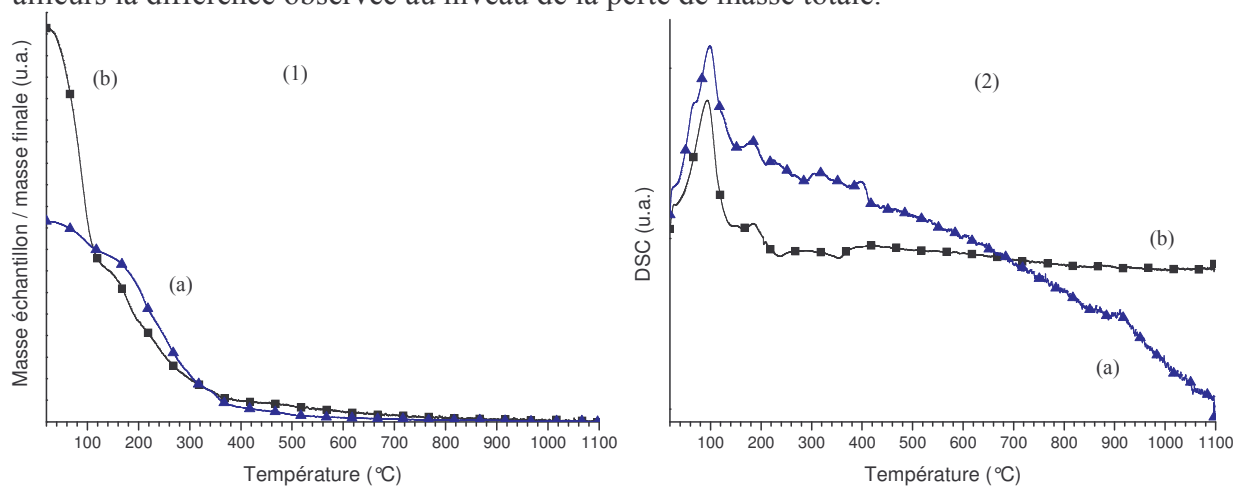


Figure 28 : Courbes ATG (1) et DSC (2) enregistrées lors de la conversion de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) en un composé phosphaté par calcination sous argon (a) et sous air (b).

Les composés intermédiaires n'ont pas pu être identifiés par diffraction des rayons X en raison de leur caractère amorphe. L'interprétation de ces thermogrammes n'a donc pu être poussée plus en avant.

### - Caractérisation par diffraction des rayons X.

Après calcination sous air, d'après le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 29), les produits formés sont i) une solution solide de PDTPu pour laquelle le plutonium représente 11% des actinides, ii) un oxyde mixte de thorium et de plutonium  $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$  minoritaire. D'après les paramètres de maille calculés, le rapport molaire Pu/Th dans cet oxyde est égal à 1/4.

La formation de l'oxyde ne semble pas liée à un défaut de phosphate dans le mélange initial car sous argon, sa formation n'est pas observée. L'oxyde constitue donc probablement un intermédiaire réactionnel amené à disparaître lorsque l'on augmente la température ou la durée de calcination.

Sur le plan du bilan en phosphate, une troisième phase non observée, car en trop faible quantité, devrait être présente. La présence de cette troisième phase est également soupçonnée d'après le bilan en plutonium. Le composé non observé est probablement constitué de plutonium et de phosphate avec un rapport molaire P/Th supérieur à 3/2 (rapport molaire initial) afin de respecter le rapport molaire initial. Cette troisième phase pourrait être le diphosphate  $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{Pu}_y\text{P}_2\text{O}_7$  (où la valeur de y est trop faible pour être déterminée à partir du diagramme de DRX) puisque l'un de ces deux pics principaux, localisé à  $17,9^\circ$  est observé sur le diagramme tandis que le second à  $20,7^\circ$  paraît être masqué par l'un des pics caractéristiques de la phase PDT.

Par conséquent, le plutonium n'est pas totalement incorporé dans la structure du PDT après calcination sous air à  $1100^\circ\text{C}$  : une partie du plutonium est présent sous forme d'un oxyde mixte  $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$  et de diphosphate  $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{Pu}_y\text{P}_2\text{O}_7$ .

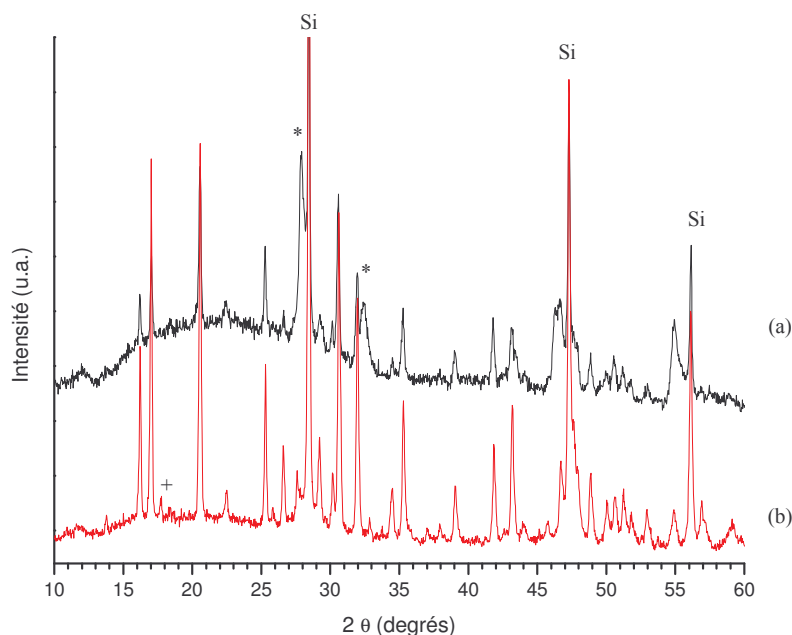


Figure 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination, sous air à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a) et de l'oxalate de thorium et de plutonium(IV) avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (b). Raies caractéristiques de  $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$  (\*) et raie caractéristique de  $\alpha\text{-PuP}_2\text{O}_7$  (+).



La calcination de ce mélange sous argon à 1100°C conduit à un solide de couleur bleutée constitué de produits très mal cristallisés. Toutefois, la présence de deux produits de calcination a pu être confirmée :

- une solution solide de PDTPu dans le rapport molaire Pu/Th légèrement inférieur à 1/4 (environ Pu/Th = 14/86),
- une phase PuPO<sub>4</sub> (structure monazite).

Une part significative du plutonium est donc incorporée dans le PDT. Le rapport molaire Pu/Th, calculé après estimation des paramètres de maille, soit  $a = 12,80(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,39(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,04(1) \text{ \AA}$  et  $V = 936(5) \text{ \AA}^3$ , conduit à Th<sub>3,4</sub>Pu<sub>0,6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

La quantité de plutonium non incorporée dans cette phase est présente sous la forme de PuPO<sub>4</sub>. Le phosphate de plutonium PuPO<sub>4</sub> est stable à haute température et donc une augmentation de la température ne permettrait pas d'améliorer le taux d'incorporation de plutonium dans le PDT (sauf à procéder à des vibrobroyages – calcinations intermédiaires).

*La calcination sous air du mélange d'oxalate de thorium et de plutonium et d'acide phosphorique conduit à la formation majoritaire de PDTPu et d'une phase oxyde. Le plutonium est alors totalement oxydé au degré d'oxydation (IV).*

*Sous argon, une phase majoritaire de PDTPu est également formée. Elle s'accompagne d'une phase PuPO<sub>4</sub> : le plutonium n'est donc que partiellement oxydé au degré d'oxydation (IV) et une quantité minoritaire mais significative du plutonium demeure au degré d'oxydation (III). La calcination sous argon est toutefois préférable car la phase PuPO<sub>4</sub> (monazite) formée devrait être aussi performante en terme de résistance à la lixiviation que la solution solide de PDTPu présente simultanément.*

## **A.V Synthèse d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np et Pu).**

Les étapes principales de cette synthèse sont la préparation d'un oxalate mixte de thorium et d'actinides (U(IV), Np(IV) et Pu(III)) puis sa conversion en un composé de structure PDT incorporant les trois actinides.

### **A.V.1 Synthèse de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III).**

La synthèse de l'oxalate est réalisée dans les conditions suivantes :

- les proportions molaires en actinides U/Np/Pu/Th sont fixées à 2/1/1/6 afin que les trois actinides ciblés puissent être ultérieurement incorporés quantitativement dans la structure du PDT sans limitation d'ordre structural (partie I § A.II.2),
- l'uranium, le neptunium et le plutonium sont stabilisés respectivement au degré d'oxydation (IV), (IV) et (III) dans la solution nitrique initiale,
- la quantité d'hydrazine ajoutée est du même ordre de grandeur que la quantité totale d'actinides introduite,
- tout au long de la précipitation, un excès d'acide oxalique est maintenu dans le milieu,

- la précipitation du composé mixte (et donc du plutonium) est entreprise dans  $\text{HNO}_3$  1 M.

L'oxalate précipité a été caractérisé par diffraction des rayons X et le degré d'oxydation des actinides a été suivi par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. Un bilan analytique a été réalisé, notamment en dosant les actinides dans le filtrat.

### A.V.1.1 Analyse du filtrat.

La solution initiale d'actinides a été préparée à partir de solutions nitriques contenant chacune l'un des actinides considérés réduit à son plus bas degré d'oxydation. En ce qui concerne l'uranium et le neptunium, de faibles quantités d'uranium(VI) et de neptunium(V) sont néanmoins présentes d'après les spectres d'absorption UV-visible enregistrés.

Dans ces conditions, l'oxalate d'uranium(VI) et celui de neptunium(V) sont relativement solubles et, compte tenu des concentrations initiales, l'uranium(VI) et le neptunium(V) ne sont pas piégés dans le solide.

La présence d'uranium(VI) pouvant être considérée comme un artefact dans cet essai, le facteur de décontamination de l'uranium reporté pour l'uranium(IV) a été évalué à partir de la limite de détection de l'uranium(IV) par spectroscopie d'absorption UV-visible à 648 nm (car non détecté dans le filtrat). Les autres facteurs de décontamination relatifs aux autres actinides ont été déterminés par spectrométrie  $\gamma$  (Tableau 17).

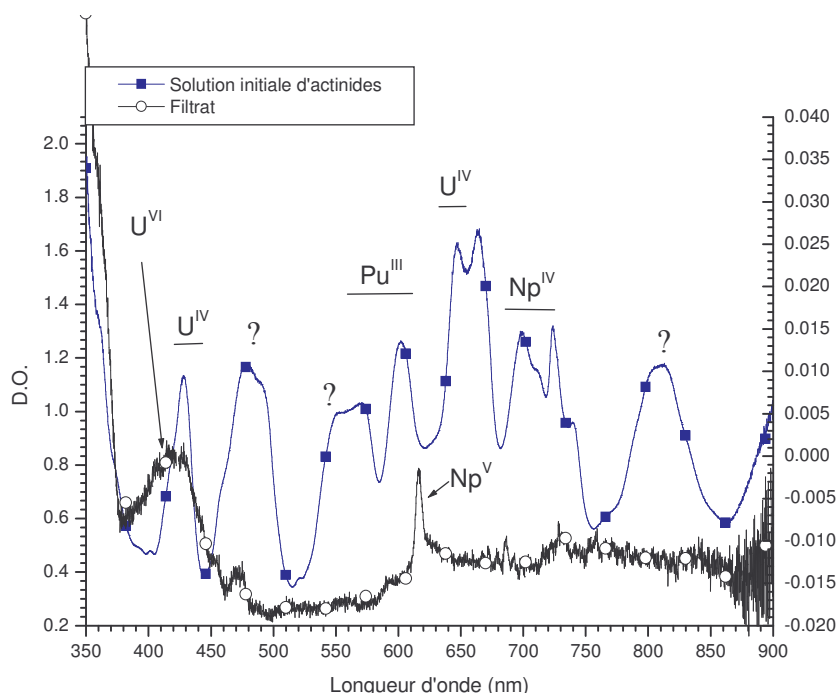


Figure 30 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions initiale et finale (filtrat) d'actinides issues de la précipitation de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III).

Tableau 17 : Facteurs de décontamination lors de la précipitation oxalique de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) (le protactinium(IV) et l'américium(III) sont présents en quantité très faible).

Pa*	U	Np	Pu	Am**
600 ± 100	> 110	500 ± 100	2800 ± 1800	3600 ± 800

\* initialement à l'équilibre séculaire avec le neptunium (Annexe 5 § B.II).

\*\* initialement présent dans la solution mère de plutonium et de neptunium (Annexe 5 § B).

### A.V.1.2 Caractérisation du précipité par diffraction des rayons X.

Le diagramme de l'oxalate d'actinides (Th, U(IV), Np(IV) et Pu(III)) est similaire à celui de l'oxalate de thorium et de plutonium(III) décrit précédemment [GRA03]. A noter que d'après le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 31), l'oxalate d'actinides(IV) hexahydraté paraît être présent en faible quantité dans le solide, de part le protocole opératoire utilisé (mode de mélange des réactifs).

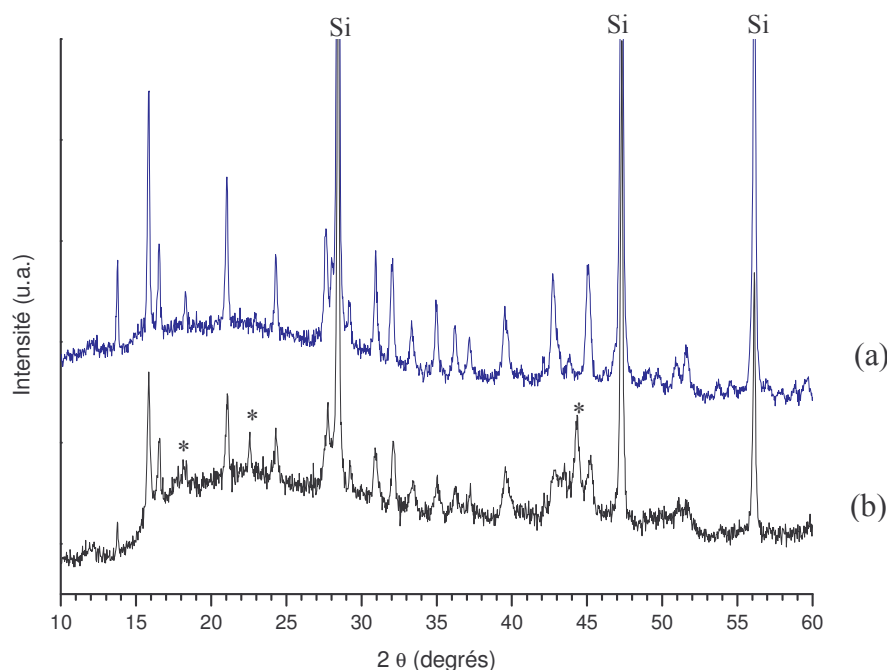


Figure 31 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) (a) et de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) (b). \* raies caractéristiques d'un oxalate d'actinides tétravalents hexahydraté.

### A.V.2 Etude à température ambiante du mélange de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avec un agent phosphatant comme $H_3PO_4$ ou $NH_4H_2PO_4$ .

Que ce soit à partir d'acide phosphorique ou de dihydrogénophosphate d'ammonium, le mélange est toujours réalisé en respectant un rapport molaire  $P/An = 3/2$  ( $An = Th + U + Np + Pu$ ). D'après les diagrammes de diffraction des rayons X de ces mélanges (Figure 32), le dihydrogénophosphate d'ammonium ne semble pas réagir avec l'oxalate de thorium et d'actinides. En revanche, une réaction paraît avoir lieu avec l'acide phosphorique mais les produits de la réaction ne sont pas identifiables par DRX car ces composés sont très mal cristallisés.

Néanmoins, le spectre d'absorption UV-visible de l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) est identique à celui de l'oxalate mélangé avec le dihydrogénophosphate d'ammonium. En revanche, celui du mélange constitué de cet oxalate et d'acide phosphorique est totalement différent. Ainsi, l'acide phosphorique et l'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) paraissent avoir probablement réagi. Lors de la réaction, le plutonium s'est probablement partiellement oxydé au degré d'oxydation (IV) car les deux pics caractéristiques du plutonium(III) sont fortement atténués. Par ailleurs, un pic localisé à 489 nm caractéristique du plutonium(IV) est présent (Figure 33). Cette oxydation pourrait également être liée à un effet de la radiolyse ou à une oxydation par l'air avec le temps. En effet, les caractérisations des mélanges extemporanés n'ont pas pu être réalisées immédiatement pour des raisons matérielles (délai de 2 ou 3 semaines).

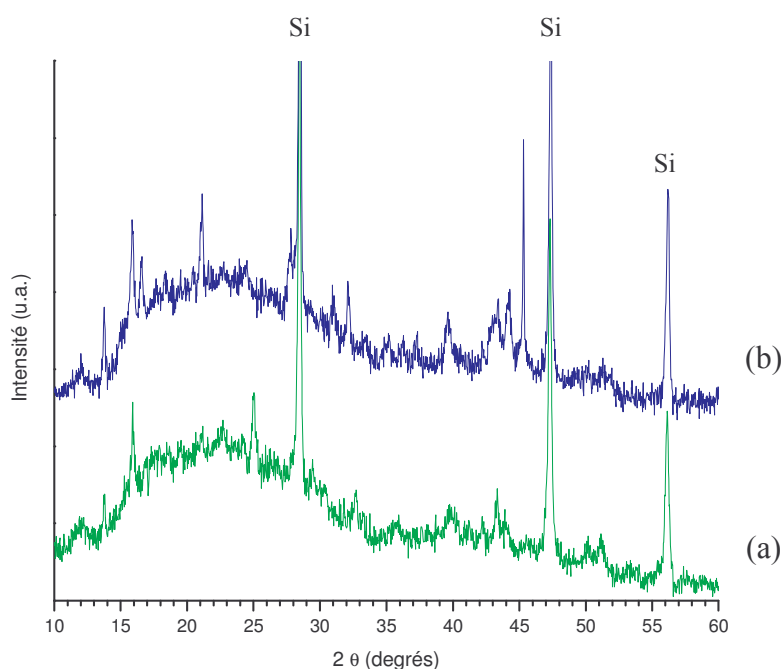


Figure 32 : Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avec  $H_3PO_4$  (a) ou  $NH_4H_2PO_4$  (b).

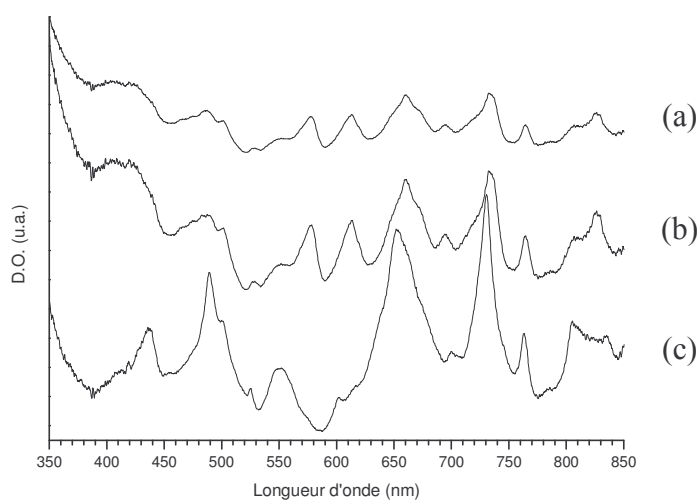


Figure 33 : Spectres d'absorption UV-visible de l'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) avant (a) et après mélange avec  $NH_4H_2PO_4$  (b) ou avec  $H_3PO_4$  (c).

### A.V.3 Conversion de l'oxalate d'actinides en PDTAn (An = U, Np et Pu).

La calcination des mélanges de l'oxalate avec chaque agent phosphatant, a été effectuée sous argon à 1200°C pendant 1 heure afin :

- de convertir une éventuelle phase résiduelle de type diphosphate en une phase PDT,
- d'éviter la formation de nouvelles phases suite à l'oxydation de l'uranium par l'oxygène,

Les produits de calcination ont été caractérisés par DRX.

La calcination sous argon à 1200°C du mélange réalisé avec  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  conduit à la formation d'une phase PDT majoritaire (Figure 34) dont les paramètres de maille sont :

$$a = 12,788(7) \text{ \AA} ; b = 10,359(7) \text{ \AA} ; c = 7,041(5) \text{ \AA} ; V = 933(2) \text{ \AA}^3$$

Comme les paramètres de maille sont inférieurs à ceux du PDT, cette phase contient bien les actinides escomptés. Cependant, la nature et la quantité des actinides incorporés ne peuvent pas être obtenues simplement à partir des valeurs des paramètres de maille. Des phases secondaires, minoritaires devant la quantité de la phase PDTAn (An =U, Np et Pu) sont aussi observées :

- $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$  (An(IV) = Th, U, Np et/ou Pu),
- $\text{PuPO}_4$ .

Remarque : De par les difficultés d'évaluation du plutonium dans  $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$  et de quantification de  $\text{PuPO}_4$ , il est très difficile d'établir la quantité de plutonium introduite dans le PDT même si cette incorporation est très probable.

La phase diphosphate pourrait être liée à des hétérogénéités dans le mélange d'oxalate et de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et à la présence possible de zones enrichies en phosphate. La calcination à 1200°C semble toutefois avoir limité la quantité finale de diphosphate, étant donné la faible intensité des pics de diffraction X qui la caractérise.

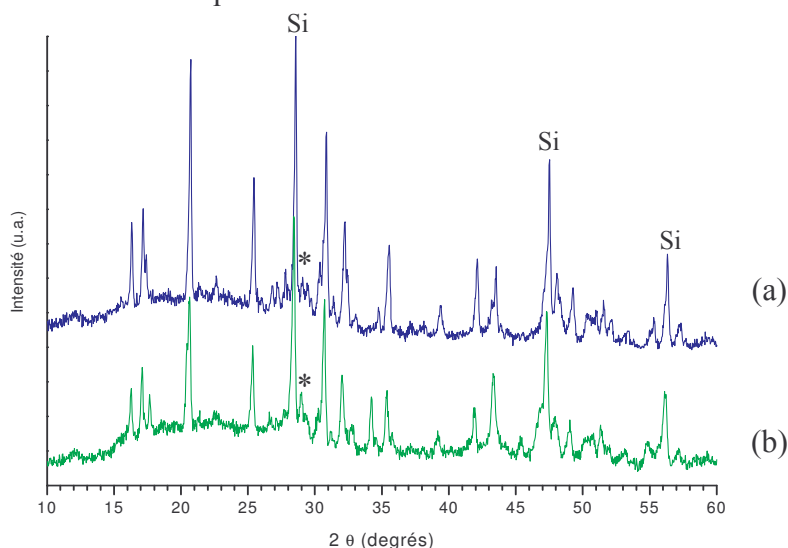


Figure 34 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination sous argon d'un mélange d'oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a), ou de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (b). Raie caractéristique de  $\text{PuPO}_4$  (\*).

La calcination sous argon du mélange d'oxalate de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV) et de plutonium(III) et de  $H_3PO_4$  conduit aussi à un système polyphasé constitué d'une phase majoritaire PDTAn (Figure 34) et d'une phase mineure qui pourrait être  $PuPO_4$  (les paramètres de maille de cette phase n'ayant pas pu être calculés en raison de sa faible quantité dans le mélange).

Les paramètres de maille de la phase PDT sont similaires aux paramètres de maille déterminés plus haut en utilisant  $NH_4H_2PO_4$  :

$$a = 12,796(6) \text{ \AA} ; b = 10,364(7) \text{ \AA} ; c = 7,027(5) \text{ \AA} ; V = 932(2) \text{ \AA}^3$$

Des actinides (U et Np) sont donc incorporés dans la structure du PDT. Toutefois l'incorporation du plutonium dans la phase PDT demeure incomplète : une fraction du plutonium ne s'est pas oxydée au degré d'oxydation (IV) et n'a pas été insérée dans la structure du PDT. Comme aucune autre phase que celles citées précédemment n'est observée, il est probable que l'uranium et le neptunium soient exclusivement dans la phase PDT.

*La calcination sous argon de l'oxalate de thorium et d'actinides (U(IV), Np(IV) et Pu(III)) avec un agent phosphatant comme  $H_3PO_4$  ou  $NH_4H_2PO_4$  conduit essentiellement à la formation de PDT, contenant de l'uranium, du neptunium et probablement du plutonium, accompagné d'une phase mineure de  $PuPO_4$  (monazite). Toutefois, la présence de cette phase  $PuPO_4$  de structure monazite ne serait pas rédhibitoire puisqu'elle constitue l'un des matériaux envisagés dans le cadre du confinement des actinides en vue d'un stockage en site géologique profond. Des études complémentaires sur des matériaux composites PDT/monazite sont par ailleurs actuellement à l'étude à l'IPNO et paraissent assez prometteurs sur l'utilisation de tels matériaux [DAC03].*

*Le plutonium ne s'incorpore pas totalement dans la phase PDT ce qui est en accord avec ce qui a été observé lors de la conversion de l'oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) en un composé phosphaté.*

## A.VI Conclusion.

Au cours de ces travaux, la faisabilité quant à l'incorporation d'un actinide au degré d'oxydation (IV) par la voie oxalate dans la structure du PDT a été démontrée. De plus, pour la première fois, la formation d'une solution solide de PDT<sub>Pu</sub> à partir de plutonium(III) a été réalisée et l'oxydation du plutonium au cours de la calcination pour former ce composé final a été démontrée (celle-ci est toutefois demeurée partielle sous atmosphère inerte).

Dans un cas comme dans l'autre, les différentes étapes conduisant à l'incorporation des actinides étudiés ont été déterminées. L'une des observations essentielles à retenir concerne la possibilité de former des solutions solides de PDTAn (An = U, Np ou Pu) à partir de structures oxalate précipitées variées.

Enfin, à partir de ces résultats, un protocole de synthèse d'une solution solide de PDTAn inédite (An = U, Np et Pu) a été établi. Cette faisabilité quasi-acquise (car le plutonium ne semble pas avoir été totalement incorporé dans le PDT), est d'autant plus appréciable que cette solution solide a été obtenue à partir d'actinides initialement en solution nitrique à leur plus bas degré d'oxydation.

Un bilan des synthèses réalisées et des schémas réactionnels étudiés est évoqué plus longuement dans la partie III – C. Plusieurs études complémentaires visant à confirmer les hypothèses émises, y sont également proposées.

## Bibliographie

- [CHA64] Chapman A.C., Thirlwell L. E. ; Spectrochim. Acta, 1964, 20, 937
- [CHA03] Chapelet B., Grandjean S., Nowogrocki G., Abraham F. ; communication privée, 2003
- [DAC96] Dacheux N., Brandel V., Genet M., Bak K., Berthier C. ; New J. Chem., 1996, 20, 301
- [DAC03] Dacheux N., Clavier N. ; communication privée, 2003
- [DAS01] Dash S., Krishnan R., Kamruddin M., Tyagi A.K., Baldev Raj ; J. Nucl. Mater., 2001, 295, 281
- [GRA01] Grandjean S. ; communication privée, 2001
- [GRA03] Grandjean S., Chapelet B. ; communication privée, 2003
- [GRE01] Grégoire - Kappenstein A.C. ; Thèse de l'Université Paris VI, 2001
- [GRI97] Grigor'ev M.S., Charushnikova I.A., Krot N.N., Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T. ; Radiochem., 1997, 39, 5, 420
- [HAN74] Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Janczak C. ; Acta Physica Polonica, 1974, A45 (6), 885
- [JEN65] Jenkins I.L., Moore F.H., Waterman M.J. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 81
- [MAD99] Madic C. ; cours DEA C2R, propriétés thermodynamiques et cinétiques des actinides en solutions, 1999
- [PIC99] Pichot E. ; Thèse de l'Université Paris XI, 1999
- [RUL91] Rulmont A., Cahay R., Liegeois-Duyckaerts M., Tarte P. ; Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1991, 28, 207
- [SUB86] Subbiah G., Kashinath C.P., Damodara P.M., Hattikudur M. ; Inorg. Chim. Acta, 1986, 120, 103
- [WEI76] Weigel F., Hoffmann G. ; J. Less Common. Met., 1976, 44, 99

## B Synthèse par voie hydrothermale.

La mise au point de procédés par voie hydrothermale a été réalisée, lors de ce travail, en s'inspirant des travaux effectués à l'IPNO en milieu chlorhydrique avec des radioéléments de faible activité spécifique comme l'uranium et le thorium [BRA01] [CLA03]. Ces travaux ont notamment démontré qu'un précurseur du PDT synthétisé dans des conditions hydrothermales est capable de fixer l'uranium(IV), initialement en milieu chlorhydrique, dans sa structure lorsque le rapport initial P/(Th+U) est de 3/2 [CLA03] [DAC03]. L'industrie nucléaire utilisant très largement le milieu nitrique, une étude a donc été entreprise pour développer ces travaux en milieu nitrique et notamment en considérant l'incorporation de l'uranium(IV), du neptunium(IV) ou du plutonium(IV) dans ce précurseur.

En outre, la voie hydrothermale est aussi envisagée pour préparer directement un précurseur du PDT, contenant l'ensemble des actinides à incorporer, transformé, après calcination, en une solution solide de PDTAn (An = U, Np et/ou Pu). Ainsi, du point de vue du nombre d'étapes conduisant des actinides présents en solution à l'obtention de la phase PDT contenant les actinides tétravalents ciblés, cette voie de synthèse pourrait être plus avantageuse que la voie oxalate, en vue d'une éventuelle utilisation de ce procédé combinant décontamination d'effluent et immobilisation d'actinides non aisément valorisables. La démarche adoptée ici correspond au schéma suivant :

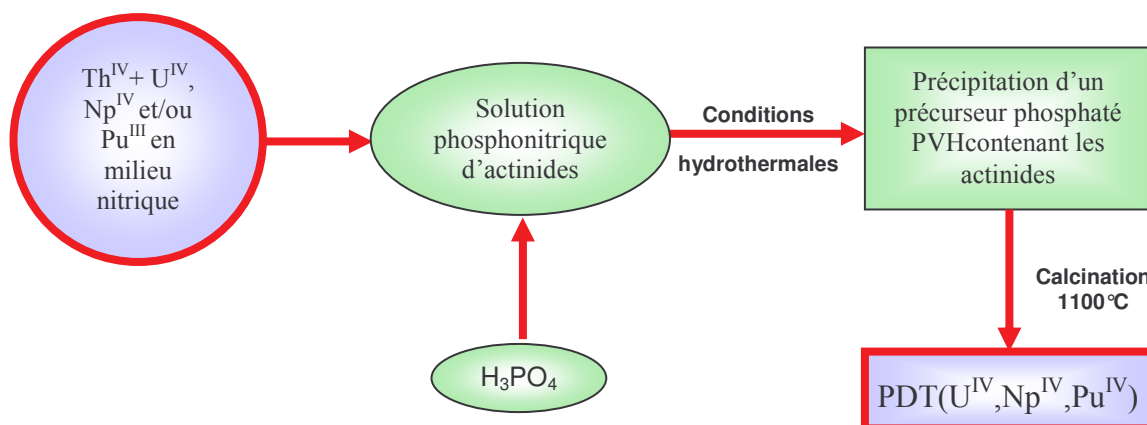


Figure 35 : Schéma réactionnel conduisant à l'incorporation d'actinides tétravalents dans la structure du PDT par voie hydrothermale.

A des fins de simplification, ce précurseur, préparé par voie hydrothermale, sera noté PVH dans la suite de ce manuscrit. Lorsque le thorium est partiellement substitué par un actinide An dans la structure, le composé correspondant sera noté PVH (Th,An) ou PVH (An) dans le cas d'une substitution totale.

### B.I Analyse des différentes étapes de formation du PDT par voie hydrothermale

Le PDT peut être obtenu par calcination d'un précurseur précipité dans une enceinte fermée hermétiquement à une température comprise entre  $90^\circ\text{C}$  et  $160^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours à partir d'un gel [BRA01] [DAC03].



### B.I.1 Transformation du gel en précipité.

Le gel est obtenu en milieu nitrique par mélange d'une solution de nitrate de thorium et d'acide phosphorique dans un rapport molaire P/Th de 3/2 (partie I § B.V.3). Le gel ainsi formé en milieu nitrique est transparent comme en milieu chlorhydrique. De plus, d'après une étude réalisée en milieu nitrique [BRA89], sa composition est probablement un enchaînement par oxalation ou olation de complexes hydratés à base de thorium et de phosphates tels que, par exemple,  $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4), 5 \text{H}_2\text{O}]^{2+}$  ou  $[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4), 4 \text{H}_2\text{O}]^+$  [BRA89].

Dans l'enceinte fermée, portée entre 90 et 160°C [CLA03], le gel est assez rapidement transformé en précipité cristallisé dont le rapport molaire P/Th est de 3/2.

### B.I.2 Caractérisation du précipité.

#### B.I.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X du précipité (Figure 36) ne correspond à aucun composé répertorié dans la base de donnée JCPDS [BRA01]. Toutefois, ce composé a déjà été préparé à l'IPNO lors de la dissolution d'échantillon de PDT en milieu nitrique à 90°C et a été identifié comme le phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté (PHPT) [THO00].

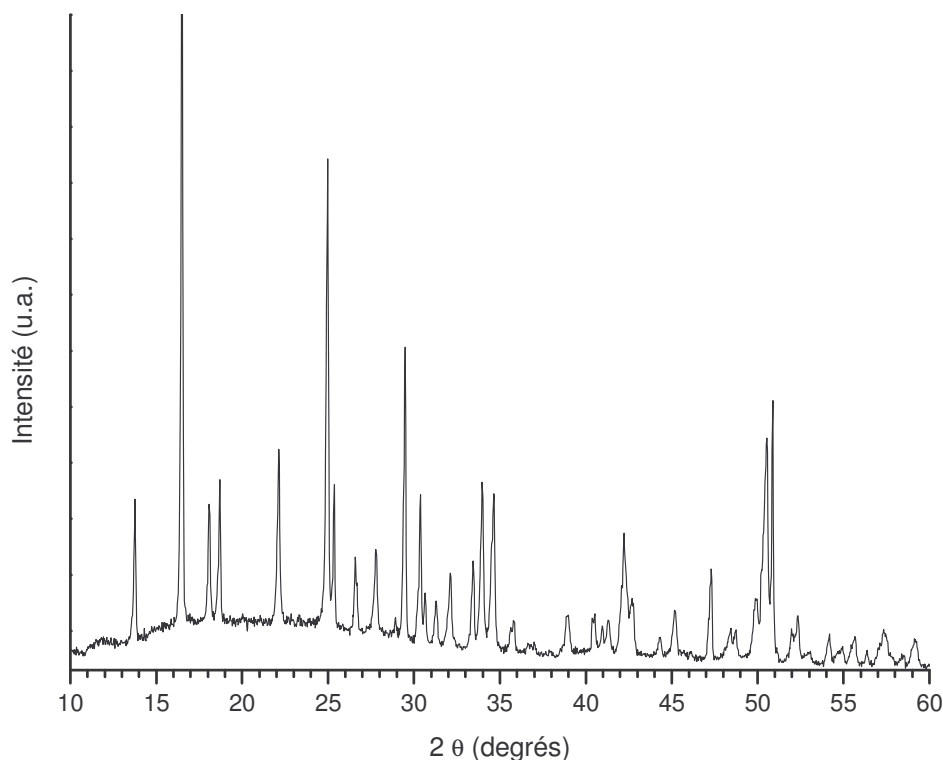


Figure 36 : Diagramme de diffraction des rayons X du PVH.

Une indexation possible [QUA03] du diagramme DRX a pu être réalisée en considérant un système monoclinique dont les paramètres de maille sont alors :

$$a = 13,141(5) \text{ \AA}, b = 7,013(6), c = 14,081(9) \text{ \AA} \text{ et } \beta = 103,96(9)^\circ \text{ soit } V = 1259(1) \text{ \AA}^3(49.)$$

Comme cela a été mentionné, ce solide se déshydrate rapidement puis conduit, par condensation des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  en entités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , à une forme basse température du PDT sans que le diagramme DRX soit modifié de manière notable [DAC03].

### B.I.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

La caractérisation du précipité a été réalisée par spectroscopie d'absorption infrarouge (Figure 37). Différents éléments concernant la nature du précipité ont alors été déduits.

Le pic large d'intensité moyenne et centré à  $3421\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons OH des molécules d'eau et des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ . L'eau participant à la structure cristalline est caractérisée par le pic d'intensité moyenne à  $1632\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de déformation de H-O-H.

Le pic localisé à  $1384\text{ cm}^{-1}$  met en évidence la présence de groupements nitrate résiduels probablement liés à de l'acide nitrique non éliminé par l'étape de lavage du précipité avec l'éthanol et/ou accidentellement introduite lors de la fabrication des pastilles de KBr contenant l'échantillon. Ce pic peut être attribué à la vibration de valence symétrique  $\nu_3$  du groupement nitrate.

Les autres pics localisés pour des nombres d'ondes inférieurs à  $1300\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des différents groupements phosphate constitutifs du précipité (Tableau 18). En effet, les vibrations de valence symétrique et antisymétrique de la liaison P-O sont généralement observées respectivement vers  $940\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  ou  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Ces liaisons P-O peuvent appartenir à n'importe lequel des anions phosphate  $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$  ( $x = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) ou des groupements  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

Tableau 18 : Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre d'absorption infrarouge du précipité synthétisé par voie hydrothermale (PVH).

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité*	Vibrations envisageables	Attribution possible
3421	m, fl	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$
1632	f	$\delta(\text{H-O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$
1384	f	$\nu_3$	$\text{NO}_3^-$
		$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
1241	F	$\delta(\text{P-O-H})$	$\text{HPO}_4^{2-}$
		$\delta(\text{P-O}\cdots\text{H})$	$\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}/\text{H}_2\text{O}$ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{H}_2\text{O}$
1109	FF	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
1071	FF	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
940	FF	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
		$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
627	m	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
580	f	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
534	m	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

\*FF =très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, fl = très large

En ce qui concerne le groupement  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , il est composé de deux groupements  $\text{PO}_3$  reliés par un pont P-O-P [HUB67]. La vibration de valence antisymétrique du pont P-O-P vers

700 – 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{P-O-P})$ ) [HUB67], généralement de très faible intensité, apparaît seulement après traitement thermique à 200°C sans changement significatif du diagramme de diffraction des rayons X [CLA03]. Cette observation a été confirmée par de récentes études menées par spectroscopie RAMAN réalisées en température [DAC03].

Par ailleurs, la présence d'un groupement  $\text{HPO}_4^{2-}$  pourrait aussi être établie. D'après les interprétations effectuées sur l'hydrogénophosphate de sodium(I) dihydraté  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [CHA64], le dihydrogénophosphate d'uranium(IV) tétrahydraté  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [KOB77] et de l'hydrogénophosphate d'uranyle monohydraté  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [DUN56], le pic à 1241  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration de déformation de P-O-H. Cette bande peut aussi être attribuée à des liaisons  $\text{P-O}\cdots\text{H}$  liées à l'adsorption de molécules d'eau sur des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Par conséquent, le précipité est hydraté et constitué de groupements phosphate qui peuvent être des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et/ou  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Toutefois, l'attribution exacte des diverses bandes n'est pas possible en raison de la superposition fréquente des bandes d'absorption observées (Figure 37).

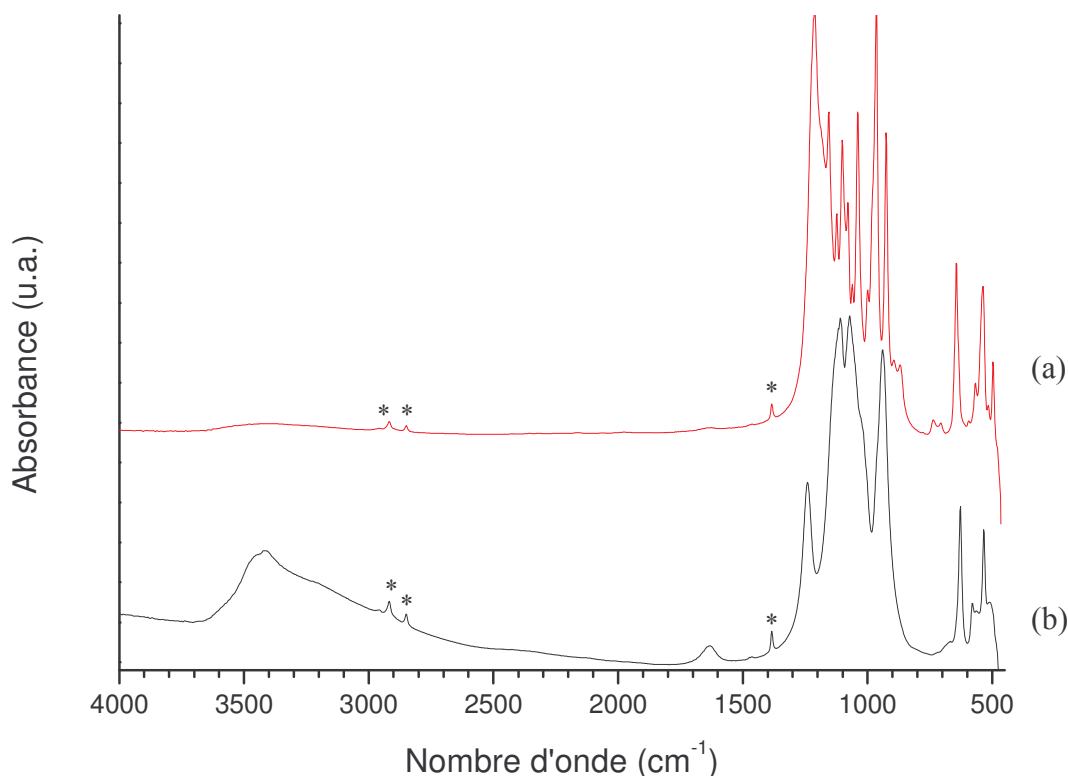


Figure 37 : Spectres d'absorption infrarouge du PDT (a) et de son précurseur synthétisé par voie hydrothermale PVH (b). \* impuretés accidentellement introduites lors de la fabrication des pastilles de KBr contenant l'échantillon.

### B.I.3 Transformation du précipité PVH en PDT.

La calcination, à 1100°C sous air ou sous argon pendant 1 heure, du précurseur préparé par voie hydrothermale s'accompagne d'une perte de masse relative de l'ordre de 6%. Le composé final, caractérisé par diffraction des rayons X, correspond alors au PDT.

A partir de plusieurs courbes ATG enregistrées, la masse de l'échantillon semble se stabiliser vers 500°C environ, soit bien avant le pic exothermique à 950°C (à noter que la faible perte de masse observée sur la Figure 38, au delà de 500°C, pourrait être liée à une

mauvaise correction de la ligne de base). Sur la gamme de température 500 – 950°C, le diagramme de diffraction des rayons X reste quasi identique à celui enregistré sur le produit synthétisé à 130°C.

La corrélation entre l'étude par DRX et la courbe ATG confirme la suite de réactions déjà évoquée dans ce manuscrit. C'est ainsi que, par déshydratation puis condensation des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  en  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , le PHPT est transformé en forme basse température du PDT [CLA03]. Cette structure est maintenue anhydre jusqu'à 950°C. A 950°C, la forme basse température du PDT est transformée en PDT sans observation de perte de masse supplémentaire. Ce changement de phase peut-être corrélé au pic exothermique de faible intensité observé à 950°C. Au-delà de cette température, le composé se transforme en PDT de système orthorhombique ( $a = 12,8646(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,4374(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,0676(5) \text{ \AA}$ ). Ces diverses étapes ont récemment été confirmées par RMN du proton et du phosphore, ainsi que par spectroscopie Raman [DAC03].

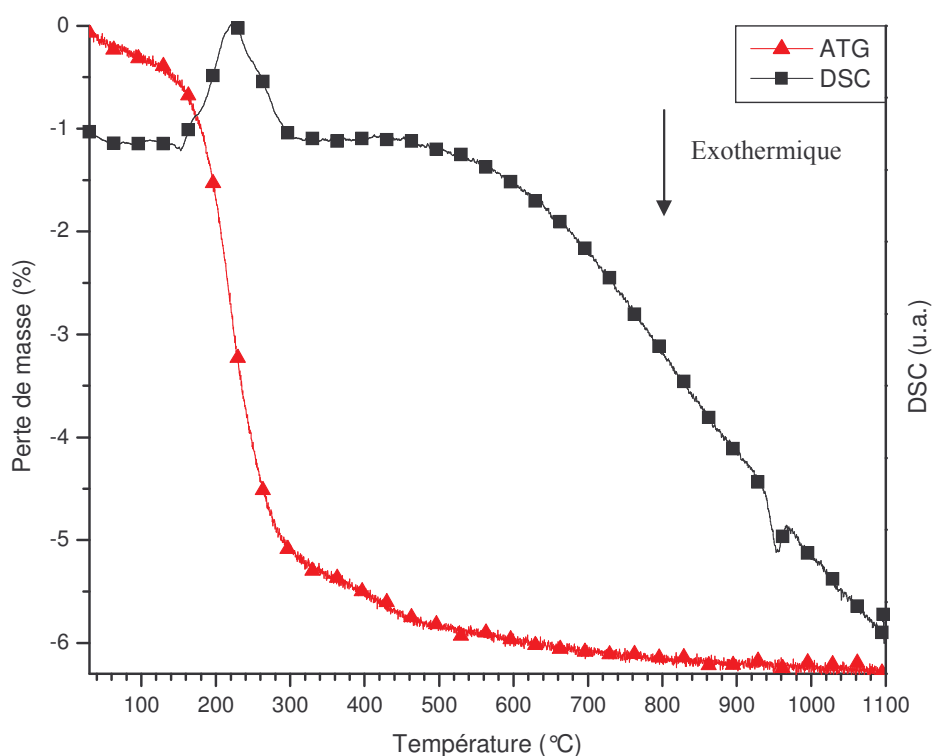


Figure 38 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors de la calcination du PVH.

## B.II Incorporation des actinides(IV).

En milieu chlorhydrique, la précipitation d'un PVH (Th,U) a été réalisée à partir d'un gel à base de phosphate, de thorium et d'uranium(IV) [CLA03]. Par extrapolation des résultats obtenus pour le PDT préparé par évaporation directe du mélange, les actinides tétravalents comme le neptunium et le plutonium devraient être incorporés dans la structure PVH.

Comme le milieu nitrique est fréquemment utilisé dans l'industrie nucléaire, l'étude de l'incorporation individuelle des actinides (U, Np, Pu) dans la structure PVH a été réalisée à partir de solution nitrique plutôt que chlorhydrique. Au cours de ces études, les étapes relatives à l'incorporation d'actinide tétravalent dans le PDT à partir de son précurseur ont été proposées.

### B.II.1 Caractéristiques des solutions initiales utilisées.

En milieu nitrique, l'uranium et le neptunium peuvent être individuellement stabilisés au degré d'oxydation (IV) par ajout d'agent anti-nitreux. Ceux utilisés dans le cadre de cette étude sont le nitrate d'hydrazinium pour l'uranium et un mélange de nitrate d'hydrazinium et d'hydroxylammonium pour le neptunium. En effet, pour ce dernier, le nitrate d'hydroxylammonium a déjà été utilisé pour assurer sa réduction tandis que le nitrate d'hydrazinium a permis sa stabilisation à ce degré d'oxydation.

Dans le cas de l'incorporation du plutonium(IV), le milieu initial est plus simple car le plutonium(IV) est généralement stable en milieu nitrique. L'emploi d'agent anti-nitreux n'est donc pas ici nécessaire.

Tableau 19 : Synthèses hydrothermales réalisées dans le rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + U(IV), Np(IV) ou Pu(IV)) entre 90°C et 130°C

Actinide	U*	Np	Pu
Milieu initial	HNO <sub>3</sub> + NH**	HNO <sub>3</sub> + NH** + NHA***	HNO <sub>3</sub>
Degré d'oxydation initial	IV	IV	IV
Rapport molaire An/Th	1/4	1/4, 1, 3 et 1/0	1/4, 2/3, 1 et 1/0
couleur du précipité	vert clair	vert	rose

\* Incorporation préalable étudiée par l'équipe de l'IPNO en milieu chlorhydrique [DAC03].

\*\* NH = nitrate d'hydrazinium.

\*\*\* NHA = nitrate d'hydroxylammonium.

La synthèse du précurseur contenant un actinide(IV) autre que le thorium a été réalisée en considérant un protocole identique à celui reporté pour le PVH. A une solution concentrée de nitrate de thorium, une solution mère contenant l'actinide(IV) désiré est ajoutée dans les proportions souhaitées. A ce mélange contenant des actinides en milieu nitrique, une solution d'acide phosphorique est ajoutée de manière à ce que :

- la concentration totale d'ions actinide soit de 0,15 M,
- le rapport molaire P/(Th+An(IV)) soit de 3/2,
- le volume total de la solution soit environ de 15 mL,
- la concentration C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> soit voisine de 1 M,
- la concentration de chaque agent anti-nitreux soit de 0,2 M (dans le cas de l'incorporation individuelle de l'uranium ou du neptunium).

La concentration de chaque agent anti-nitreux est fixée à 0,2 M afin de garantir une quantité finale suffisante au maintien de l'uranium ou du neptunium au degré d'oxydation (IV) après traitement thermique à 130°C pendant plusieurs semaines. En effet, les deux agents anti-nitreux utilisés se décomposent lentement à chaud en milieu nitrique [GOW81] [ZIL01].

Pour le neptunium et le plutonium, plusieurs rapports An/Th (An = Np ou Pu) ont été étudiés sur toute la gamme s'étendant de 1/0 à 0/1 (Tableau 19). En revanche, pour l'uranium, seule la faisabilité à partir d'un milieu nitrique dans le rapport molaire U/Th = 1/4 a été réalisée ; l'incorporation d'uranium(IV) dans le précurseur PVH ayant déjà fait l'objet d'études antérieures, à l'IPNO, pour diverses compositions en milieu chlorhydrique [CLA04].

L'ajout d'une solution nitrique d'actinide à une solution d'acide phosphorique conduit rapidement à la formation d'un gel transparent homogène coloré par l'actinide(IV) introduit dans le mélange. Ce gel est de couleur vert-jaune avec l'uranium, vert-clair avec le neptunium et brune ou rose avec le plutonium.

### B.II.1.1 Caractérisation du gel à base d'uranium.

En milieu nitrique 1 M, les spectres d'absorption UV–visibles entre un gel à base d'uranium(IV) et un gel à base d'uranium(IV) et de thorium sont quasiment similaires (Figure 39). La différence observée entre 600 et 700 nm est liée à la saturation du spectromètre dans le cas du gel à base de phosphate et d'uranium(IV). Par contre, les différences observées entre ces deux spectres et celui d'une solution nitrique d'uranium(IV) démontre que l'uranium forme un ou plusieurs complexes avec les ions phosphate, probablement identiques en présence ou en absence de thorium.

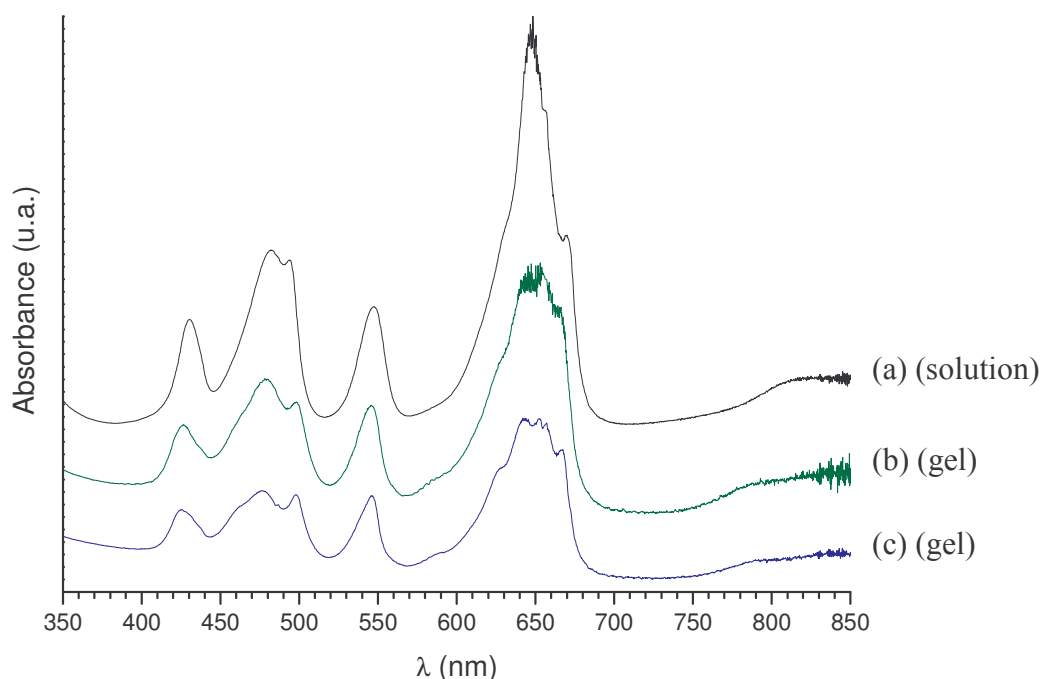


Figure 39 : Spectres d'absorption UV–visible d'une solution d'uranium(IV) en milieu nitrique (a) et des gels obtenus par ajout d'acide phosphorique à une solution d'U(IV) 0,15 M en milieu nitrique (b) et de Th 0,12 M – U(IV) 0,03 M en milieu nitrique (c).

Il est important de signaler que, quel que soit le gel formé, l'uranium demeure au degré d'oxydation (IV).

### B.II.1.2 Caractérisation du gel à base de neptunium.

Lorsque l'acide phosphorique est ajouté à une solution nitrique contenant du neptunium(IV) et du thorium, le spectre d'absorption UV–visible est aussi modifié (Figure 40). Par conséquent un ou plusieurs complexes avec les ions phosphate sont formés.

Il est important de signaler que le pic localisé à 616 nm est caractéristique de la présence de neptunium(V) qui était déjà présent en quantité négligeable dans la solution mère initiale (degré d'oxydation (IV) difficile à stabiliser en totalité).

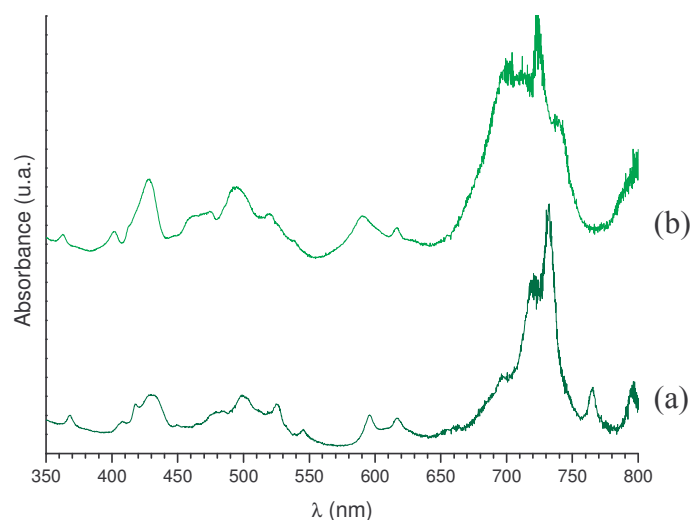


Figure 40 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de Th 0,135 M / Np(IV) 0,015 M en milieu nitrique 1 M (a) et du gel formé à partir de cette solution par ajout d'acide phosphorique dans un rapport molaire  $P/An = 3/2$  ( $An = Th + Np(IV)$ ) (b).

### B.II.1.3 Caractérisation du gel à base de plutonium.

Une solution nitrique de plutonium(IV) 0,1 M est ajoutée à une solution nitrique de thorium de même concentration. Sur le spectre d'absorption UV-visible de ce mélange (Figure 41), le pic caractéristique du plutonium(VI) localisé à 830 nm est observé simultanément à celui du plutonium(IV) localisé à 480 nm.

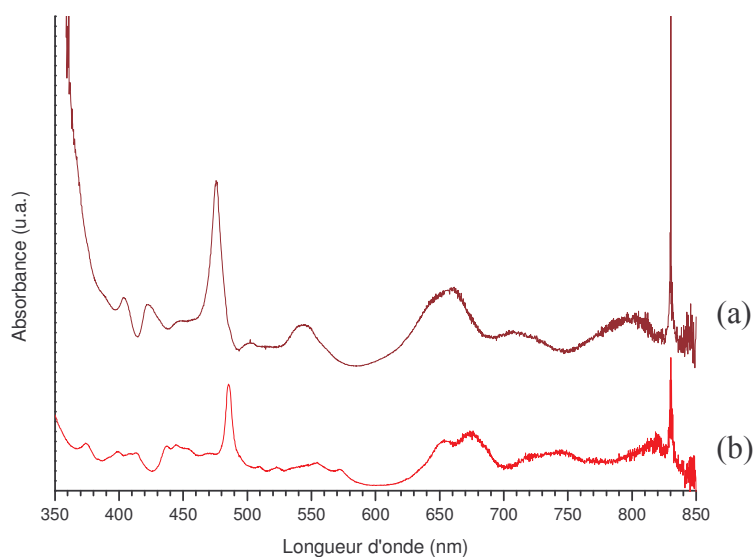


Figure 41 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de Th 0,135 M / Pu(IV) 0,015 M en milieu nitrique 1 M (a) et du gel formé à partir de cette solution par ajout d'acide phosphorique dans un rapport molaire  $P/An = 3/2$  ( $An = Th + Pu(IV)$ ) (b).

Lorsque l'acide phosphorique 0,7 M est ajouté à la solution concentrée de thorium et de plutonium(IV), un gel transparent de couleur rose ou brune est obtenu. Le spectre d'absorption UV-visible est alors sensiblement modifié, notamment le pic initialement localisé à 470 nm qui se trouve déplacé à 485 nm, ce qui met en évidence la formation d'un complexe phosphaté de plutonium(IV) non identifié à ce jour.

*A température ambiante, l'ajout d'acide phosphorique à une solution nitrique 1 M de thorium et d'actinides tétravalents conduit à la formation d'un gel. Les actinides contenus dans ce gel forment des complexes avec les ions phosphate et conservent majoritairement leur degré d'oxydation (IV). Toutefois, une faible fraction du neptunium(IV) et du plutonium(IV) est oxydée respectivement au degré d'oxydation (V) et (VI) lors de la préparation du gel.*

*Les gels ainsi formés sont portés à 130°C dans une enceinte hermétique pendant 3 à 5 semaines. Dans ces conditions expérimentales, le gel initial est transformé en précipité cristallisé nommé par la suite PVH (Th,An) (An = U, Np, Pu) ou PVH (An) dans le manuscrit.*

## B.II.2 Formation du précurseur solide PVH et comportement spécifique de l'actinide(IV) impliqué.

### B.II.2.1 Caractérisation du précipité à base de thorium et d'uranium(IV).

Après traitement du gel phosphaté à base de thorium et d'uranium(IV), un composé cristallisé est obtenu (Figure 42). Ce précipité est caractérisé par un diagramme de diffraction des rayons X en tout point identique à celui enregistré pour le précurseur du PDT : le PVH. Nous l'appellerons par la suite PVH (Th,U).

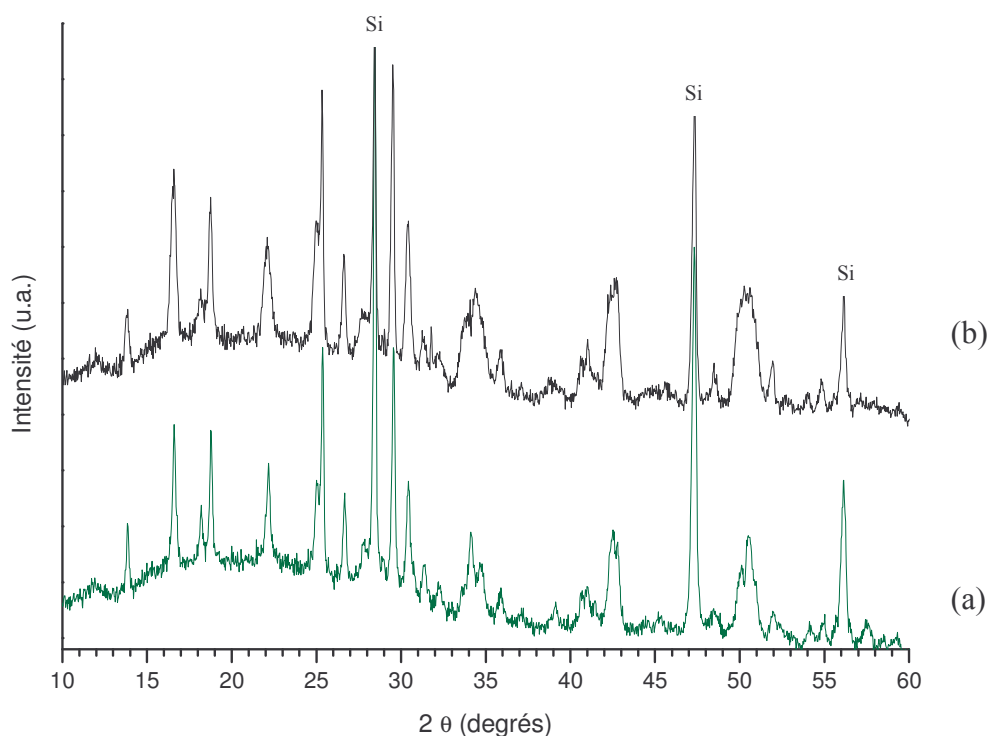


Figure 42 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PVH (Th,U) avec un rapport molaire U/Th = 1/4 (a) et du précurseur du PDT, le PVH (b).

#### B.II.2.1.1 Analyse du filtrat.

La quantité d'uranium(VI) présente initialement en solution, en quantité négligeable devant la quantité initiale d'actinides(IV), a été réduite de moitié (Tableau 20) alors que



l'uranium(IV) a été précipité quantitativement (son observation est impossible par spectroscopie d'absorption UV-visible). Si l'uranium(IV) a assurément été incorporé dans la structure PVH, l'identification de la phase dans laquelle l'uranium(VI) a précipité ne peut pas être déterminée avec une quantité initiale aussi faible. Cependant, cette phase phosphatée doit être probablement du phosphate d'uranyle pentahydraté  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dont la précipitation a déjà été observée en milieu acide. Sa structure est isotype à celle du vanadate d'uranyle pentahydraté  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  qui peut aussi être synthétisé dans des conditions similaires à celles de notre étude [SAA00].

Les facteurs de décontamination (FD) des actinides au degré d'oxydation (IV) sont plus faibles que ceux obtenus par voie oxalate mais demeurent toutefois supérieurs à 100. D'après les facteurs de décontamination, l'uranium(IV) et le thorium semblent être précipités de manière quantitative.

Tableau 20 : Quantités d'actinides présents en solution avant et après synthèse du PVH (Th,U) dans le rapport molaire U/Th = 1/4.

Actinide	Th	U*	U(IV)	U(VI)
Initiale (mol)	$1,08(1) \cdot 10^{-3}$	$2,96(5) \cdot 10^{-4}$	$2,69(5) \cdot 10^{-4}$	$2,7(5) \cdot 10^{-5}$
Finale (mol)	$9(4) \cdot 10^{-6}$	$1,3(2) \cdot 10^{-5}$	$< 1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3(2) \cdot 10^{-5}$
FD	$120 \pm 50$	$23 \pm 4$	$> 143$	$2,1 \pm 0,7$

\* Facteur de décontamination fourni à titre indicatif, basé sur l'uranium total.

### B.II.2.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.

En considérant un système monoclinique et l'indexation fournie pour le PVH, les paramètres de maille du composé précipité seraient alors :

$$a = 13,15(1) \text{ \AA}, b = 7,017(7) \text{ \AA}, c = 14,04(2) \text{ \AA}, \beta = 103,74(9)^\circ \text{ et } V = 1258(5) \text{ \AA}^3 (50.)$$

A partir des paramètres de maille des PVH (Th,U) préparés en milieu chlorhydrique [CLA03], la détermination du pourcentage molaire de l'uranium tétravalent par la loi de Vegard ne conduit pas à un résultat en accord avec les quantités d'uranium(IV) précipitées réellement. En effet, l'analyse du filtrat démontre que l'uranium, le thorium et les ions phosphate précipitent quantitativement alors que les paramètres de maille déterminés sont légèrement supérieurs à ceux escomptés.

*L'uranium tétravalent est quantitativement précipité au sein du PVH alors que l'uranium hexavalent semble être partiellement précipité dans une autre phase non identifiée avec certitude à ce jour. En outre, les valeurs des rapports P/(Th+U) et U/Th dans le précipité semblent identiques à celles du gel initial.*

## B.II.2.2 Caractérisation des précipités à base de thorium et de neptunium(IV).

Le maintien à 130°C dans une enceinte hermétique pendant 5 semaines des gels à base de thorium, de neptunium(IV) et de phosphate conduit à la formation d'un précipité vert tandis que le filtrat demeure incolore.

### B.II.2.2.1 Analyse du filtrat.

L'analyse du filtrat révèle que les phosphates précipitent quantitativement pour tous les composés synthétisés ce qui signifie que le rapport molaire P/An = 3/2 est conservé dans le précipité. En effet, la quantité de phosphate en solution après l'étape de traitement thermique est comprise entre  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mole (Np/Th = 1/4) et  $2,4 \cdot 10^{-4}$  mole (pôle pur à base de neptunium) pour une quantité initiale de  $2,33(4) \cdot 10^{-3}$  mole.

En ce qui concerne la concentration finale de neptunium, celle ci peut être fonction de la quantité initiale d'agent anti-nitreux. En effet, la concentration d'agent anti-nitreux diminue lors de la synthèse par formation probable d'espèces oxydantes telles que l'acide nitreux ou les oxydes d'azote. Tant que les agents anti-nitreux sont en quantité suffisante, le neptunium est maintenu au degré d'oxydation (IV) et peut être incorporé dans la structure du précurseur. Si au cours de la synthèse, l'agent anti-nitreux est détruit, le neptunium(IV) en solution est oxydé au degré d'oxydation (V) y compris en présence d'une faible quantité d'ions phosphate. Dans ce dernier cas, deux possibilités sont envisageables :

- une partie du neptunium dans le solide repasse alors probablement en solution puis est oxydé en neptunium(V) dans la solution,
- l'oxydation lente du neptunium(IV) en neptunium(V) a lieu avant la précipitation et, ne s'incorporant pas dans la structure PVH, le neptunium(V) demeure en solution.

Par conséquent, lorsque la quantité initiale d'agents anti-nitreux est trop faible, une fraction du neptunium demeure au degré d'oxydation (V) en solution. Il est caractérisé par deux pics d'absorption UV-visible localisés à 616 nm et 980 nm (Figure 43).

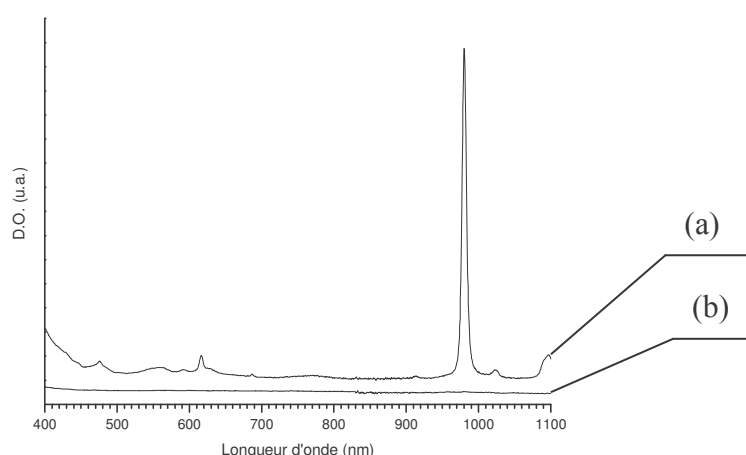


Figure 43 : Spectres d'absorption UV-visible des filtrats lorsque les concentrations initiales d'ions hydrazinium et hydroxylammonium sont de 0,003 M (insuffisantes pour maintenir leur présence après synthèse) (a) et de 0,2 M (b).

Afin d'éviter l'oxydation du neptunium(IV) durant la synthèse (5 semaines environ), les concentrations d'ions hydrazinium et hydroxylammonium ont été fixées expérimentalement à 0,2 M, pour une concentration totale d'actinides de 0,15 M, afin que la concentration finale en agents anti-nitreux soit suffisante.

Tableau 21 : FD(M) = facteurs de décontamination des actinides M = Np, Pa ou Am par précipitation dans des conditions hydrothermales d'un composé phosphaté contenant du neptunium et du thorium dans le rapport molaire P/An = 3/2 (An = Th + Np, Pa et Am négligeables).

N° échantillon	1*	2	3	4	5
Np/Th	1/4	1/4	1	3	1/0
FD(Pa)	1,0 ± 0,1	740 ± 80	(1,1 ± 0,1).10 <sup>4</sup>	(1,0 ± 0,1).10 <sup>4</sup>	(1,4 ± 0,2).10 <sup>4</sup>
FD(Np)	3,5 ± 0,4	1900 ± 200	420 ± 40	660 ± 80	830 ± 90
FD(Am)	1,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	5,8 ± 0,5

\* Tentative de synthèse sans ajout initial d'agents anti-nitreux.

Les quantités initiales de protactinium et d'américium étant trop faibles pour former des phases secondaires en quantités suffisantes, seules les phases cristallisées contenant du thorium et/ou du neptunium ont été identifiées sur les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre.

### B.II.2.2.2 Caractérisation des précipités par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des précipités dépendent du rapport molaire Np/Th : pour des valeurs inférieures à 1, le diagramme est similaire à celui du PVH.

Pour un rapport molaire Np/Th égal à l'unité, ce diagramme correspond à la superposition des diagrammes du PVH (majoritaire) et du pôle pur à base de neptunium (minoritaire). En revanche, pour le composé dans le rapport molaire Np/Th = 3, l'allure du diagramme est proche de celui du pôle pur en neptunium (Figure 44 (a) et (b)).

Plus généralement, pour les rapports molaires Np/Th supérieurs à l'unité, le diagramme ne correspond à aucun composé répertorié dans la littérature. Toutefois, une structure isotype de U(OH)PO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O (système orthorhombique - fiche JCPDS n°38-0397) ou de Th(OH)PO<sub>4</sub> (système monoclinique) [QUA03] est envisageable à partir de certains pics qui composent ce diagramme. La formation d'une nouvelle phase Np(OH)PO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O ou Np(OH)PO<sub>4</sub> (non répertoriées à ce jour) dans le précipité est donc probable. Les paramètres de maille respectifs, évalués à partir des données cristallines respectivement de U(OH)PO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et de Th(OH)PO<sub>4</sub>, sont reportés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Paramètres de maille de Np(OH)PO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et de Np(OH)PO<sub>4</sub> calculés à partir des données cristallines respectivement de U(OH)PO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O [BEL84] et de Th(OH)PO<sub>4</sub> [QUA03].

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å <sup>3</sup> )
Np(OH)PO <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	6,966(9)	9,09(2)	12,37(4)	-	783(5)
U(OH)PO <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	6,96(1)	9,10(1)	12,38(1)	-	784(3)
Np(OH)PO <sub>4</sub>	9,17(2)	12,40(3)	6,66(2)	94,4(3)	754(6)
Th(OH)PO <sub>4</sub>	9,30(1)	12,59(2)	6,77(1)	94,4(1)	790(4)

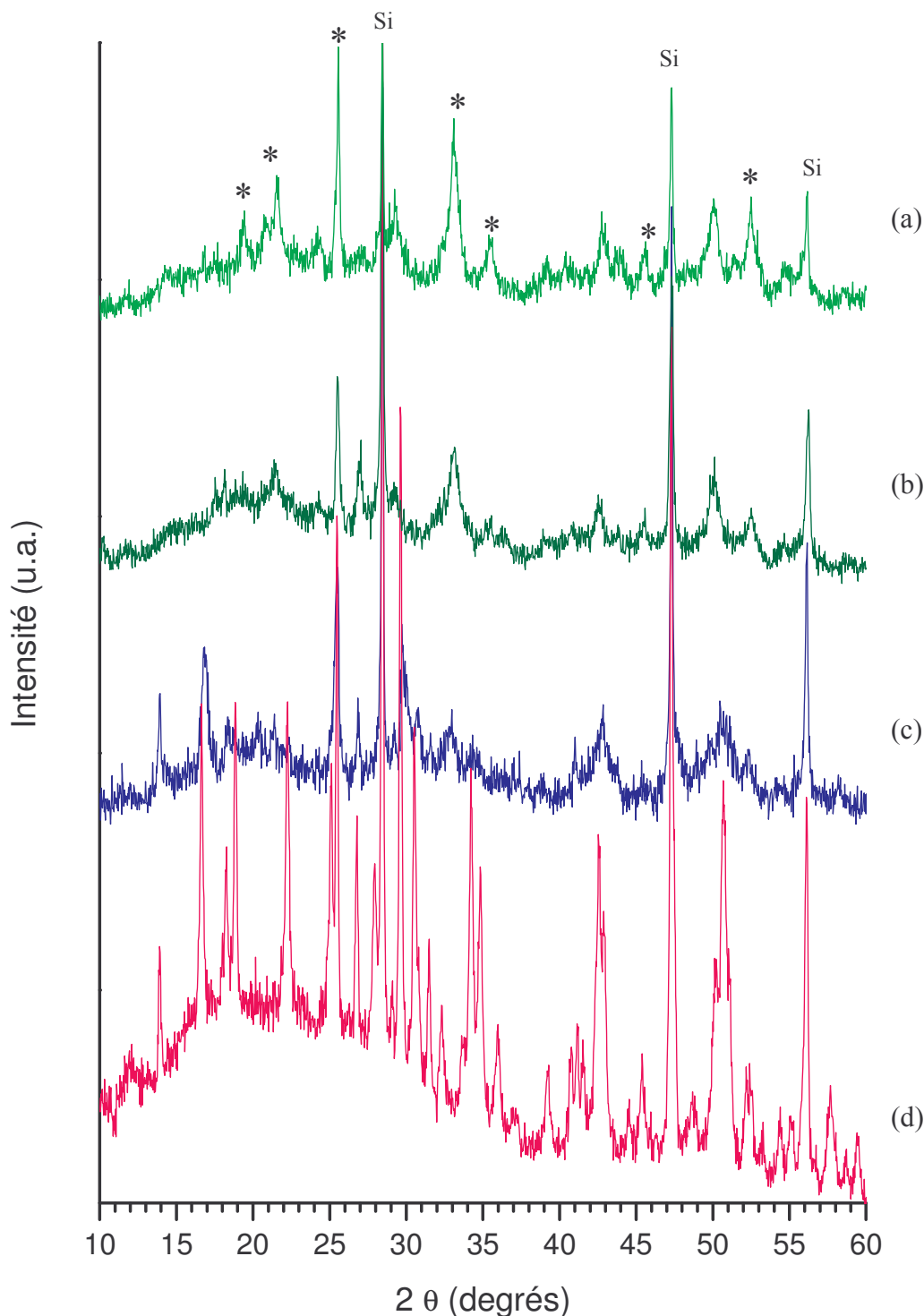


Figure 44 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus par synthèse hydrothermale pour un rapport molaire Np/Th de 1/0 (a), 3 (b), 1 (c) et 1/4 (d). \* Raies supposées de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ( $x = 0$  ou  $2$ ), utilisées pour effectuer le calcul des paramètres de maille.

Le volume et les paramètres de maille de  $\text{U}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont similaires aux incertitudes près (Tableau 22), alors que ceux de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4$  sont inférieurs à ceux du composé de référence  $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$ , en raison de la différence de rayon ionique entre le thorium et le neptunium. Toutefois, l'état cristallin dégradé de l'échantillon

ne permet pas de positionner précisément toutes les raies du diagramme et donc de différencier  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4$  anhydre.

En outre, des raies non indexées du diagramme doivent probablement appartenir à une phase enrichie en phosphate, non formellement identifiée, afin de respecter le rapport molaire  $\text{P}/\text{Np} = 3/2$ .

En ce qui concerne le pôle pur à base de neptunium, si après synthèse, son diagramme correspond à celui d'un système polyphasé ( $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  et une autre phase non formellement identifiée), une calcination à  $400^\circ\text{C}$  permet de former un composé de diagramme de diffraction des rayons X similaire au PVH (partie II voir § B.I.2.1).

Il est donc probable que dans les rapports molaires  $\text{Np}/\text{Th}$  supérieurs ou égaux à l'unité, la durée du traitement à  $130^\circ\text{C}$  n'ait pas été suffisante pour former la structure PVH (des morceaux de gel ont été observés dans ces précipités lors de leur filtration) et que le système polyphasé obtenu pourrait constituer un intermédiaire réactionnel. Toutefois, cette hypothèse n'a pas été retenue pour le composé de rapport molaire  $\text{Np}/\text{Th} = 3$  car, à  $400^\circ\text{C}$ , le composé devient amorphe.

Pour les composés de structure PVH, en considérant un système monoclinique et une composition du type  $\text{Th}_{2-x/2}\text{Np}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = x_{\text{Np}}$ ), les paramètres de maille varient en fonction de la fraction molaire  $x_{\text{Np}}$  (Tableau 23).

Tableau 23 : Paramètres de maille des solutions solides synthétisées de type PVH (Th,Np).

$x_{\text{Np}}^*$	0	0,8	2	4**
a (Å)	13,16(1)	13,112(8)	13,14(4)	13,04(2)
b (Å)	7,017(6)	6,993(4)	6,98(2)	6,96(2)
c (Å)	14,06(1)	14,01(1)	13,88(6)	13,62(2)
$\beta$ (°)	103,86(7)	103,85(6)	103,85(5)	104,1(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1262(3)	1248(3)	1237(12)	1205(6)
R***	0,04	0,03	0,1	0,09

\* Fraction molaire calculée en considérant la formule  $\text{Th}_{2-x/2}\text{Np}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = x_{\text{Np}}$ ).

\*\* Valeurs obtenues après calcination du précipité à  $400^\circ\text{C}$  sous argon pendant 1 heure (partie II § B.II.3.2.1).

\*\*\* R est la somme des carrés de la différence des  $2\theta$  observés par les  $2\theta$  calculés, divisée par le nombre de plans « hkl » considérés pour l'affinement (équation (51)).

R est une valeur indiquant la qualité de l'affinement des paramètres de maille (Tableau 23) : plus elle est élevée, moins bon est l'affinement.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (2\theta_{\text{obs}}(i) - 2\theta_{\text{cal}}(i))^2}{n} \quad (51.)$$

où :

- n est le nombre de pics considérés pour le calcul des paramètres de maille,
- $2\theta_{\text{obs}}(i)$  position observée du  $i^{\text{ème}}$  pic considéré pour le calcul des paramètres de maille,

- $2\theta_{\text{cal}}(i)$  position calculée du  $i^{\text{ème}}$  pic déduite à partir des paramètres de maille calculés.

L'affinement peut être considéré comme bon lorsque cette valeur est inférieure à deux fois la résolution de l'appareil en  $2\theta$  soit 0,06. Compte tenu que pour  $x_{\text{Np}} = 2$  et 4, l'état cristallin est fortement dégradé, et que les valeurs de R sont trop élevées, la variation linéaire supposée des paramètres de maille est calculée sur les deux premières valeurs (Tableau 24).

Tableau 24 : Variations des paramètres de maille\* des solutions solides de  $\text{Th}_{2-x/2}\text{Np}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  en fonction de  $x_{\text{Np}}$ \*\*.

a (Å)	$13,16 - 0,06 x_{\text{Np}}$
b (Å)	$7,017 - 0,03 x_{\text{Np}}$
c (Å)	$14,06 - 0,063 x_{\text{Np}}$
V (Å <sup>3</sup> )	$1262 - 17,5 x_{\text{Np}}$

\* Calculés seulement à partir de  $x_{\text{Np}} = 0$  et  $x_{\text{Np}} = 0,8$  car les diagrammes pour les deux autres fractions molaires ne sont pas d'assez bonne qualité pour permettre une détermination précise des paramètres de maille.

\*\* Fraction molaire calculée en considérant la formule  $\text{Th}_{2-x/2}\text{Np}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  avec  $x = x_{\text{Np}}$

Par conséquent, des solutions solides sont formées pour des rapports molaires Np/Th inférieurs à 1. Lorsque la fraction de thorium substitué par le neptunium est supérieure à 50%, l'excès de neptunium précipite sous deux formes dont l'une a été identifiée comme  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4$ . Cette phase pourrait constituer un intermédiaire réactionnel dans la formation d'un composé de structure PVH.

### B.II.2.2.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les spectres d'absorption infrarouge des composés phosphatés à base de thorium et de neptunium précipités dans des conditions hydrothermales (Figure 45) semblent corroborer le changement de composition des précipités, observé par diffraction des rayons X, à partir d'un rapport molaire Np/Th inférieur ou égal à l'unité.

En effet, pour des rapports molaires Np/Th égaux à 1/4 et 0/1 (pôle pur à base de thorium), les spectres d'absorption infrarouge sont identiques à celui du PVH ce qui indique que leur formulation est identique à celle du PVH.

Pour le rapport molaire initial Np/Th = 1, le précipité est constitué d'un mélange de phases, l'une de structure PVH et l'autre identique au pôle pur du neptunium (caractérisée par les bandes d'absorption à  $831 \text{ cm}^{-1}$  et  $3541 \text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux vibrations de valence de Np-O et de (Np)-OH dans  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ ). Le rapport molaire Np/Th = 1 étant probablement très proche de la limite d'incorporation du neptunium dans la structure PVH, des hétérogénéités locales concernant la répartition du thorium et du neptunium dans le gel sont probablement à l'origine de la formation d'une phase minoritaire identique au pôle pur à base de neptunium.

Pour le rapport molaire Np/Th = 1/0 (pôle pur à base de neptunium), le spectre d'absorption infrarouge enregistré est similaire à celui de l'hydroxophosphate de thorium  $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$  ou à l'hydroxophosphate d'uranium(IV)  $\text{U}(\text{OH})\text{PO}_4$  [BRA01]. Ainsi, la vibration

de valence de Np-O pourrait être attribuée à la bande présente à  $830\text{ cm}^{-1}$  puisque les fréquences de vibration de Th-O et U-O sont situées respectivement à  $784\text{ cm}^{-1}$  et  $814\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption fine et d'intensité moyenne à  $3541\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence d'un groupement OH isolé [CHA00] comme par exemple dans la kaolinite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [NYQ97], dans les hydroxophosphates d'actinide(IV) (thorium ou uranium) [BRA01] ou encore dans l'hydroxophosphate de magnésium(II) [NAK86] [NYQ97]. Par conséquent, le précipité de rapport molaire Np/Th = 1/0 comprend probablement une liaison Np-O-H.

En plus du groupement O-H observé, le précipité est aussi composé d'eau mise en évidence par sa vibration de déformation à  $1623\text{ cm}^{-1}$  et la vibration de valence de O-H dont la bande large présente un maximum à  $3400\text{ cm}^{-1}$ . L'hydratation de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  est donc confirmée.

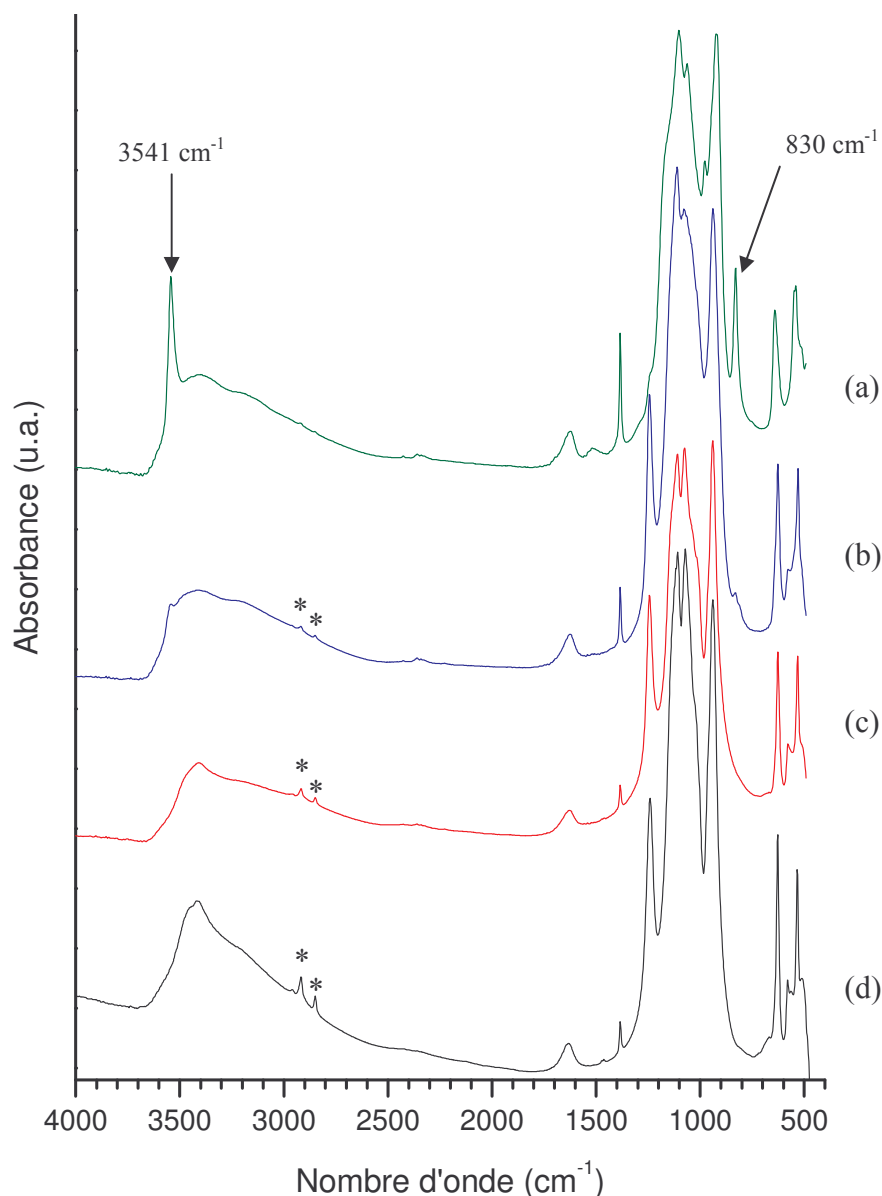


Figure 45 : Spectres d'absorption infrarouge des composés phosphatés à base de thorium et de neptunium(IV) synthétisés dans des conditions hydrothermales à  $130^\circ\text{C}$  pour un rapport molaire Np/Th de 1/0 (a), 1 (b), 1/4 (c) et 0/1 (d). \* impuretés accidentellement introduites lors de la fabrication des pastilles de KBr contenant l'échantillon.

D'après les attributions des bandes d'absorption de  $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$ , les bandes situées à  $1102\text{ cm}^{-1}$  et  $1063\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées à la vibration asymétrique de valence des groupements phosphate tandis que celle localisée à  $978\text{ cm}^{-1}$  a été associée à la vibration de valence symétrique. Les pics présents à  $642\text{ cm}^{-1}$  et à  $540\text{ cm}^{-1}$  correspondent alors à la vibration de déformation antisymétrique du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ .

En outre, en plus de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{ H}_2\text{O}$ , une seconde phase enrichie en phosphate a probablement précipité afin de respecter le rapport molaire  $\text{P/Np} = 3/2$ . Cette seconde phase pourrait être le diphosphate de neptunium hydraté  $\text{NpP}_2\text{O}_7, y\text{ H}_2\text{O}$  (non répertorié dans la base de données JCPDS) dont la structure est différente de  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$ . Toutefois, bien qu'elles pourraient être inactives, les bandes d'absorption caractéristiques d'un éventuel groupement  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , généralement localisées entre  $700$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ , ne sont pas observées. De plus, les ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  sont généralement peu stables en solution et conduisent souvent à  $\text{PO}_4^{3-}$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Un autre composé susceptible de précipiter avec  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{ H}_2\text{O}$  pourrait être le dihydrogénophosphate de neptunium  $\text{Np}(\text{HPO}_4)_2, n\text{ H}_2\text{O}$  amorphe. Son spectre infrarouge pourrait être en accord avec celui observé et son état amorphe ne permettrait pas nécessairement de l'observer par DRX. Deux formulations sont donc possibles en ce qui concerne cette seconde phase qui précipiterait simultanément avec  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{ H}_2\text{O}$ .

La bande d'absorption à  $1384\text{ cm}^{-1}$ , observée sur tous les spectres, correspond à la vibration de valence de la liaison NO des groupements nitrate adsorbés à la surface du solide malgré le lavage à l'éthanol.

*Le neptunium(IV) semble être incorporé dans la structure PVH jusqu'à un rapport molaire Np/Th voisin de 1. Les paramètres de maille sont alors fonctions du taux d'incorporation du neptunium dans la structure.*

*Pour de plus grandes fractions de neptunium(IV), un système polyphasé constitué de  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  et d'une seconde phase non identifiée est formé. Après calcination à  $400^\circ\text{C}$  du pôle pur en neptunium, le PVH (Np) est formé. Il semble donc probable que  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  et la seconde phase soient en réalité des intermédiaires réactionnels. De plus, d'après les analyses des filtrats, quel que soit le rapport molaire Np/Th initial, le rapport molaire P/An ( $\text{An} = \text{Np} + \text{Th}$ ) des précipités est toujours proche de 3/2 et les actinides sont immobilisés de manière quantitative au sein du solide.*

### B.II.2.3 Caractérisation des précipités à base de thorium et de plutonium(IV).

Comme cela a déjà été mentionné, les gels phosphatés à base de thorium et/ou de plutonium(IV) se transforment en précipités cristallisés de couleur rose par synthèse hydrothermale en système clos à  $90^\circ\text{C}$ . Le filtrat demeure incolore mais contient une très faible quantité de plutonium(VI), caractérisé par une bande observée à  $830\text{ nm}$  sur le spectre d'absorption UV-visible. Les rapports molaires Pu/Th étudiés pour cette série d'expériences sont :  $1/4$ ,  $2/3$ ,  $1$  et  $1/0$ .



### B.II.2.3.1 Analyse du filtrat.

D'après les dosages effectués sur le surnageant, les actinides et les ions phosphate précipitent quantitativement. Toutefois, la présence initiale de plutonium(VI) dans le gel n'a pas permis, dans certains cas, d'accéder à une valeur du facteur de décontamination du plutonium supérieure à 100.

La quantité d'ions phosphate dans le filtrat est identique pour les échantillons correspondant aux rapports molaires Pu/Th = 1/4 et 2/3 (environ  $1,01(4).10^{-4}$  mole). En revanche, dans le cas de la tentative de synthèse de PVH (Pu), la quantité d'ions phosphate restant en solution (environ  $2,38(2).10^{-4}$  mole) est voisine du double. Dans tous les cas, tout comme pour les actinides thorium et plutonium, la quantité de phosphate précipité (plus de 90%) est importante, signifiant que le rapport molaire P/(Th+Pu) du précipité est proche de 3/2.

Tableau 25 : Facteurs de décontamination du thorium et du plutonium pour plusieurs rapports molaires Pu/Th.

N° échantillon	PVH (Th,Pu) 1	PVH (Th,Pu) 2	PVH (Pu)
Pu/Th	1/4	2/3	1/0
FD*(Th)	1500 ± 300	460 ± 60	-
FD*(Pu)	60 ± 10	90 ± 10	340 ± 50

\* FD (An) : facteur de décontamination de l'actinide An.

### B.II.2.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des précipités préparés sont identiques à celui du PVH. Pour le pôle pur à base de plutonium, le diagramme présente des pics supplémentaires indiquant la présence d'un système polyphasé constitué d'un composé majoritaire de structure PVH et de l'hydroxophosphate de plutonium hydraté  $\text{Pu}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  ou  $2$ ) présent en faible quantité (raies de diffraction des rayons X marquées par un astérisque sur la Figure 46). Ce solide étant appauvri en phosphate par rapport au PVH, sa précipitation pourrait expliquer alors la plus grande quantité de phosphate dans le filtrat alors que le plutonium a été précipité plus efficacement.

A partir des données cristallines reportées pour le PVH (Th,Pu) de composition supposée  $\text{Th}_{2-x/2}\text{Pu}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x = x_{\text{Pu}}$ ), les paramètres de maille de ces phases majoritaires varient de manière linéaire en fonction du taux d'incorporation de plutonium(IV) pour toutes les valeurs de  $x_{\text{Pu}}$  comprises entre 0 et 2 (Tableau 26 et Tableau 27).

D'après ces résultats, des solutions solides entre les deux pôles purs PVH et PVH (Pu) ont bien été préparées ce qui confirme les résultats obtenus à l'IPNO [CLA03] lors de l'incorporation de l'uranium(IV) en milieu chlorhydrique. Afin de préciser ce point, les solides ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge.

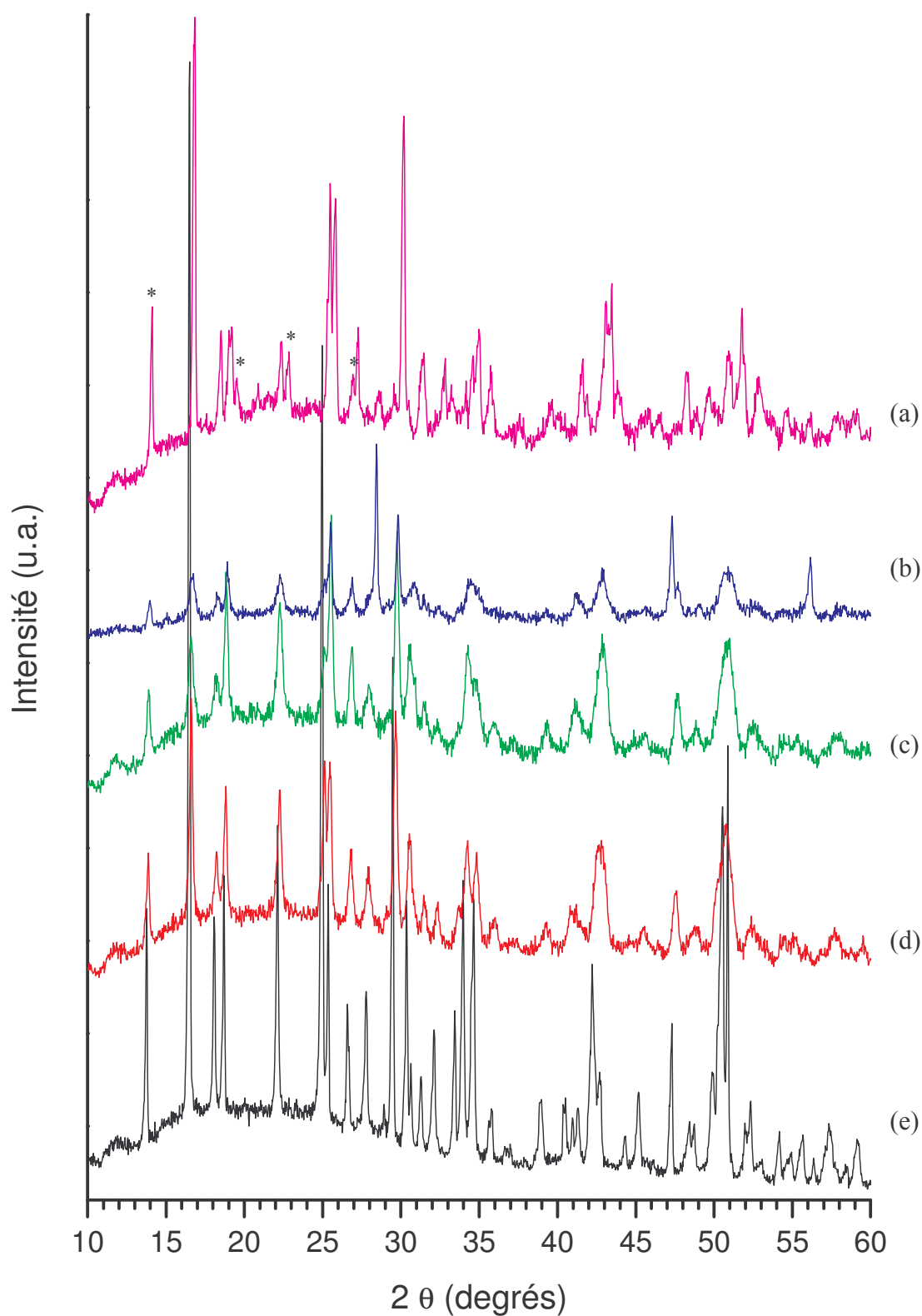


Figure 46 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus par voie hydrothermale en considérant un rapport molaire Pu/Th du « PVH (Pu) » (a), de 1 (b), de 2/3 (c), de 1/4 (d) et du PVH (e).

\* Raies pouvant être attribuées à  $\text{Pu}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  ou  $2$ ). *N.B.* : la raie localisée vers  $13,5^\circ$  ( $2\theta$ ) et marquée d'une étoile (\*) correspond aussi au PVH.

Tableau 26 : Paramètres de maille des composés PVH (Th,Pu).

$x_{Pu}^*$	0	0,8	1,6	2	4
a (Å)	13,16(2)	13,11(2)	13,075(6)	13,05(4)	12,99(4)
b (Å)	7,02(1)	6,98(1)	6,959(3)	6,964(9)	6,91(1)
c (Å)	14,07(2)	13,99(3)	14,00(2)	13,91(5)	13,79(5)
$\beta$ (°)	103,86(6)	103,80(7)	103,8(2)	103,8(2)	103,9(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1262(6)	1244(7)	1237(7)	1228(10)	1201(10)
R	0,04	0,04	0,02	0,07	0,06

\* Calculé en considérant la formule  $Th_{2-x/2}Pu_{x/2}(PO_4)_2HPO_4, H_2O$  avec  $x = x_{Pu}$ .

Tableau 27 : Variations des paramètres de maille des solides PVH (Th,Pu) en fonction de  $x_{Pu}$ .

a (Å)	$13,151(7) - 0,044(5) x_{Pu}$
b (Å)	$7,011(6) - 0,026(3) x_{Pu}$
c (Å)	$14,07(2) - 0,077(1) x_{Pu}$
V (Å <sup>3</sup> )	$1259(3) - 15(1) x_{Pu}$

### B.II.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les spectres d'absorption infrarouge des précipités sont tous identiques à celui du PVH (Figure 37). Celui du PVH (Pu) présente cependant des bandes supplémentaires pouvant correspondre à la phase secondaire minoritaire  $Pu(OH)PO_4, x H_2O$ . En effet, une bande d'absorption fine et d'intensité faible observée à  $3541 \text{ cm}^{-1}$  se superpose à la bande large des vibrations de valence symétrique et antisymétrique des groupements hydroxyle O-H des molécules d'eau. Cette bande pourrait correspondre à la vibration de valence du groupement hydroxyle. Habituellement, l'intensité d'une telle bande est plutôt moyenne (§ B.II.2.2). Cette faible intensité serait probablement liée à une faible quantité de ce composé dans le précipité, conformément à ce qui a été observé par diffraction des rayons X. La bande supplémentaire à  $841 \text{ cm}^{-1}$  est difficilement attribuable à une vibration d'un quelconque groupement phosphate : c'est donc probablement la vibration de valence de Pu-O étant donné les vibrations de valence de An-O (An = Th, U, Np) observées à des fréquences proches dans des composés de formulation  $An(OH)PO_4, xH_2O$  (§ B.II.2.2). Par conséquent, la présence d'une phase minoritaire semble être confirmée par spectroscopie d'absorption infrarouge pour le « PVH (Pu) ».

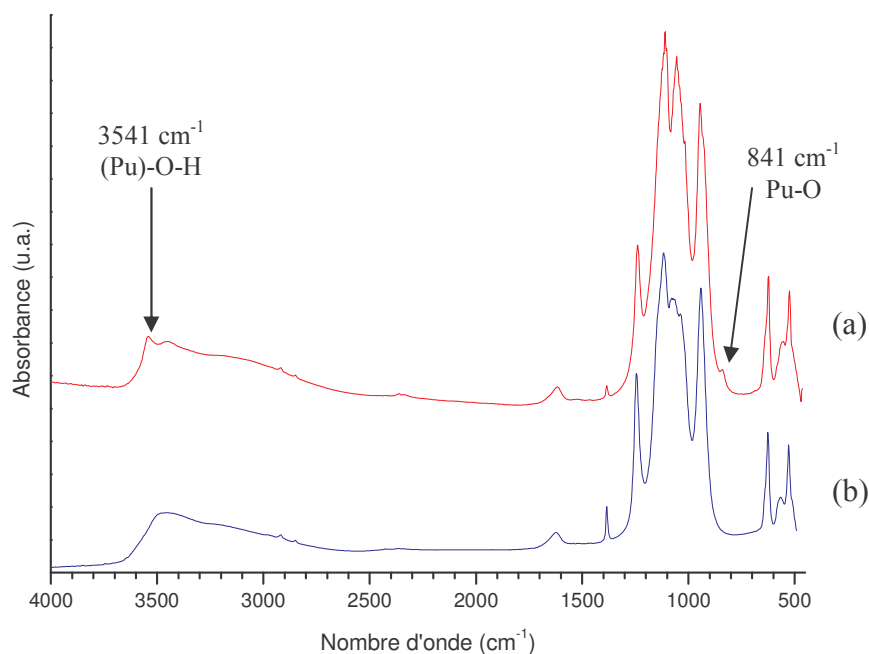


Figure 47 : Spectres d'absorption infrarouge du « PVH (Pu) » (a) et du PVH (Th,Pu) de rapport molaire Pu/Th de 1 (b).

*Le plutonium(IV) coprécipite sous la forme de PVH (Th,Pu) de manière quantitative avec le thorium lors des synthèses hydrothermales, pour tous les rapports molaires Pu/Th étudiés et en utilisant un rapport molaire initial  $P/(Th+Pu) = 3/2$ . Si le plutonium(IV) semble être quantitativement précipité, une très faible quantité demeure en solution suite à l'oxydation partielle du plutonium au degré d'oxydation (VI). Dans le cas du pôle pur à base de plutonium, une phase minoritaire identifiée comme  $Pu(OH)PO_4, xH_2O$  ( $x = 0$  ou  $2$ ) est formée simultanément au PVH (Pu).*

### B.II.2.4 Conclusion.

L'uranium tétravalent s'incorpore dans la structure PVH alors que l'uranium au degré d'oxydation (VI) précipite partiellement sous une forme non identifiée à ce jour en raison de sa faible quantité. Néanmoins, plusieurs expériences menées par ailleurs semblent indiquer sa précipitation sous la forme de  $(UO_2)_3(PO_4)_2, 5 H_2O$ . Le milieu nitrique ne semble donc pas perturber l'incorporation de l'uranium sous forme de PVH. Il est donc probable que les études réalisées en milieu chlorhydrique puissent être étendues au milieu nitrique.

Le neptunium(IV) s'incorpore dans la structure PVH pour des rapports Np/Th inférieurs à 1. Pour des rapports molaires supérieurs à l'unité, un système polyphasé est formé. Il est constitué de  $Np(OH)PO_4, x H_2O$  ( $x = 0$  ou  $2$ ), et probablement de  $NpP_2O_7, x H_2O$  ou de  $Np(HPO_4)_2, n H_2O$ . Ces composés apparaissent comme des intermédiaires réactionnels qui auraient probablement dû conduire, en prolongeant la durée de la synthèse, au PVH (Th,Np).

Des solutions solides de PVH (Th,Pu) peuvent être préparées sur tout le domaine de composition. A noter qu'en ce qui concerne le « PVH (Pu) », une phase secondaire minoritaire  $Pu(OH)PO_4, xH_2O$  précipite en plus de la phase majoritaire PVH (Pu).

Ainsi, quel que soit l'actinide(IV) considéré, la précipitation de chaque actinide tétravalent (Th, U, Np ou Pu) est toujours quantitative. Le procédé étudié pourrait donc être

sérieusement envisagé, par exemple, pour la décontamination d'effluents nitriques contenant des ions actinides.

### B.II.3 Formation d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np ou Pu).

Les précipités synthétisés ont été calcinés à 1100°C sous diverses atmosphères (air ou argon pendant 1 heure). La variation de la perte de masse de l'échantillon avec la température a été étudiée et les produits issus de la calcination ont été caractérisés afin de :

- déterminer les différentes étapes de formation d'une éventuelle phase de structure PDT à partir des précipités ;
- déterminer l'influence de la présence d'oxygène sur les mécanismes de formation du PDT.

#### B.II.3.1 Caractérisation des produits de calcination du précipité contenant de l'uranium(IV).

Le diagramme de diffraction des rayons X du produit de calcination, sous air ou sous argon, correspond à celui d'une solution solide de PDT contenant 20% en mole d'uranium par rapport à la quantité totale d'actinides d'après les paramètres de maille calculés (Tableau 28). Cette quantité d'uranium dans la structure du PDT est conforme aux résultats d'analyses précédents (§ B.II.2.1.1).

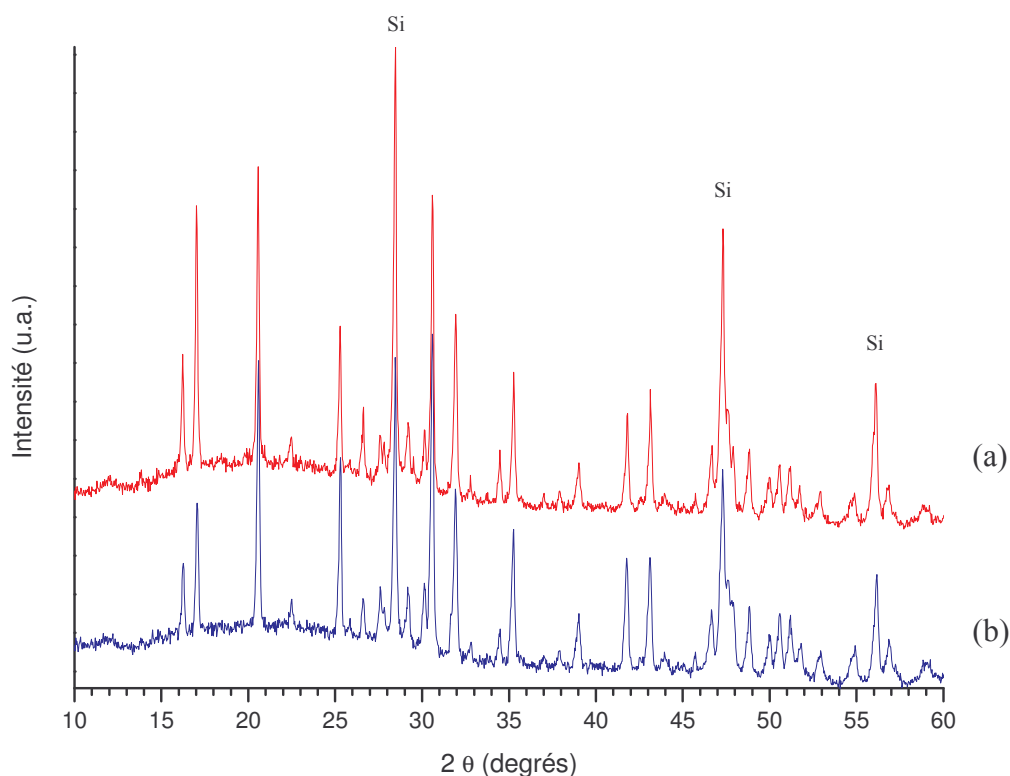


Figure 48 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides de PDTU obtenues sous air (a) et sous argon (b) par calcination de PVH (Th,U).

Tableau 28 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTU obtenues par calcination à 1100°C (air, argon).

Calcination	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å)
Sous air	12,829(4)	10,409(4)	7,052(3)	941(1)
Sous argon	12,840(7)	10,416(5)	7,052(5)	943(2)
Calculés*	12,829(3)	10,407(3)	7,048(2)	941(8)

\* Valeurs calculées pour une solution solide de PDTU contenant 20% en mole d'uranium(IV) [DAC98A].

Ainsi, la calcination sous air d'un composé phosphaté contenant de l'uranium(IV) n'a pas conduit à la formation d'un composé de type  $U(UO_2)(PO_4)_2$  suite à l'oxydation de l'uranium au degré d'oxydation (VI) comme cela est reporté dans la littérature pour d'autres voies de synthèse. L'uranium est donc stabilisé au degré d'oxydation (IV) dans la structure PVH lors de la calcination sous air. De plus, les courbes d'ATG et de DSC sont identiques à celles enregistrées lors de la calcination du PVH (Figure 38) sous air. Les pertes de masse totales sont, aux erreurs de mesure près, du même ordre de grandeur quelle que soit l'atmosphère utilisée. Sur la courbe de DSC (Figure 49) enregistrée lors de la calcination sous air, les pics endothermiques observés à une température inférieure à 110°C correspondent au départ d'eau non ou faiblement liée ; l'intensité de ces pics étant très fortement diminuée sous argon. Entre 150°C et 250°C, le même pic endothermique est observé sous air et sous argon puis, après 250°C, les signaux DSC sont superposables. Le pic exothermique attendu vers 950°C, qui correspond au changement de la forme basse température du PDT en PDT, n'est pas observé.

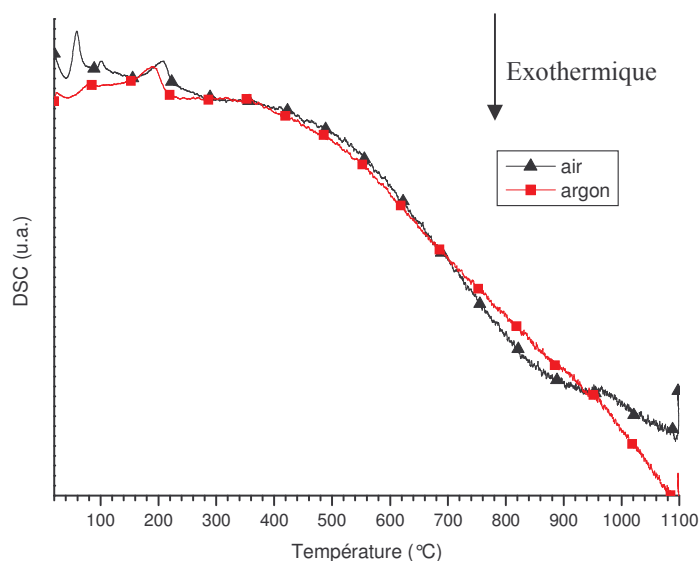


Figure 49 : Courbes de DSC enregistrées lors de la calcination de PVH (Th,U) à 1100°C sous air (▲) et sous argon (●) (rampe de montée 5°C.min<sup>-1</sup>).

Le mécanisme de transformation du PVH (Th,U) en PDTU présente des similitudes avec celui du PVH en PDT ; l'atmosphère ne semblant pas jouer un rôle significatif. De plus, une solution solide de PDTU à partir de ce PVH (Th,U) a été préparée après traitement sous air (statique) ce qui n'avait pas encore été observé en utilisant les autres voies de synthèses.

### B.II.3.2 Caractérisation des produits de calcination du précipité contenant du neptunium(IV).

Diverses techniques d'analyse ont permis d'étudier les réactions conduisant à la formation de solutions solides en fonction de la température de calcination, de l'atmosphère utilisée et du rapport molaire Np/Th du précipité, en considérant un rapport molaire initial  $P/An = 3/2$  ( $An = Th$  et  $Np$ ).

#### B.II.3.2.1 Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de rapport molaire Np/Th des produits calcinés à haute température.

##### - Pôle pur à base de neptunium.

L'atmosphère gazeuse (air ou argon) ne paraît pas avoir d'influence sur la nature et la composition des produits de calcination. Comme cela a déjà été mentionné, la phase  $Np(OH)PO_4, x H_2O$  réagit à  $400^\circ C$  avec une seconde phase présente initialement dans le mélange pour former le PVH (Np) (à cette température, le PHPT est déjà transformé sous la forme basse température du PDT).

Plusieurs raies supplémentaires sont observées (Figure 50) et peuvent être attribuées aux produits de décomposition de « PVH (Np) » à plus haute température à savoir  $\alpha-NpP_2O_7$  et  $Np_2O(PO_4)_2$ .

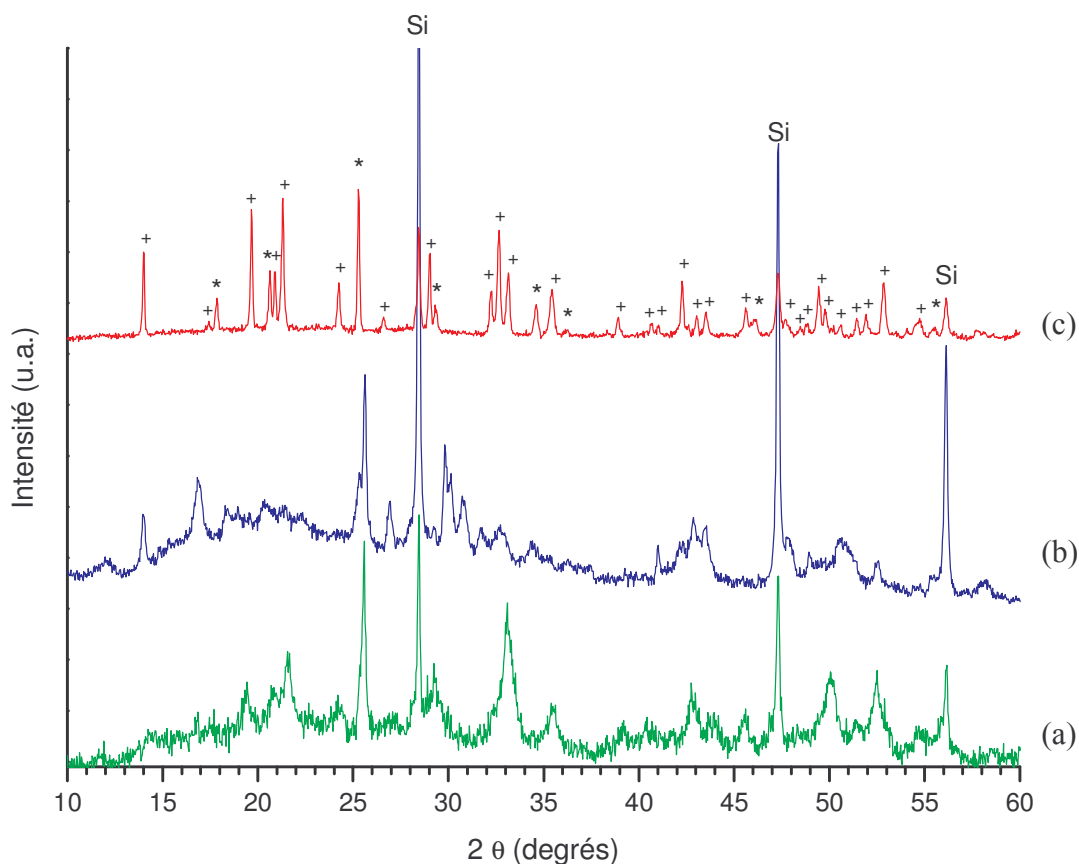


Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X du « PVH (Np) » précipité (a), et après traitement à  $400^\circ C$  (b), à  $1100^\circ C$  (c). Raies caractéristiques de  $NpP_2O_7$  (\*) et de  $Np_2O(PO_4)_2$  (+).

A 1100°C, le diagramme de diffraction des rayons X des produits de calcination met en évidence la formation de deux phases :

- une phase  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,
- une phase  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$ .

La formation de ces deux phases, après calcination à 1100°C, correspond aux phases attendues, déjà observées lors d'une étude antérieure par voie humide [DAC98B] en considérant un rapport molaire  $\text{P/Np} = 3/2$ . Les paramètres de maille de ces deux composés (Tableau 29) corroborent ceux fournis dans la littérature [DAC98B]. De plus, pour  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , l'indexation a permis de préciser les paramètres de maille reportés dans la littérature [DAC98B] (Annexe 6).

Tableau 29 : Paramètres de maille des phases formées après calcination à 1100°C du « PVH (Np) ».

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	7,038(1)	9,015(2)	12,603(3)	799,7(5)
[DAC98B]	7,033(2)	9,024(3)	12,587(6)	799(1)
$\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$	8,591(4)	-	-	634,2(9)
[DAC98B]	8,586(1)			633,0(3)

Par conséquent, la préparation d'un précipité phosphaté à base de neptunium, dans le rapport molaire  $\text{P/Np} = 3/2$ , par voie hydrothermale, conduit initialement à un système polyphasé dont l'une des phases correspond à  $\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, x \text{H}_2\text{O}$ . Pour une température de 400°C, les diverses phases initiales réagissent pour former PVH (Np). A plus haute température (1100°C, par exemple), le PVH (Np) est décomposé en  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et en  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  quelle que soit l'atmosphère de calcination utilisée.

### - Composé de rapport molaire $\text{Np/Th} = 3$ .

Comme pour le pôle pur à base de neptunium, la calcination à 1100°C sous air ou sous argon du précipité de rapport molaire  $\text{Np/Th} = 3$  conduit systématiquement à un système polyphasé contenant le solide  $\text{Th}_{2-x}\text{Np}_x\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Les phases secondaires obtenues dépendent ensuite de l'atmosphère employée.

Sous air, bien que les diagrammes de diffraction des rayons X des précipités (Figure 51) soient similaires pour les rapports molaires  $\text{Np/Th}$  égaux à 3 et 1/0, une phase de structure PDT est obtenue en plus de  $\text{Th}_{2-x}\text{Np}_x\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et de  $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{Np}_x\text{P}_2\text{O}_7$ . Les paramètres de maille calculés pour cette phase sont :

$$a = 12,72(1) \text{ \AA}, b = 10,29(2) \text{ \AA}, c = 6,965(8) \text{ \AA} \text{ soit } V = 912(3) \text{ \AA}^3 \quad (52.)$$

Ils correspondent à ceux d'une solution solide de PDTNp pour laquelle la valeur de  $x_{\text{Np}}$  est voisine de  $2,5 \pm 0,2$  ce qui semble indiquer que la limite d'incorporation du neptunium dans la phase PDT reportée dans la littérature ( $x_{\text{Np}} = 2,1 \pm 0,1$ ) soit ici légèrement dépassée.

En revanche, la calcination à 1100°C sous argon a toujours conduit à l'obtention d'un système polyphasé constitué de  $\text{Th}_{2-x}\text{Np}_x\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et de  $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{Np}_x\text{P}_2\text{O}_7$ . Qu'ils soient obtenus après calcination sous air ou sous argon, leurs paramètres de maille respectifs ne permettent



pas de déterminer les valeurs de  $x$  et de  $y$  en raison de la très faible quantité de thorium considérée dans chacune des deux phases.

A noter qu'à 400°C, le résidu de calcination est amorphe contrairement aux autres rapports Np/Th.

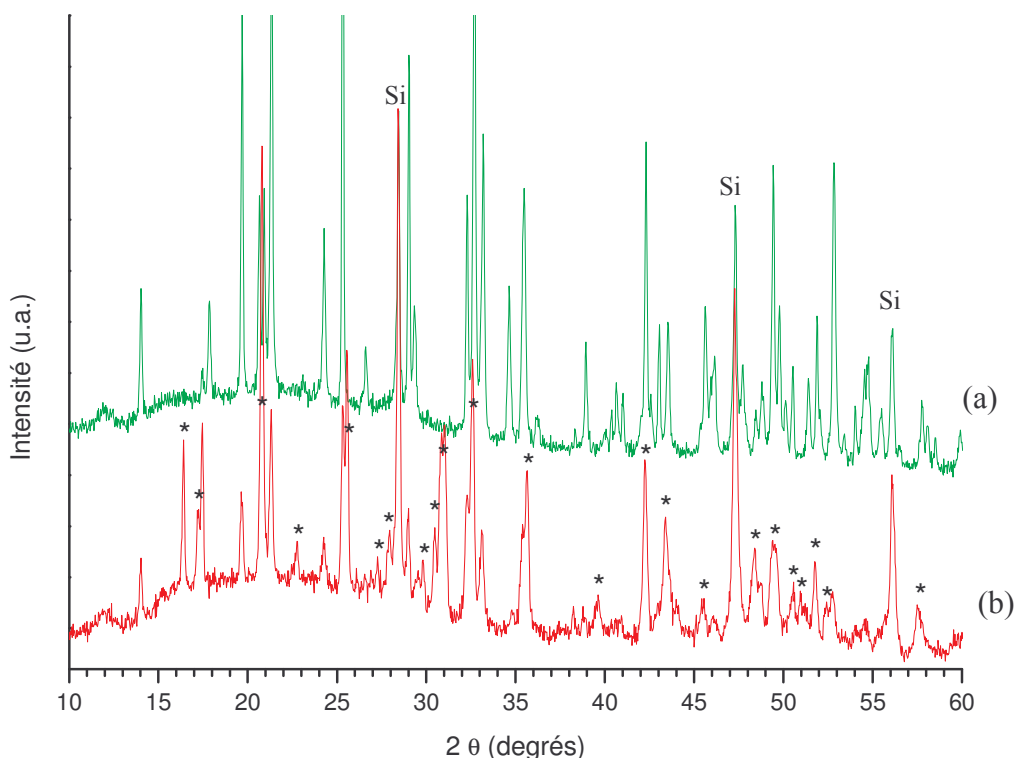


Figure 51 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination à 1100°C sous argon (a) et sous air (b) du précurseur PVH (Th,Np) préparé en considérant un rapport molaire Np/Th = 3.

\* Raies caractéristiques de la solution solide de PDTNp.

### - Composé de rapport molaire Np/Th = 1.

D'après les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 52), la nature des produits de calcination du précipité de rapport molaire Np/Th = 1 est indépendante de l'atmosphère employée.

A 400°C, le diagramme de diffraction des rayons X correspond toujours au PVH (Th,Np) ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus dans le cas de l'uranium(IV) en milieu chlorhydrique [CLA03]. Ainsi, les phases secondaires observées après précipitation ont probablement réagi pour former le PVH (Th,Np) conformément à ce qui a été observé dans le cas PVH (Np).

Après calcination à 1100°C, le système est constitué de trois phases :

- une solution solide de PDTNp de formule  $\text{Th}_{4-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  dans laquelle le neptunium(IV) est substitué au thorium,
- deux phases  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  mineures pouvant contenir de faibles quantités de thorium.

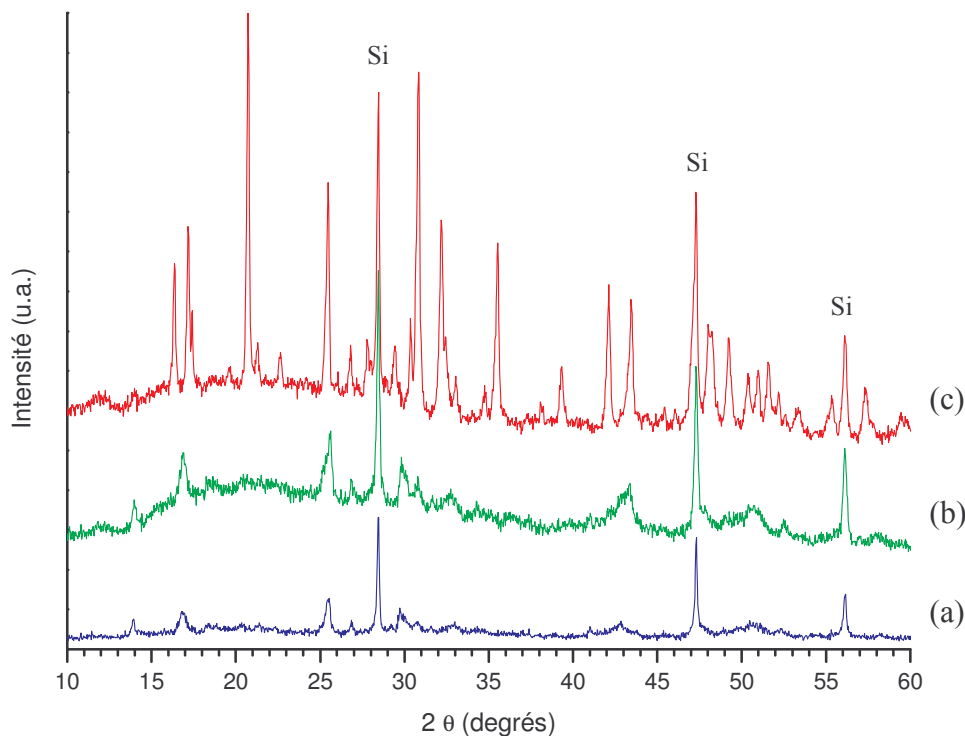


Figure 52 : Diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre du précipité obtenu pour le rapport molaire Np/Th = 1 (a) et après calcination à 400°C (b) et 1100°C (c).

Les paramètres de maille de la solution solide de PDTNp sont supérieurs aux valeurs calculées d'après les variations des paramètres de maille reportés dans la littérature [DAC98A]. La valeur de  $x_{\text{Np}}$  dans la phase  $\text{Th}_{4-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  est alors évaluée à  $1,80 \pm 0,09$  au lieu de 2,00 d'après ces équations. Cela est cohérent avec l'observation de phases secondaires minoritaires  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$ . Toutefois, la limite d'incorporation du neptunium dans la structure du PDT étant proche, il est fort probable que le neptunium ne s'incorpore donc pas totalement dans la structure du PDT en raison d'hétérogénéités locales sur la répartition du thorium et du neptunium dans le mélange solide initial.

La difficulté de mise en évidence de la phase  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$  réside dans le fait que la plupart de ses pics sont masqués par ceux des solutions solides de PDTNp associées. Toutefois, sa présence est admise par l'observation d'un épaulement vers  $17^\circ$  ( $2\theta$ ), caractéristique de ce composé (Figure 52 (c)).

#### - Composé de rapport molaire Np/Th = 1/4.

Le diagramme de diffraction des rayons X du précipité de rapport molaire Np/Th = 1/4 calciné sous air ou sous argon, correspond à celui d'une solution solide de PDTNp. De plus, les paramètres de maille sont en accord avec ceux calculés d'après leurs variations en fonction du taux d'insertion du neptunium(IV) dans la littérature [DAC98A]. Ainsi, une solution solide de PDTNp contenant 20% de neptunium par rapport à la quantité totale d'actinides a été préparée. Sa formation est ici indépendante de l'atmosphère employée.

*Lorsque le rapport molaire Np/Th est inférieur à 1, une solution solide monophasée de PDTNp est formée après calcination à 1100°C indépendamment de l'atmosphère considérée.*

*Lorsqu'il atteint 1, un système polyphasé constitué majoritairement de PDTNp (quelle que soit l'atmosphère utilisée pour la calcination) et de deux autres phases mineures ( $Np_2O(PO_4)_2$  et  $\alpha-NpP_2O_7$ ) est obtenu. Le taux d'incorporation du neptunium dans la phase PDT est alors proche de celui proposé dans la littérature [DAC98B].*

*Lorsque le rapport molaire Np/Th est supérieur à 1, le système est toujours polyphasé. Il est constitué de  $Th_{2-x}Np_xO(PO_4)_2$  et de  $\alpha-Th_{1-x}Np_xP_2O_7$ . Cependant, une solution solide de PDTNp est formée sous air en plus des deux phases précédentes. La limite d'incorporation du neptunium semble donc très légèrement plus élevée après traitement thermique sous air que sous argon et dépasse légèrement la valeur reportée dans la littérature [DAC98B]. Des techniques de caractérisation complémentaires devraient être entreprises pour préciser cette valeur.*

*En ce qui concerne la tentative de synthèse du « PDNp », la calcination à 1100°C, sous air ou sous argon, du PVH (Np) conduit à sa décomposition en  $Np_2O(PO_4)_2$  et en  $\alpha-NpP_2O_7$ . Ainsi, le composé  $Np_4(PO_4)_4P_2O_7$  n'a pas pu être synthétisé ce qui confirme l'existence, déjà admise, d'une limite d'incorporation du neptunium(IV) dans la structure du PDT [DAC98B].*

### B.II.3.2.2 Analyses thermiques.

Les courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors des calcination sous air et sous argon, pour les échantillons de rapports molaires Np/Th = 1/4 et 1, sont similaires à celles enregistrées pour le PVH (Figure 38). Les mécanismes de formation d'une phase PDT sont donc indépendants de la quantité de neptunium tétravalent incorporé pour de tels taux de substitution. De plus, dans chaque cas, la perte de masse totale est conforme à celle attendue et s'établit entre 4 et 6% de la masse initiale ce qui équivaut au départ de 3 ou 4 moles d'eau par mole de PDT (ou de PDTNp).

Pour le rapport molaire Np/Th = 3, les courbes d'ATG et de DSC enregistrées dépendent de l'atmosphère utilisée (Figure 53) en accord avec les observations effectuées à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. En effet, sous air, un pic exothermique à 802°C est observé alors que la masse demeure quasi-constante. Ce pic, non observé sous argon, correspond probablement au pic de cristallisation du PDTNp. De plus, pour une température inférieure ou égale à 200°C, les courbes d'ATG et de DSC diffèrent de celles enregistrées dans des rapports molaires Np/Th plus faibles. A ces températures, la solution solide de PDTNp préparée à partir d'un rapport molaire Np/Th = 3 présente un comportement différent de celui observé pour les autres rapports.

Sous argon, pour l'échantillon de rapport molaire Np/Th = 3, les courbes d'ATG et de DSC enregistrées sont similaires à celles obtenues pour le PVH (Np).

La différence de perte de masse totale entre la calcination sous air et sous argon est due à une plus grande quantité d'eau non liée dans l'échantillon calciné sous air par rapport à celui calciné sous argon.

En ce qui concerne le « PVH (Np) », les courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors des calcinations sous air et sous argon sont identiques, ce qui est cohérent avec les diagrammes de

diffraction des rayons X enregistrés avant et après traitement thermique. L'atmosphère n'a alors pas d'influence sur la formation de  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et de  $\alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$ .

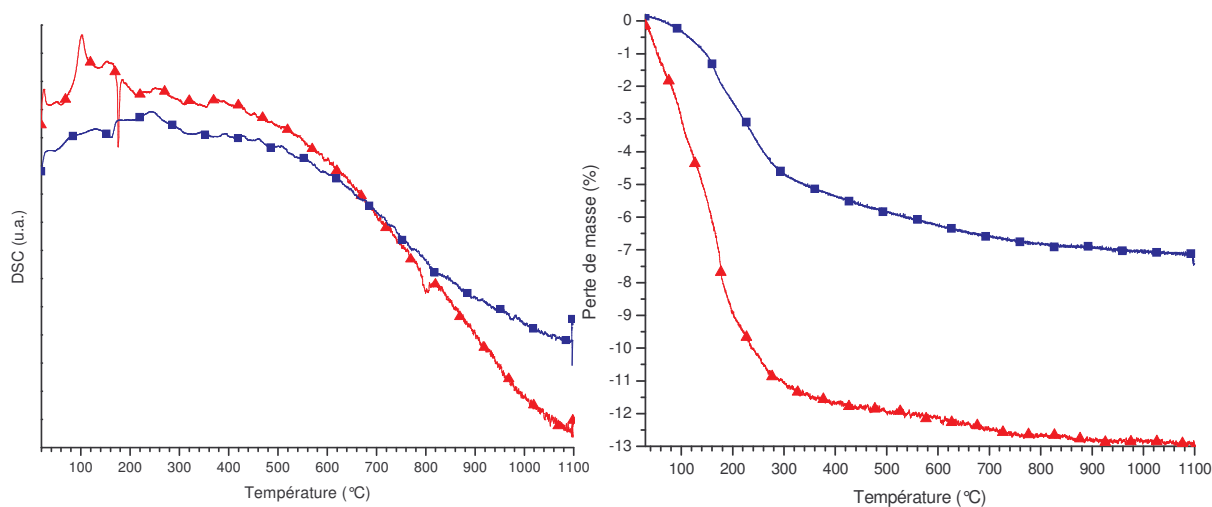


Figure 53 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors de la calcination jusqu'à 1100°C du précipité de rapport molaire Np/Th = 3 sous argon (■) et sous air (▲).

*Les courbes d'ATG et de DSC viennent à l'appui des observations issues de l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X à propos de l'influence de l'atmosphère de calcination en fonction du rapport molaire Np/Th.*

### B.II.3.2.3 Degré d'oxydation du neptunium après calcination.

En considérant les spectres d'absorption UV-visible connus du neptunium en solution pour plusieurs degrés d'oxydation, le massif observé entre 650 et 750 nm est caractéristique du neptunium(IV) (Figure 54). Le neptunium(VI), habituellement caractérisé par une forte bande d'absorption en dessous de 400 nm, n'est pas observé ici. En revanche, aucune information concluante ne peut être déduite quant à la présence de neptunium(V) qui semble toutefois peu probable. Par conséquent, il semble que le neptunium soit au degré d'oxydation (IV) dans les précipités pour tous les rapports molaires Np/Th étudiés, conduisant à la couleur verte des solides préparés.

Après calcination sous air ou sous argon des précipités de rapports molaires Np/Th = 1/4 et 1, le degré d'oxydation (IV) du neptunium est conservé. En effet, les spectres d'absorption UV-visible (Figure 55) des produits de calcination comprennent tous les bandes d'absorption du neptunium(IV) et aucune bande caractéristique du neptunium(VI). Toutefois, l'absence de neptunium(V) ne peut pas être certifiée ici puisque sa bande d'absorption caractéristique se situe en dehors du domaine étudié.

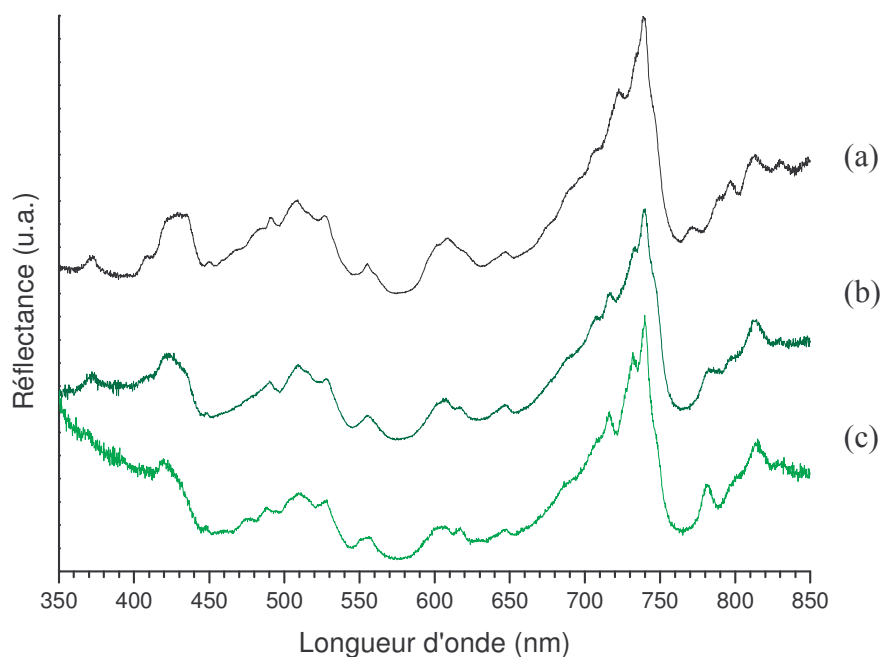


Figure 54 : Spectres d'absorption UV-visible des précipités obtenus pour les rapports molaires Np/Th égaux à 3 (a), 1 (b) et 1/4 (c).

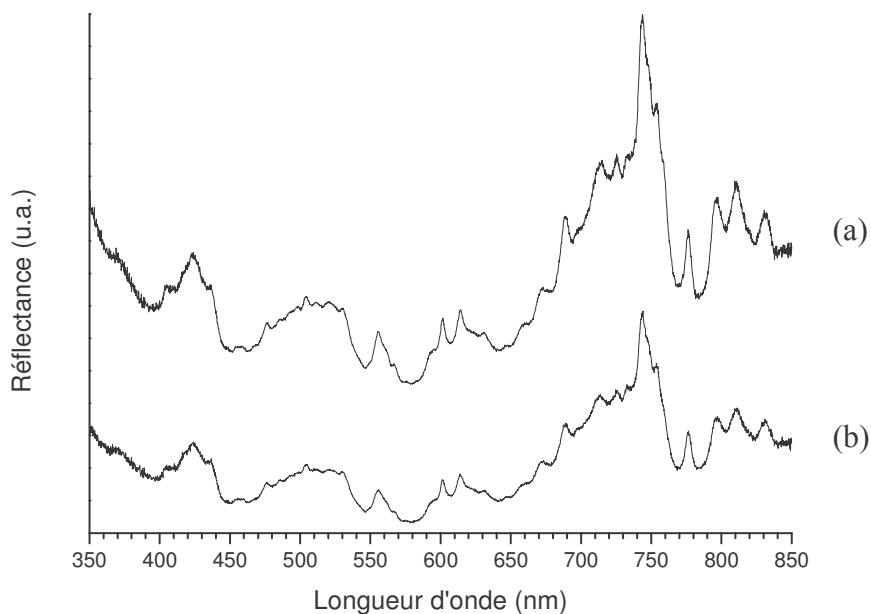


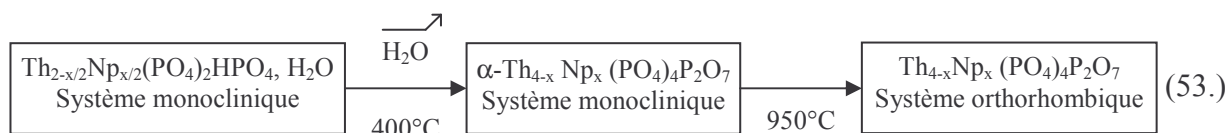
Figure 55 : Spectres d'absorption UV-visible du précipité de rapport molaire Np/Th = 1 calciné à 1100°C, sous air (a) et sous argon (b).

#### B.II.3.2.4 Conclusion.

La transformation à haute température des précipités synthétisés par voie hydrothermale est modifiée selon le rapport molaire initial Np/Th et parfois selon la nature de l'atmosphère gazeuse utilisée.

Lorsque le rapport molaire Np/Th est inférieur à 1, la transformation à haute température du précipité en solution solide de PDTNp se fait toujours selon le même processus. Après départ de l'eau résiduelle adsorbée sur le solide, le précipité, de structure PVH et de rapport molaire P/(Np+Th) égal à 3/2, se déshydrate progressivement, puis les groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  se transforment en entités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  jusqu'à une température voisine de 400°C. A 400°C, la forme basse température du PDT présente une structure similaire à celle du PHPT. Elle se transforme en PDT à partir de 950°C environ.

Ainsi, les réactions successives se produisant lors de la calcination sont en accord avec les résultats reportés pour le PVH et les solutions solides de PVH (Th,U) [DAC03].



Lorsque le rapport molaire initial Np/Th est supérieur à l'unité, deux phases cristallisées  $\alpha\text{-MP}_2\text{O}_7$  et  $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  (M = Np et Th) sont obtenues après traitement thermique à 1100°C sous argon ou sous air. Néanmoins, sous air, ces deux phases sont minoritaires par rapport à la solution solide de PDTNp. Il semble que ces deux phases mineures se forment plus difficilement sous air que sous argon.

En outre, après calcination sous air, la structure PDT peut incorporer jusqu'à  $62 \pm 6\%$  en mole de neptunium, valeur légèrement supérieure à la limite reportée dans la littérature [DAC98A].

En ce qui concerne le pôle pur à base de neptunium, bien qu'une phase de structure PVH (Np) soit formée à 400°C, seuls les composés  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NpP}_2\text{O}_7$  sont observés après traitement à haute température ( $\theta = 1100^\circ\text{C}$ ), confirmant l'impossibilité de préparation du Phosphate Diphosphate de Neptunium(IV).

L'ensemble des résultats relatifs à l'incorporation du neptunium dans le PDT à partir de la voie hydrothermale est reporté dans le tableau 30.

Tableau 30 : Nature des solides préparés lors de l'étude de l'incorporation du neptunium(IV) dans le PDT.

Np/Th	$x_{\text{Np}}$ du PDTNp escompté	Solide précipité	Système obtenu après calcination à 1100°C		$x_{\text{Np}}$ du PDTNp obtenu
			Sous air	Sous argon	
1/4	0,8	PVH (Th,Np)	PDTNp	PDTNp	0,8
1	2	PVH (Th,Np) $\varepsilon \text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, n \text{H}_2\text{O} + \varepsilon$ troisième phase**	PDTNp + $\varepsilon \text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \varepsilon \alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$	PDTNp + $\varepsilon \text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \varepsilon \alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$	1,8
3	2,1	$\text{M}(\text{OH})\text{PO}_4, n \text{H}_2\text{O}^* +$ seconde phase**	PDTNp + $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-MP}_2\text{O}_7$	$\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2^* + \alpha\text{-MP}_2\text{O}_7^*$	2,3
1/0	-	$\text{Np}(\text{OH})\text{PO}_4, n \text{H}_2\text{O} +$ seconde phase**	$\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$	$\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \alpha\text{-NpP}_2\text{O}_7$	-

\* M = Np et Th.

\*\* phase non identifiée introduite pour justifier le rapport molaire Np/Th de 3/2. Ces phases sont probablement du type  $\text{Th}_{1-x}\text{Np}_x\text{P}_2\text{O}_7, n \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Th}_{1-x}\text{Np}_x(\text{HPO}_4)_2, n \text{H}_2\text{O}$ .

### B.II.3.3 Caractérisation des produits de calcination du précipité contenant du plutonium(IV).

#### B.II.3.3.1 Diffraction des rayons X des produits calcinés.

Les produits de calcination des précipités contenant du plutonium(IV) et du thorium, présentent un diagramme de diffraction des rayons X dépendant du rapport molaire initial Pu/Th (Figure 56).

##### - Pôle pur à base de plutonium.

Le produit de calcination du précipité à base de plutonium à 1100°C est constitué de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de PuPO<sub>4</sub> (structure monazite). Les paramètres de maille de ces deux phases sont regroupés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Paramètres de maille de PuPO<sub>4</sub> et de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
PuPO <sub>4</sub> *	6,747(2)	6,974(2)	6,438(3)	103,68(3)	294,4(3)
[BJO58]	6,73	7,00	6,42	103,80	293,72
$\alpha$ -PuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8,554(2)				625,8(5)
[BJO58]	8,560(6)				627(2)

\* Paramètres calculés à partir des raies non superposées avec celles de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Une phase de Phosphate Diphosphate de Plutonium(IV) n'a donc pas été obtenue ce qui est en très bon accord avec les résultats reportés dans la littérature [DAC98A]. Pour cette raison, la substitution du thorium par le plutonium(IV) dans la structure du PDT n'est pas totale.

##### - Composé de rapport molaire Pu/Th = 1.

D'après l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X, la calcination, à haute température sous air ou sous argon, du solide de rapport molaire Pu/Th = 1, conduit à différents systèmes dépendants de l'atmosphère de calcination.

Sous air, le diagramme correspond à celui d'une solution solide de PDTPu dans laquelle le taux d'incorporation du plutonium est voisin de  $47 \pm 3$  % en mole par rapport à la quantité totale d'actinides (valeur déterminée à partir de la variation des paramètres de maille [DAC98A]) : sa composition est alors Th<sub>2,14</sub>Pu<sub>1,86</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (incertitude absolue de 0,11 sur la valeur des coefficients stœchiométriques du thorium et du plutonium).

Sous argon, un système polyphasé est obtenu. Il est constitué d'une solution solide de PDTPu, de PuPO<sub>4</sub> et de  $\alpha$ -Th<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les paramètres de maille de PuPO<sub>4</sub> correspondent à ceux calculés précédemment (Tableau 31). En revanche, ceux de la phase diphosphate correspondent à ceux d'une solution solide  $\alpha$ -Th<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> contenant  $42 \pm 1$  % de plutonium soit  $\alpha$ -Th<sub>0,58</sub>Pu<sub>0,42</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. D'après les paramètres de maille de la solution solide de PDTPu, le taux d'incorporation du plutonium dans le solide s'établit à  $42 \pm 6$  % ce qui correspond à Th<sub>2,3</sub>Pu<sub>1,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Par conséquent, la limite d'incorporation expérimentale du plutonium(IV) sous argon semble en bon accord avec celle reportée dans la littérature (42 %) [DAC98A].

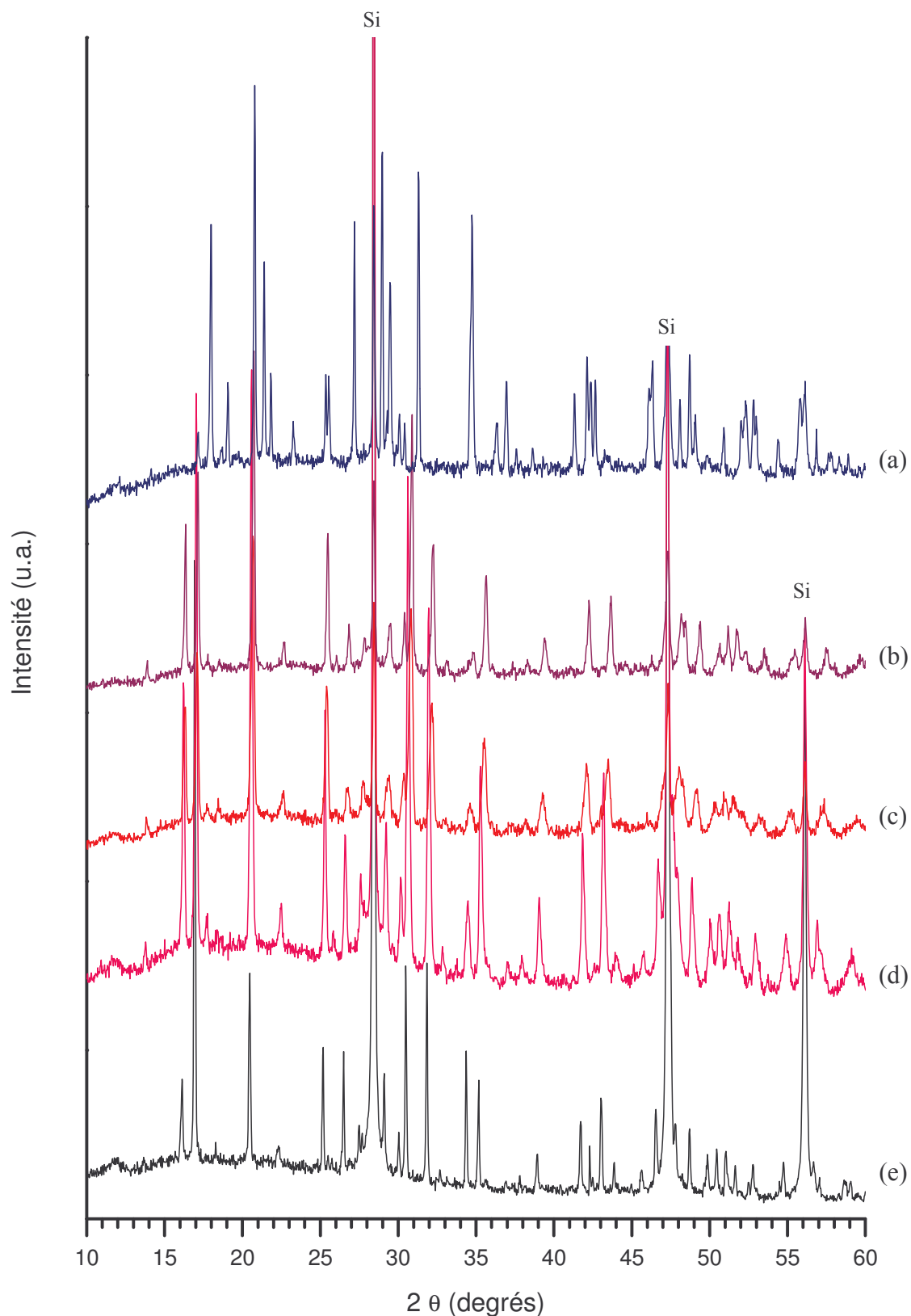


Figure 56 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination sous air à 1100°C des pôles purs à base de plutonium (a) et de thorium (e), et des échantillons de PVH (Th,Pu) en considérant un rapport molaire Pu/Th de 1 (b), 2/3 (c) et 1/4 (d).



En conclusion, la limite d'incorporation du plutonium dans une structure PDT, à partir du PVH (Th,Pu), paraît indépendante de l'atmosphère de calcination. La quantité maximale de plutonium introduite dans la structure du PDT après calcination sous argon ( $42 \pm 6$  % en mole) ou sous air ( $47 \pm 3$  % en mole) est compatible avec la limite maximale reportée ( $42 \pm 2$  % en mole) dans la littérature [DAC98B].

### - Composés de rapports molaires Pu/Th = 1/4 et 2/3.

La calcination à 1100°C des précipités de rapport molaire Pu/Th = 1/4 ou 2/3 conduit à la formation d'une solution solide de PDTPu dont les paramètres de maille sont en assez bon accord avec ceux calculés d'après les variations en fonction du rapport molaire Pu/Th reportées dans la littérature [DAC98A].

Tableau 32 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTPu.

Pu/Th	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
1/4**	12,83(1)	10,42(1)	7,053(8)	944(3)
Calculé*	12,829(1)	10,407(1)	7,048(1)	941(2)
2/3**	12,81(2)	10,39(1)	7,033(9)	936(4)
Calculé*	12,786(1)	10,383(1)	7,027(1)	933(2)

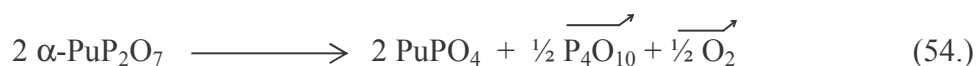
\* Valeurs calculées d'après [DAC98A]

\*\* Etalonnage réalisé à l'aide d'un étalon externe ce qui induit une erreur importante lors de la détermination des paramètres de maille.

### B.II.3.3.2 Analyses thermiques.

Les courbes d'ATG et de DSC enregistrées pour des rapports molaires Pu/Th = 1/4, 2/3 et 1, sont similaires à celles du PVH (Figure 38). L'atmosphère gazeuse n'a aucune influence sur la nature de ces courbes. La perte de masse relative s'établit toujours entre 4 et 6% de la masse initiale.

Les courbes d'ATG et de DSC enregistrées pour le pôle pur à base de plutonium présentent des différences significatives par rapport aux précédentes. Une première perte de masse observée entre 20 et 300°C s'accompagne d'un pic endothermique centré vers 160°C (Figure 57). Comme cela a déjà été évoqué, ce phénomène correspond au départ de molécules d'eau puis à la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate. Cette perte de masse s'étend jusqu'à 500°C environ. Entre 800°C et 1040°C, un pic exothermique est observé et peut être attribué à la décomposition partielle du diphosphate  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en PuPO<sub>4</sub> selon la réaction :



D'après la perte de masse observée, environ 10% de  $\alpha$ -PuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est transformé en PuPO<sub>4</sub> en 1 heure dans nos conditions expérimentales ( $\theta = 1100^\circ\text{C}$ ).

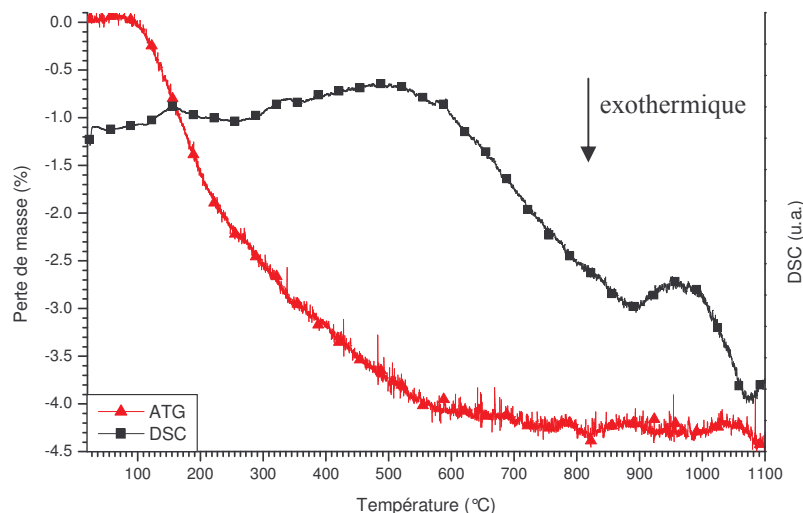


Figure 57 : Courbes d'ATG et de DSC enregistrées lors du traitement thermique du PVH (Pu).

### B.II.3.3.3 Degré d'oxydation du plutonium après calcination.

Le spectre d'absorption UV-visible de la solution solide de PDTPu (Figure 58) ne ressemble à aucun spectre répertorié du plutonium. Cependant, dans des rapports molaires Pu/Th = 1/4 ou 2/3, le plutonium est présent au degré d'oxydation (IV) car seule une phase PDTPu de couleur rose est obtenue. La modification du spectre d'absorption UV-visible du plutonium(IV) dans le précipité calciné par rapport au précipité initial est liée à la modification de structure cristalline.

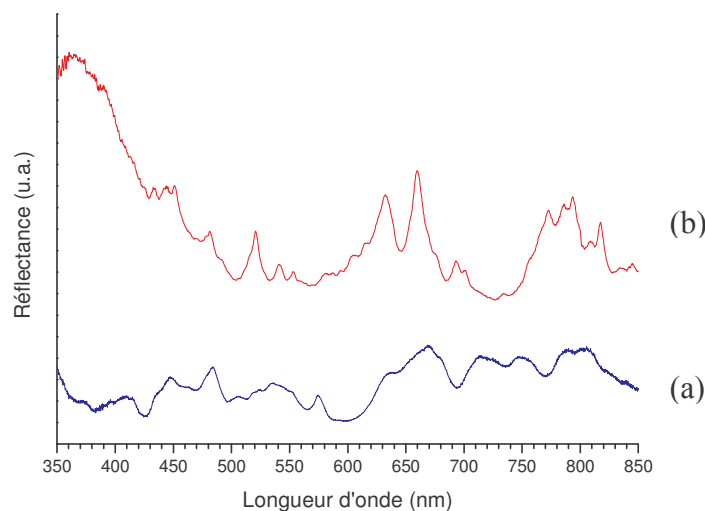


Figure 58 : Spectres d'absorption UV-visible du PVH (Th,Pu) de rapport molaire Pu/Th = 1/4 (a) et de son produit de calcination à 1100°C (b) (PDTPu avec Pu/Th = 1/4).

*Comme pour le neptunium, la limite d'incorporation du plutonium dans la structure du PDT est sensiblement la même selon l'atmosphère de calcination : sous argon, cette limite est de  $42 \pm 6$  % alors qu'elle est de  $47 \pm 3$  % sous air. Ces valeurs sont en très bon accord avec la limite reportée dans la littérature ( $41 \pm 3$  %). En deçà de la limite d'incorporation du plutonium dans la structure du PDT, une solution solide de PDTPu est obtenue.*

*En revanche, au delà de cette limite, un système polyphasé constitué d'une solution solide de PDTPu et de phases mineures telles que  $\alpha$ - $Th_{1-x}Pu_xP_2O_7$  et  $PuPO_4$  est préparé.*

### B.II.3.4 Bilan concernant l'incorporation des actinides(IV).

En milieu phosphorique et nitrique, le thorium et éventuellement un autre actinide comme l'uranium(IV), le neptunium(IV) et le plutonium(IV), forment un gel dans le rapport molaire  $P/(Th+An) = 3/2$  ( $An = U, Np$  ou  $Pu$ ). Les actinides demeurent majoritairement au degré d'oxydation (IV) lors de la formation de ces gels.

Après traitement entre 90 et 130°C en système clos pendant 3 à 5 semaines, les gels sont transformés en précipités cristallisés. Pour des rapports molaires  $An/Th$  inférieurs ou égaux à 1, les précipités ont tous la structure du PVH ( $Th_{2-x/2}An_{x/2}(PO_4)_2HPO_4, H_2O$ , système monoclinique). Les paramètres de maille calculés pour chaque précipité varient en fonction de la quantité d'uranium, de neptunium ou de plutonium introduit.

Par ailleurs, les degrés d'oxydation (IV) des actinides sont conservés lors de la précipitation pour tous les rapports  $An/Th$  étudiés.

En ce qui concerne les pôles purs, dans ces conditions de synthèse, le plutonium précipite simultanément au sein de deux phases : une phase de structure PVH et une correspondant à  $Pu(OH)PO_4, x H_2O$  ( $x = 0$  ou  $2$ ). De même, le neptunium précipite partiellement sous la forme de  $Np(OH)PO_4, x H_2O$  ( $x = 0$  ou  $2$ ) et sous une seconde phase non identifiée à ce jour. Cependant, en chauffant ce mélange à 400°C, le PVH ( $Th, Np$ ) est formé.

Le PVH accepte donc chaque actinide(IV) considéré et conduit, après traitement thermique, à l'obtention de solutions solides.

La calcination à haute température (typiquement 1100°C) d'un précipité de rapport molaire  $An/Th$  inférieur à l'unité conduit à la formation d'une solution solide de structure PDT contenant l'actinide considéré. Le neptunium et le plutonium s'incorporent, sous air, dans la structure du PDT respectivement jusqu'à  $60 \pm 10\%$  et de  $47 \pm 3\%$  en mole ce qui est en assez bon accord avec la littérature. Sous argon, ces taux expérimentaux sont légèrement inférieurs.

Par ailleurs, cette étude a permis d'identifier deux nouvelles phases inconnues à ce jour :  $Pu(OH)PO_4, x H_2O$  et  $Np(OH)PO_4, x H_2O$  ( $x = 0$  ou  $2$ ). Ces deux composés ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge et par diffraction des rayons X par la poudre.

## B.III Incorporation simultanée du neptunium(IV) et du plutonium(IV) dans la structure du PDT et de son précurseur.

Le plutonium et le neptunium ne peuvent pas coexister au degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique, ni en milieu phosphorique pour un rapport molaire  $P/An$  initial de  $3/2$ . Par contre le neptunium(IV) peut coexister avec le plutonium(III) en milieu nitrique en présence de réducteur tel que l'ion hydrazinium. Etant donné que la structure PVH paraît spécifique aux actinides(IV), le plutonium(III) ne pourrait pas être incorporé dans cette structure simultanément au neptunium(IV). Ainsi, une immobilisation préalable du neptunium(IV) dans le PVH pourrait être envisagée, puis, après destruction progressive de l'agent anti-nitreux sous l'action de la température, le plutonium(III) pourrait s'oxyder en plutonium(IV) et être à son tour incorporé dans le PVH.

Afin de vérifier cette hypothèse, deux synthèses d'un composé de structure PVH ont été entreprises à partir d'une solution nitrique contenant du thorium, du neptunium(IV) et du plutonium(III), l'une en présence d'ion hydrazinium et d'ion hydroxylammonium en quantité importante et l'autre en présence d'une quantité minimale de chacun de ces ions.

### B.III.1 Caractéristiques des solutions initiales utilisées.

Deux solutions d'actinides en milieu nitrique ont été préparées dans les rapports molaires Np/Pu/Th de 1/1/3. Pour la première, un excès d'ions hydrazinium et hydroxylammonium a été introduit de manière à maintenir leur présence y compris après cinq semaines de synthèse à 130°C. Dans ce cas, la quantité d'agent anti-nitreux est introduite de sorte que sa concentration finale soit au moins de 0,2 M.

Les concentrations de thorium, de neptunium(IV) et de plutonium(III) dans ces solutions sont respectivement de 0,058 M, 0,019 M et 0,019 M pour un volume total de solution d'environ 14,6 mL. Deux gels contenant le thorium, le neptunium et le plutonium respectivement au degré d'oxydation (IV), (IV) et (III) sont alors préparés par ajout d'acide phosphorique à ce mélange de solutions d'actinides dans le rapport molaire P/(Th+An) égal à 3/2 (An = Np et Pu).

Les spectres d'absorption UV-visible du gel et de la solution initiale (Figure 59) prouvent que le degré d'oxydation de chaque actinide n'est pas modifié lors de cette étape.

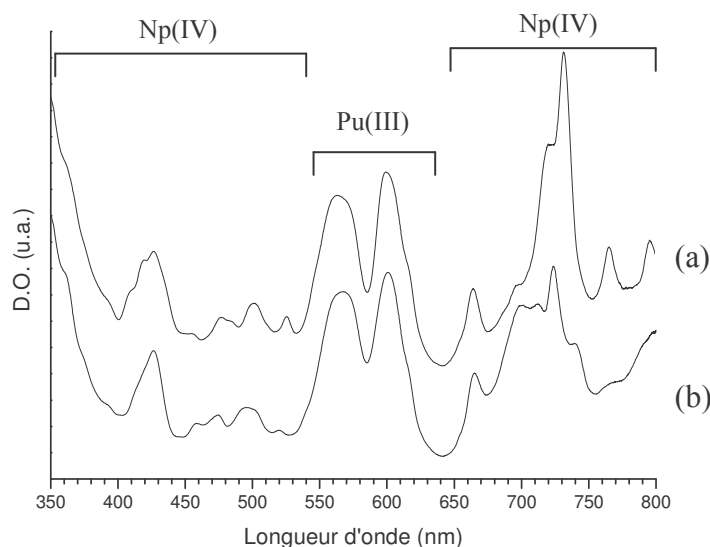


Figure 59 : Spectres d'absorption UV-visible du gel à base de phosphate de thorium, de neptunium(IV) et de plutonium(III) (a) et de la solution nitrique d'actinides initiale (b).

### B.III.2 Formation et caractérisation des précipités.

Les deux gels préparés ont été chauffés à 130°C dans une enceinte hermétique pendant 5 semaines conduisant à la formation de deux précipités. En ce qui concerne la synthèse en présence d'un fort excès d'agents anti-nitreux, un dépôt de couleur bleu foncé a été observé sur les parois du réacteur. Les précipités obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption UV-visible. Les concentrations du neptunium et du plutonium dans le filtrat ont été déterminées par spectrométrie  $\gamma$ .

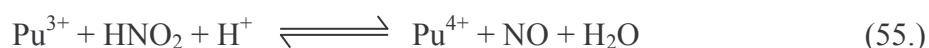
#### B.III.2.1 Analyse du filtrat : bilan en neptunium et plutonium.

Dans le cas d'un excès initial d'agent anti-nitreux, l'analyse du filtrat révèle que seulement 6% du plutonium est demeuré au degré d'oxydation (III). Le plutonium a donc

probablement précipité dans la phase minoritaire observée sur les parois du réacteur. En revanche, le neptunium(IV) est précipité quantitativement car il n'est pas détecté dans le filtrat par spectrométrie  $\gamma$ .

En ce qui concerne le milieu réactionnel contenant initialement les ions hydrazinium et hydroxylammonium uniquement apportés par la solution mère de neptunium, le précipité obtenu contient une fraction importante du plutonium initial (99,7%). Dans le filtrat, du neptunium(V) et du plutonium(VI) sont observés par spectroscopie d'absorption UV-visible. La présence de ces deux actinides à ces degrés d'oxydation révèle donc la disparition des agents anti-nitreux comme cela était attendu.

Ainsi, dans ce dernier cas, l'acide nitreux ou l'un de ces dérivés a probablement partiellement oxydé le neptunium(IV) en neptunium(V) selon un mécanisme identique à celui proposé lors de l'étude de l'incorporation du neptunium dans le PVH en l'absence d'agents anti-nitreux (partie II § B.II.2.2.1). Le facteur de décontamination du neptunium est donc moins important pour une quantité initiale d'agent anti-nitreux plus faible (Tableau 33). Simultanément, la disparition des agents anti-nitreux entraîne l'oxydation du plutonium au degré d'oxydation (IV) selon la réaction [SEA54] :



Dans ces conditions, l'ion nitrate réagit avec le plutonium(IV) pour former du plutonium(VI) (à 95°C,  $t_{1/2} = 45$  min pour  $C_{\text{HNO}_3} = 0,5$  M) [WIC67]. Néanmoins, la présence d'acide nitreux (réducteur du plutonium(VI) [SEA54]) et la précipitation du plutonium(IV) empêche probablement l'oxydation totale de plutonium(IV) en plutonium(VI). Finalement, une faible quantité du plutonium est oxydée au degré d'oxydation (VI). A noter que ces réactions se sont probablement produites lors de la formation du PVH (Th,Pu) mais la présence initiale de plutonium(VI) n'a pas permis de les mettre en évidence.

Tableau 33 : Facteurs de décontamination d'une solution nitrique contenant du neptunium et du plutonium.

Radioélément	[Red]** = 0,2 M	[Red]** = 0,02 M
Pa	$(6,9 \pm 0,9).10^4*$	$630 \pm 50$
Np	$(1,4 \pm 0,2).10^4*$	$70 \pm 20$
Pu	$19 \pm 2$	$320 \pm 60$
Am	$2,4 \pm 0,3$	$14 \pm 2$

\* Facteur de décontamination déduit à partir de la limite de détection.

\*\* [Red] désigne la concentration initiale et totale d'agents anti-nitreux.

### B.III.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X par la poudre.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des précipités préparés sont identiques à ceux enregistrés pour le PVH. Leurs paramètres de maille correspondent à ceux d'un composé de structure PVH contenant un ou plusieurs actinides. Toutefois, les proportions de plutonium et de neptunium ne peuvent pas être déterminées ici à partir des paramètres de maille.

De plus, l'identification par diffraction des rayons X du dépôt observé sur les parois de l'une des enceintes n'a pas été concluante. Cette phase est donc soit amorphe, soit masquée

par le diagramme de la phase majoritaire de structure PVH qui précipite également sur les parois.

### B.III.2.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Le spectre d'absorption UV-visible du précipité, obtenu à partir du gel en présence d'un excès d'agent anti-nitreux, est similaire à celui du PVH (Th,Np) ce qui semble indiquer l'absence de plutonium dans la phase majoritaire. Par contre, en ce qui concerne le second précipité, l'observation d'une bande localisée à 480 nm révèle la présence de plutonium(IV) simultanément à celle du neptunium(IV). Par conséquent, le neptunium(IV) et le plutonium(IV) sont précipités dans la même phase de structure PVH lorsque la quantité initiale d'agent anti-nitreux est minimale.

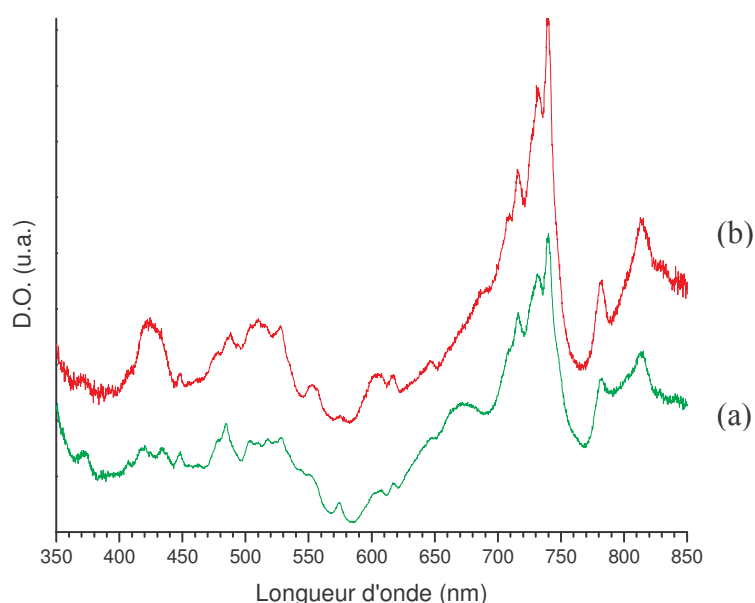


Figure 60 : Spectres d'absorption UV-visible des précipités phosphatés obtenus à partir des gels à base de neptunium et de plutonium avec une concentration d'agents anti-nitreux faible (a) et élevée (b).

En résumé, le neptunium(IV) précipite avec le thorium au sein du PVH. Le plutonium(IV) précipite alors dans un second temps une fois l'agent anti-nitreux détruit. Les deux actinides sont donc quantitativement précipités (rendements supérieurs à 98%).

### B.III.3 Caractérisation des produits de calcination des précipités.

Chacun des deux précipités formés a été calciné à 1100°C sous air ou sous atmosphère inerte pendant 1 heure. Les diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination correspondent à celui d'une solution solide de PDTAn (An = Np et/ou Pu). Dans tous les cas, l'atmosphère gazeuse a peu d'influence sur le diagramme de diffraction des rayons X du produit final préparé (Figure 62).

En ce qui concerne la calcination du précipité synthétisé en présence d'un excès d'agent anti-nitreux, le produit de calcination (sous air ou sous argon) correspond à une solution solide de PDTNp contenant  $30 \pm 3$  % en mole de neptunium par rapport à la quantité totale

d'actinides. Le thorium et le neptunium ont donc probablement précipité de manière quantitative au sein du PVH (Th,Np) contrairement au plutonium. Ce taux de dopage en neptunium (30 %) est cohérent avec celui escompté dans l'hypothèse de l'absence de précipitation du plutonium ( $Np/Th = 1/3$ ).

La calcination à 1100°C, sous argon, de la seconde phase minoritaire prélevée sur les parois du réacteur conduit à un système polyphasé constitué d'une solution solide de PDTNp ( $29 \pm 2$  % en Np), d'une phase  $PuPO_4$  (structure monazite) et de diphosphate  $\alpha-Th_{0,3}Pu_{0,7}P_2O_7$  (Figure 61). La formation des deux dernières phases signifie donc que le plutonium a précipité essentiellement sur les parois du réacteur (notamment sous forme de plutonium(III)).

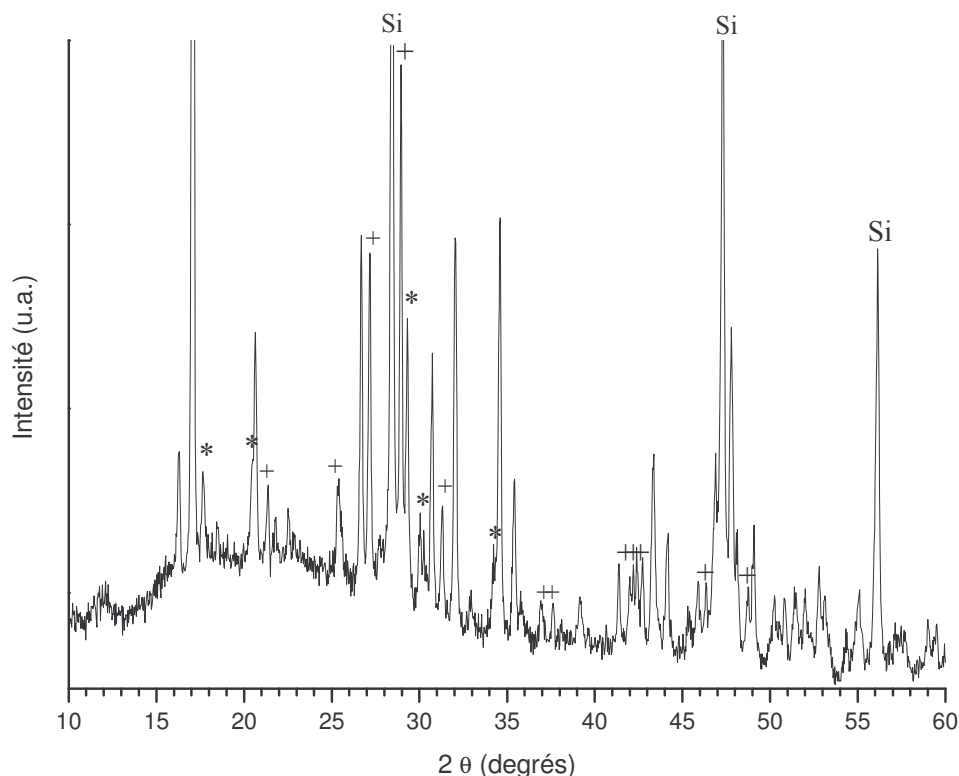


Figure 61 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase précipitée sur les parois du réacteur et calcinée sous argon à 1100°C. Raies de  $\alpha-Th_{0,3}Pu_{0,7}P_2O_7$  (\*) et de  $PuPO_4$ (+).

La calcination du précipité obtenu à partir du gel en présence d'une quantité minimale d'agents anti-nitreux, conduit à la formation d'une solution solide de PDTAn ( $An = Np$  et  $Pu$ ) dont les paramètres de maille sont :

$$a = 12,783(6) \text{ \AA}, b = 10,370(5) \text{ \AA}, c = 7,016(4) \text{ \AA} \text{ et } V = 930(1) \text{ \AA}^3 \quad (56.)$$

Ces paramètres de maille correspondent à un solide contenant environ 30% de neptunium et de plutonium soit moins que la valeur attendue (40%) si deux phases PDTNp et PDTPu sont simultanément formées. Néanmoins, une solution solide de structure PDT contenant à la fois du neptunium et du plutonium, notée PDTNpPu, a été formée.

En outre, deux phases minoritaires  $Th_{0,2}Pu_{0,8}P_2O_7$  et  $PuPO_4$  sont observées sur ce diagramme (Figure 62). D'après l'étude relative à l'incorporation du plutonium, la présence de ces deux phases semble indiquer que la quantité de plutonium incorporable dans la structure du PDT soit proche de la quantité maximale ( $Np/Pu/Th = 1/1/3$ ).

En conclusion, la calcination du précipité obtenu à partir d'un gel avec ajout d'agents anti-nitreux conduit à la formation d'une solution solide de PDTNp contenant environ 30% en mole de neptunium par rapport à la quantité totale d'actinides. Le plutonium précipite alors dans une ou plusieurs phases conduisant après calcination à un système polyphasé constitué de  $\alpha$ - $\text{Th}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{PuPO}_4$ . La calcination du second précipité conduit à la formation d'un mélange constitué d'une solution solide de PDTNpPu et de deux phases mineures :  $\alpha$ - $\text{Th}_{0,2}\text{Pu}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{PuPO}_4$ .

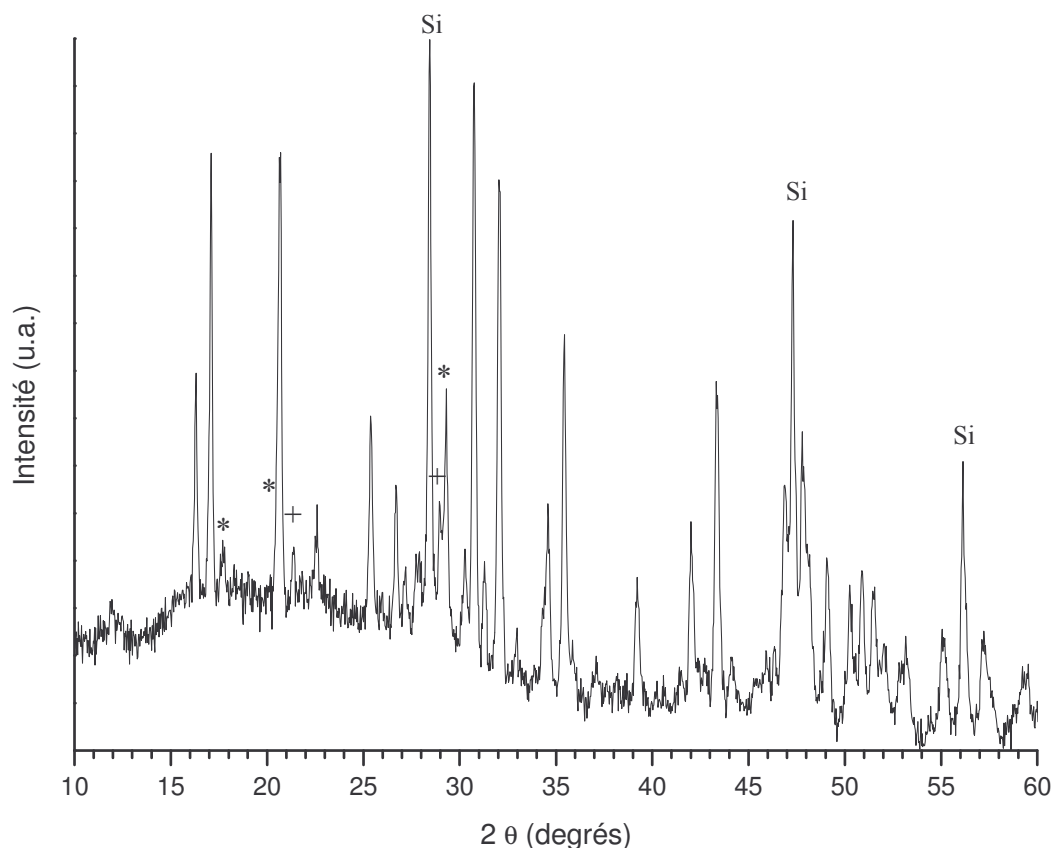


Figure 62 : Diagramme de diffraction des rayons X du précipité (obtenu à partir du gel en présence d'une faible quantité d'agents anti-nitreux) calciné à 1100°C. Raies de  $\alpha$ - $\text{Th}_{0,2}\text{Pu}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$  (\*) et de  $\text{PuPO}_4$  (+).

*A partir d'une solution nitrique de plutonium(III) et de neptunium(IV) contenant une quantité initiale minimale d'agents anti-nitreux, un précipité contenant du neptunium(IV) et du plutonium(IV) a été préparé dans des conditions hydrothermales. Sa calcination à 1100°C sous air ou sous atmosphère inerte a conduit à la formation d'une solution solide de PDTNpPu souhaitée.*

*Lorsque la quantité initiale d'agents anti-nitreux est trop importante, seul le neptunium précipite dans une phase PVH (Th,Np) aboutissant, après calcination à 1100°C sous air ou sous atmosphère inerte, à une solution solide de PDTNp. Le plutonium précipite alors dans une seconde phase minoritaire (certainement constitué de rhabdophane  $\text{PuPO}_4$ , 0,5  $\text{H}_2\text{O}$  compte tenu de sa couleur bleue et compte tenu des comportements connus des ions actinide et lanthanide trivalents en milieu phosphate) dont la calcination sous argon à 1100°C conduit à la formation d'un système polyphasé constitué de PDTNpPu, de  $\alpha$ - $\text{Th}_{0,2}\text{Pu}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$  et de  $\text{PuPO}_4$ .*



*Des études complémentaires doivent donc être entreprises pour identifier ces phases et d'essayer d'établir une relation entre les quantités de neptunium et de plutonium présentes dans la solution solide de PDTNpPu.*

## B.IV Incorporation des trois actinides uranium, neptunium et plutonium.

### B.IV.1 Caractéristiques des solutions initiales utilisées.

La formation d'un composé de PDTUNpPu a été entreprise dans les mêmes conditions d'étude que l'incorporation du neptunium et du plutonium. Deux solutions d'actinides ont été préparées en considérant les rapports molaires U/Np/Pu/Th = 2/1/1/6. Les concentrations d'agents anti-nitreux NH et NHA sont maintenues à des valeurs faibles dans l'une des solutions et ajustées jusqu'à atteindre une concentration finale de 0,2 M dans la seconde (Tableau 34).

Tableau 34 : Concentrations des diverses espèces chimiques dans les solutions initiales d'actinides en milieu nitrique pour les deux échantillons préparés.

Echantillon	I	II
[Th] M	0,061(2)	0,061(2)
[U(IV)] M	0,021(1)	0,021(1)
[Np(IV)] M	0,010(1)	0,010(1)
[Pu(IV)] M	0,0100(6)	0,0100(6)
[NH] M	0,021(5)	0,21(5)
[NHA] M	0,021(5)	0,21(5)

Ainsi, les concentrations des espèces chimiques présentes dans les deux solutions sont identiques à l'exception des concentrations en agents anti-nitreux NH et NHA. Le spectre d'absorption UV-visible, identique pour les deux solutions, comporte les bandes caractéristiques du neptunium(IV) et du plutonium(III) en milieu nitrique (Figure 63). Le plutonium a donc été réduit au degré d'oxydation (III) par les agents anti-nitreux. En revanche, les bandes relatives à l'uranium(IV) sont masquées par celles du neptunium(IV).

A chaque solution, est ensuite ajoutée une solution d'acide phosphorique dans le rapport molaire P/An = 3/2. Un gel transparent est immédiatement formé. D'après l'analyse des spectres d'absorption UV-visible (Figure 63), les actinides ont conservé, dans ces deux gels, le même degré d'oxydation qu'en solution. Une différence au niveau des bandes d'absorption caractéristiques du neptunium(IV) confirme que cet actinide forme des complexes avec les ions phosphate. En revanche, comme cela a déjà été mentionné, le plutonium(III) ne semble pas participer à la formation du gel.

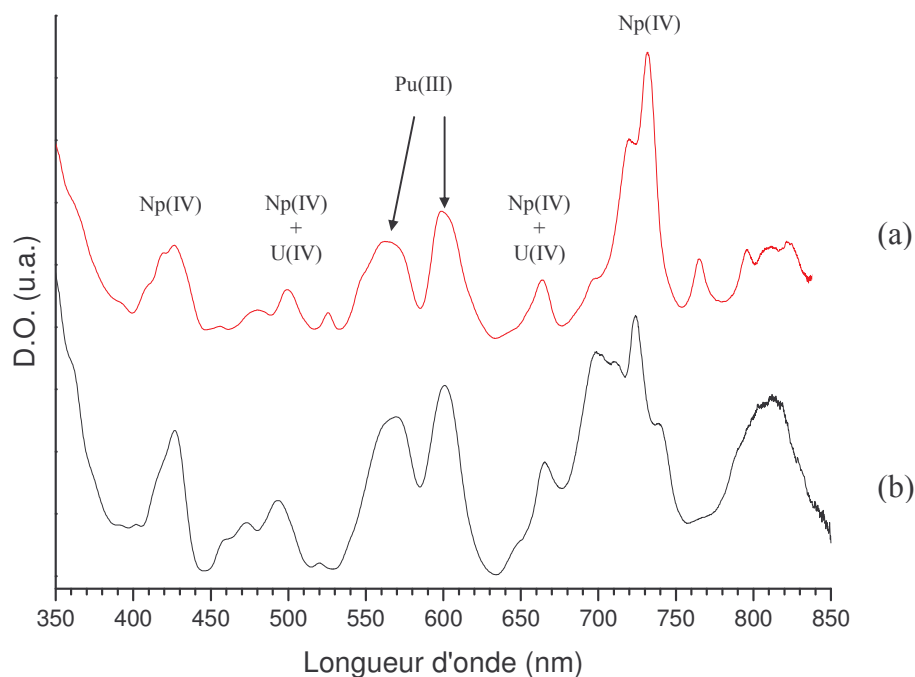


Figure 63 : Spectres d'absorption UV-visible de la solution nitrique d'actinides An = Th + U(IV) + Np(IV) + Pu(III) (a) et du gel formé après ajout d'acide phosphorique dans le rapport molaire P/An = 3/2 (b).

## B.IV.2 Formation et caractérisation des précipités contenant les actinides ciblés.

Les deux gels sont portés à 130°C dans une enceinte fermée pendant 6 semaines. La durée de la synthèse a été augmentée par rapport aux autres synthèses hydrothermales afin de permettre la destruction quantitative des agents anti-nitreux.

### B.IV.2.1 Analyse du filtrat.

D'après les spectres d'absorption UV-visible des deux filtrats (Figure 64), deux constatations peuvent être effectuées :

- quelle que soit la quantité d'agent anti-nitreux initiale, le filtrat contient de l'uranium(VI) et du neptunium(V) mais pas de plutonium(VI),
- la quantité de neptunium(V) dans le filtrat est environ 1,6 fois plus importante pour le second gel (présence initiale d'agent anti-nitreux plus importante).

Cette dernière observation est confirmée par dosage de plusieurs ions actinide en solution par spectrométrie  $\gamma$ . A noter que les quantités du thorium et d'uranium ne peuvent pas être déterminées par des méthodes de dosage classiques en raison de leur présence simultanée avec celle du neptunium. Ainsi, seuls les facteurs de décontamination du protactinium, du neptunium, du plutonium et de l'américium ont été évalués (Tableau 35).

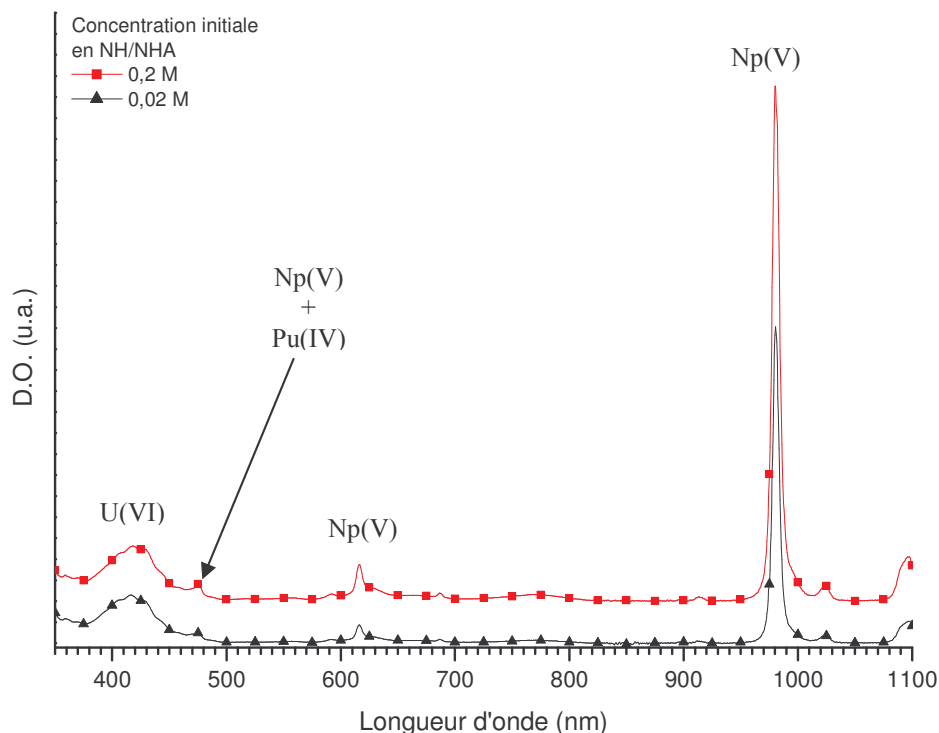


Figure 64 : Spectres d'absorption UV-visible des surnageants obtenus après précipitation du PVH (Th,U,Np,Pu).

Tableau 35 : Facteurs de décontamination du protactinium, du neptunium, du plutonium et de l'américium.

Echantillon	[Red]*	Pa	Np	Pu	Am
I	0,02 M	53(3)	2,7(2)	16(2)	1,3(1)
II	0,20 M	13(1)	1,3(1)	13(2)	1,07(9)

\*[Red] : concentration initiale d'agent anti-nitieux (ou réducteur).

On peut s'étonner de si faibles valeurs des facteurs de décontamination en mélange alors que, pris individuellement, ces valeurs sont bien plus importantes. La durée de la synthèse (plus importante que lors des études précédentes) et la présence simultanée de l'uranium, du neptunium et du plutonium font probablement partie des facteurs responsables de ces différences. Des études complémentaires sont donc à mener.

Ces expériences démontrent que l'incorporation simultanée de l'uranium(IV), du neptunium(IV) et du plutonium(IV) est d'autant plus efficace que la quantité initiale d'agent anti-nitieux est faible. Comme cette quantité ne doit pas être nulle, il reste dorénavant à déterminer la concentration optimale pour incorporer quantitativement ces actinides tétravalents dans le précipité. De plus, la présence de l'uranium dans le milieu réactionnel semble protéger le plutonium de l'oxydation en plutonium(VI) au cours de la synthèse. Des études complémentaires sur l'influence de l'uranium sur l'oxydation du plutonium(IV) en plutonium(VI) en milieu nitrique à chaud doivent être menées.

Une quantité importante d'uranium(VI) a été mesurée dans le filtrat. D'après le spectre d'absorption UV-visible, près de la moitié de l'uranium initial est restée en solution dans les deux cas. La présence de l'uranium(VI) dans le filtrat est probablement liée à la disparition des agents anti-nitieux, ne protégeant alors plus l'uranium(IV) de l'oxydation par l'acide nitieux.

### B.IV.2.2 Caractérisation du précipité

Les diagrammes de diffraction des rayons X des deux précipités préparés sont identiques (Figure 65). De plus, en considérant un système monoclinique, leurs paramètres de maille calculés sont identiques aux incertitudes près (Tableau 36).

Tableau 36 : Paramètres de maille des précipités de PVH (Th,U,Np,Pu) préparés.

[Red]*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
(I) 0,02 M	13,13(1)	7,003(8)	14,06(2)	103,9(1)	1254(5)
(II) 0,20 M	13,14(2)	7,011(7)	14,07(1)	103,92(9)	1259(4)

\*[Red] : concentration initiale d'agents anti-nitreux.

Le bon accord des paramètres de maille avec ceux attendus n'a pas pu être vérifiée étant donné les incertitudes sur les données nécessaires pour mener à bien ce calcul.

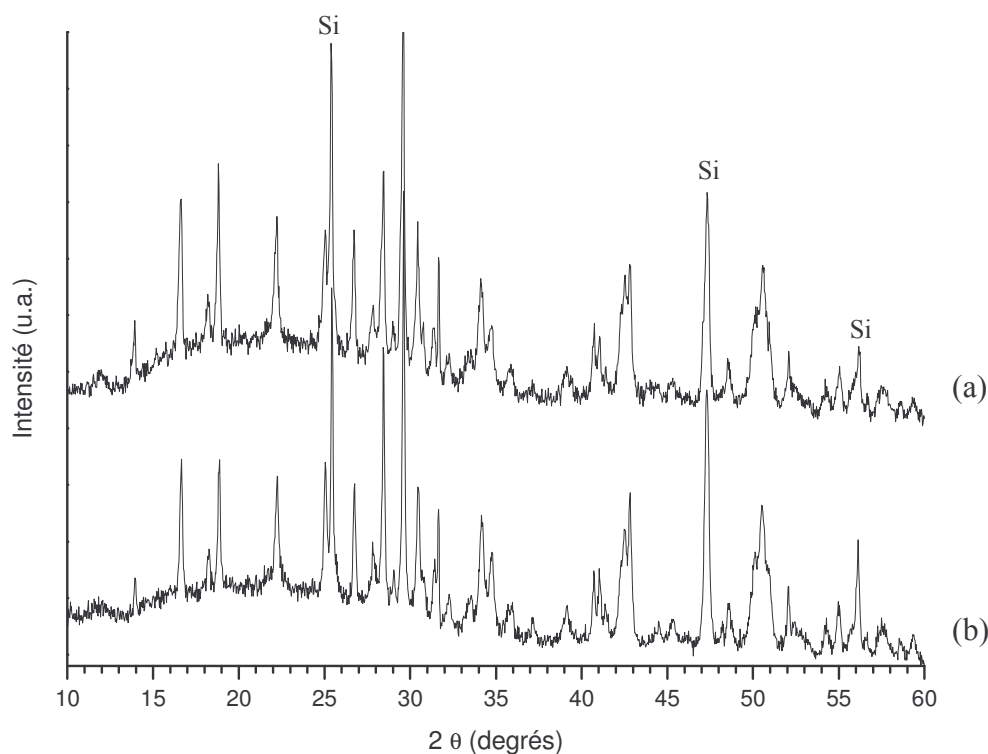


Figure 65 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de PVH (Th,U,Np,Pu) préparés à partir d'une solution dont la concentration initiale en NH et NHA est de 0,2 M (a) ou 0,02 M (b).

### B.IV.3 Caractérisation des produits de calcination des précipités.

La calcination de chaque précipité sous air et sous atmosphère inerte à 1100°C a conduit à la formation d'une solution solide unique de PDTUNpPu. La présence des actinides a été vérifiée par spectroscopie d'absorption UV-visible.

### B.IV.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.

Les paramètres de maille correspondent à ceux d'un composé de structure PDT contenant un ou plusieurs actinides. Toutefois, si des quantités importantes de chaque actinide sont présentes dans le précipité initial puis immobilisées dans une structure PDT, celles-ci ne peuvent pas être déterminées à partir des paramètres de maille.

Tableau 37 : Paramètres de maille des solutions solides de PDTUNpPu préparés.

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
I	12,810(4)	10,401(3)	7,035(3)	937(1)
II	12,805(4)	10,391(3)	7,034(3)	935,9(9)
PDT	12,8646(9)	10,4374(8)	7,0676(5)	947,45(9)
PDTUNpPu*	12,796(6)	10,364(7)	7,027(5)	932(2)

\* Paramètres de maille du PDTUNpPu obtenu par voie oxalate avec le même rapport molaire initial U/Np/Pu/Th.

### B.IV.3.2 Caractérisation des actinides présents dans le résidu de calcination

D'après les spectres d'absorption UV-visible des résidus de calcination, la présence simultanée de l'uranium(IV), du neptunium(IV) et du plutonium(IV) dans la structure du PDT a été confirmée par l'observation de leurs pics caractéristiques respectivement à 670, 743 et 483 nm.

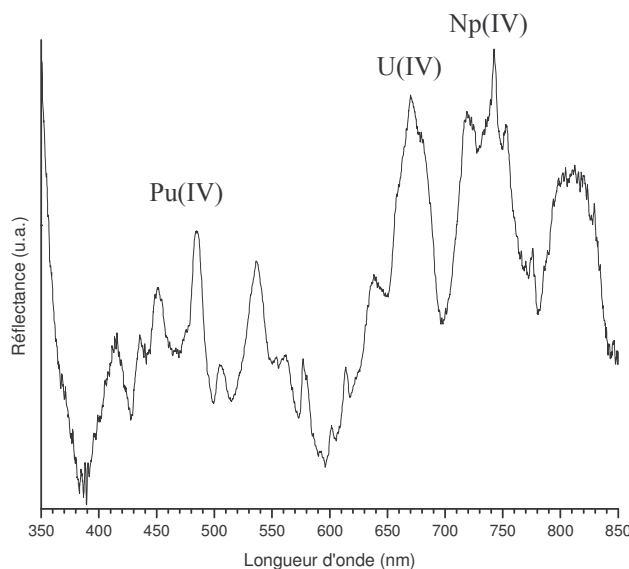


Figure 66 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution solide de PDTUNpPu.

*L'ajout d'acide phosphorique à une solution contenant les ions actinide en milieu nitrique conduit à l'apparition d'un gel dont la formation ne modifie pas de manière significative les degrés d'oxydation initiaux des actinides.*

*Le traitement de ce gel pendant six semaines à 130°C aboutit à la formation d'un précipité de structure PVH dont la composition paraît indépendante de la quantité initiale d'agents anti-nitieux (ces agents étant détruits lors de la transformation du gel).*

*L'analyse du surnageant a permis de mettre en évidence la présence de quantités significatives de neptunium(V) et d'uranium(VI). L'une des explications possibles de ce phénomène réside dans le fait que le neptunium(IV) et l'uranium(IV) initialement précipités au sein de la structure PVH s'oxydent au contact prolongé de la solution.*

*La présence d'uranium(VI) dans la solution initiale paraît limiter voire stopper l'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV). Finalement, la quantité d'actinides incorporés dans le PVH est inférieure à celle attendue et dépend de la quantité d'agents anti-nitreux introduits initialement. C'est ainsi que pour une concentration de 0,02 M, 68% du neptunium et 94% du plutonium initiaux sont précipités au sein de la phase solide (28% et 92% lorsque la concentration d'agent anti-nitreux atteint 0,2 M).*

*Dans toutes les expériences, le traitement thermique de ce précurseur conduit à une solution solide de PDTUNpPu, après calcination à 1100°C, chaque actinide étant présent au degré d'oxydation (IV).*

## B.V Conclusion.

Les degrés d'oxydation initiaux des actinides sont conservés lors de la formation des gels à base d'ions phosphate. En portant ces gels à une température comprise entre 90 et 130°C dans un réacteur clos pendant plusieurs semaines, des précipités sont formés. Les actinides sont incorporés dans des précipités de structure PVH lorsqu'ils sont maintenus au degré d'oxydation (IV). A noter, que, dans des conditions identiques, l'uranium(VI) précipite très probablement sous la forme de  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  et que le plutonium(III) précipite sous la forme de  $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (rhabdophane). Ces précipitations ont toutefois été très partielles au cours de ces travaux.

Les précipités pour lesquels le rapport molaire An/Th est inférieur à l'unité sont toujours constitués d'un composé cristallisé de structure PVH dont les paramètres de maille varient de manière linéaire avec le taux d'incorporation de l'actinide considéré. Toutefois, cette structure peut aussi être obtenue, accompagné d'une seconde phase, pour un rapport molaire An/Th (An = Np ou Pu) supérieur à l'unité. Il est probable que cela soit aussi le cas pour l'uranium(IV) initialement en milieu nitrique d'après les travaux effectués en milieu chlorhydrique [DAC03].

La calcination des composés de structure PVH conduit à la formation d'une phase de structure PDT lorsque le rapport molaire Th/An est inférieur ou égal à une limite dépendant de l'actinide An considéré et de l'atmosphère de calcination (les réactions intermédiaires ayant lieu sous air et sous argon sont probablement légèrement différentes).

Si les points essentiels relatifs à la formation des phases PDTAn(IV) sont aujourd'hui connus, il reste encore à préciser :

- la validation de la limite d'incorporation de l'uranium présent initialement en milieu nitrique en fonction de l'atmosphère de calcination,
- l'incorporation du plutonium initialement au degré d'oxydation (III) pour déterminer les phases formées lorsque ce degré d'oxydation est maintenu pendant toute la durée de la synthèse.

A partir de l'incorporation individuelle des actinides ciblés, un protocole pour former une solution solide de PDTUNpPu a été défini. Ce protocole consiste à préparer une solution

nitrique contenant de l'uranium(IV), du neptunium(IV) et du plutonium(III) en présence d'une quantité minimale d'agents anti-nitreux. Le gel formé par ajout d'acide phosphorique est maintenu à 130°C pendant plusieurs semaines en système clos pour conduire à la précipitation d'une phase de structure PVH. Ainsi, après destruction des agents anti-nitreux, le plutonium a été incorporé dans la structure du précurseur après l'uranium et le neptunium. La phase PDT recherchée est ensuite formée par calcination du précipité à 1100°C sous air ou sous atmosphère inerte.

En conclusion, il s'avère que la synthèse de PDT(U,Np,Pu) à partir de la phase PVH(Th,U,Np,Pu) ne pose aucun problème. La difficulté persistante réside dans la synthèse du PVH qui s'accompagne d'une oxydation partielle de l'uranium et/ou du neptunium. C'est en optimisant la température et la durée de transformation du gel ainsi que la concentration d'agents anti-nitreux que l'on pourrait rendre ce procédé plus performant.

Si l'oxydation de l'uranium et/ou du neptunium est le résultat d'une oxydation à la surface du PVH, une réduction de la durée de la synthèse paraît nécessaire. Les résultats obtenus dans le cas des solutions solides de PVH (Th,U) à l'IPNO vont dans ce sens puisque des échantillons de PVH (Th,U) très bien cristallisés peuvent être préparés, à l'heure actuelle, à 150°C, après simplement quelques heures de traitement [CLA03].

## Bibliographie

- [BEL84] Belova L. ; Zap.V. Mineral., 1984, 113, 360
- [BRA89] Brandel V., Genet M., Guillaumont R. ; New J. Chem., 1989, 13, 473
- [BRA01] Brandel V., Dacheux N., Genet M., Podor R. ; J. Solid State Chem., 2001, 159 (1), 139
- [BJO58] Bjorklund C.W. ; J. Am. Chem. Soc., 1958, 79, 6347
- [CHA64] Chapman A.C., Thirlwell L. E.; Spectrochim. Acta, 1964, 20, 937
- [CHA00] Chalmers J.M. dans « Handbook of Vibrational Spectroscopy Theory and Instrumentation », ed John Wiley & Sons, LTD, 2002
- [CLA03] Clavier N. ; communication privée, 2003
- [DAC98A] Dacheux N., Podor R., Brandel V., Genet M. ; J. Nucl. Mater., 1998, 252, 179
- [DAC98B] Dacheux N., Thomas A.C., Brandel V., Genet M. ; J. Nucl. Mater., 1998, 257, 108
- [DAC03] Dacheux N. ; communication privée, 2003
- [DUN56] Dunn H.W. ; ORNL – 2092 1 45, 1956
- [GOW81] Gowland R.J., Stedman G. ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43, 2859
- [HUB67] Hubin R., Tarte P. ; Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 1815
- [KOB77] Kobets L.V., Kolevich T.A., Umreiko D.S. ; Zh. Neorgan Kim., 1977, 22, 1891

- [NAK86] Nakamoto K. dans "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons (Eds.), New York, 1986, pages 106, 115 et 383
- [NYQ97] Nyquist R. A., Kagel R. O. dans "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>)", Vol 4, Academic Press, New York, 1997
- [QUA03] Quarton M. ; communication privée, 2003
- [SAA00] Saadi M., Dion C., Abraham F. ; Journal Solid State Chem., 2000, 150 (1), 72
- [SEA54] Seaborg G.T., Katz J.J., Manning W.M. dans « The Transuranien Elements », McGraw-Hill Book Company, Inc., 1954, p. 221
- [THO00] Thomas A.C., Dacheux N., Le Coustumer P., Brandel V., Genet M. ; J. Nucl. Mater., 2000, 281, 91
- [WIC67] Wick O.J. dans « Plutonium Handbook – A guide to the technology – Volume 1 », Gordon and Breach (Eds.), 1967, 420
- [ZIL01] Zilberman B. Ya., Akhmatov A.A., Saprykin V.F., Sytnik L.V., Gostinin G.I. ; Radiochemistry, 2001, 43 (2), 163



## **C Bilan sur l'incorporation des actinides dans une phase de structure PDT pour chacune des deux voies étudiées.**

L'incorporation simultanée ou individuelle, dans la structure du PDT, des trois actinides uranium, neptunium et plutonium initialement en milieu nitrique, a été démontrée pour chacune des deux voies étudiées (voie oxalate ou voie hydrothermale).

La synthèse d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) a été réalisée en considérant un milieu nitrique initial contenant les actinides stabilisés à leur plus bas degré d'oxydation. Le plutonium, alors initialement au degré d'oxydation (III) en milieu nitrique, a pu être incorporé dans cette structure selon les deux voies étudiées.

Dans ce cas, la voie oxalate consiste à synthétiser un oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) qui est transformé en une solution solide de PDTPu selon un protocole mis au point au cours de ce travail. Le plutonium est alors oxydé lors de la transformation de l'oxalate en une solution solide de PDTPu.

En ce qui concerne la voie hydrothermale, l'incorporation du plutonium(III) est rendue possible par destruction de l'agent anti-nitreux pendant l'étape de précipitation du précurseur PVH (Th,An) (An = U, Np et Pu). Une solution solide de PDTAn est alors formée par calcination du PVH (Th,An).

Ainsi, pour la première fois, une solution solide de PDTAn (An = U, Np et Pu) a été synthétisée et caractérisée. L'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) est principalement réalisée en phase liquide pour la voie hydrothermale alors qu'elle l'est en phase solide pour la voie oxalate. De plus, ces travaux ont démontré qu'un actinide comme le plutonium peut être incorporé dans la structure du PDT sans être nécessairement initialement au degré d'oxydation (IV). L'extrapolation de ce résultat à l'américium(III) ou au curium(III) semble cependant peu probable, ces éléments étant particulièrement stables à l'état trivalent. A l'échelle des indicateurs, l'américium entraîné dans la phase solide par la voie oxalate n'a pas pu être caractérisé dans la phase solide finale. Cependant, d'après des études récentes relatives à la lixiviation du PDT, à ces taux de dopage, l'américium est bien retenu dans le matériau [THO00].

En terme d'efficacité de précipitation simultanée des actinides ciblés, la voie oxalate est actuellement plus performante que la voie hydrothermale. La voie hydrothermale est donc à optimiser afin de pouvoir utiliser les deux procédés, mis au point au cours de ce travail, dans le cadre d'une décontamination d'effluents nitriques contenant des actinides. Dans cette optique, des procédés de décontamination d'effluents, utilisant l'une ou l'autre des deux voies étudiées, sont proposés dans la partie III – B.

**PARTIE III :**  
**BILAN, APPLICATION ET PERSPECTIVES**

## Acquis sur l'étude des différentes étapes de formation d'une phase PDTAn à partir d'actinides en milieu nitrique.

Au cours de cette étude, deux procédés originaux ont été développés pour conduire à l'élaboration d'un composé de structure PDT contenant les actinides (U, Np et Pu) : PDTAn. Les différentes étapes conduisant des actinides dans la solution initiale (en milieu nitrique) au produit final ont été, pour la plupart, explorées voire identifiées.

### A Procédés mis au point pour la formation d'une solution solide de PDTAn.

Les deux voies mises au point - oxalate et hydrothermale - comportent une étape initiale commune : à une solution d'actinides en milieu nitrique, du nitrate de thorium est ajouté puis les actinides sont réduits à leurs plus bas degrés d'oxydation (dont le maintien est assuré par la présence d'un agent anti-nitreux tel que le nitrate d'hydrazinium). Les étapes suivantes diffèrent significativement par leur nature et leur nombre, même si dans les deux cas un traitement thermique à haute température est nécessaire ( $\theta > 1000^\circ\text{C}$ ).

#### A.I Procédé par voie oxalate.

A la solution nitrique d'actinides réduits à leur plus bas degré d'oxydation, de l'acide oxalique est ajouté afin de provoquer la précipitation quantitative du thorium et des autres actinides, en présence d'un excès d'ions oxalate et hydrazinium. Après filtration puis séchage, l'oxalate est mélangé à de l'acide phosphorique dans un rapport molaire P/(Th+An) égal à 3/2. Le mélange est séché sous argon puis le résidu est enfin calciné pendant 1 heure sous argon à  $1200^\circ\text{C}$  ce qui conduit à la phase PDTAn (Figure 67).

#### A.II Procédé par voie hydrothermale.

A partir du mélange constitué de la solution nitrique contenant les actinides réduits à leur plus bas degré d'oxydation et d'acide phosphorique, un gel est préparé en respectant les conditions suivantes :

- la quantité de nitrate d'hydrazinium et de nitrate d'hydroxylamine ajoutée avant formation du gel est de  $3 \cdot 10^{-3}$  mole pour  $2,25 \cdot 10^{-3}$  mole d'actinide,
- le rapport molaire P/(Th+An) est fixé à 3/2,
- le pH du milieu phosphonitrique est maintenu proche de 0.

Le gel est chauffé, dans une enceinte fermée, pendant 3 à 5 semaines selon l'excès initial d'agent anti-nitreux, afin de former un précipité contenant les actinides ciblés.

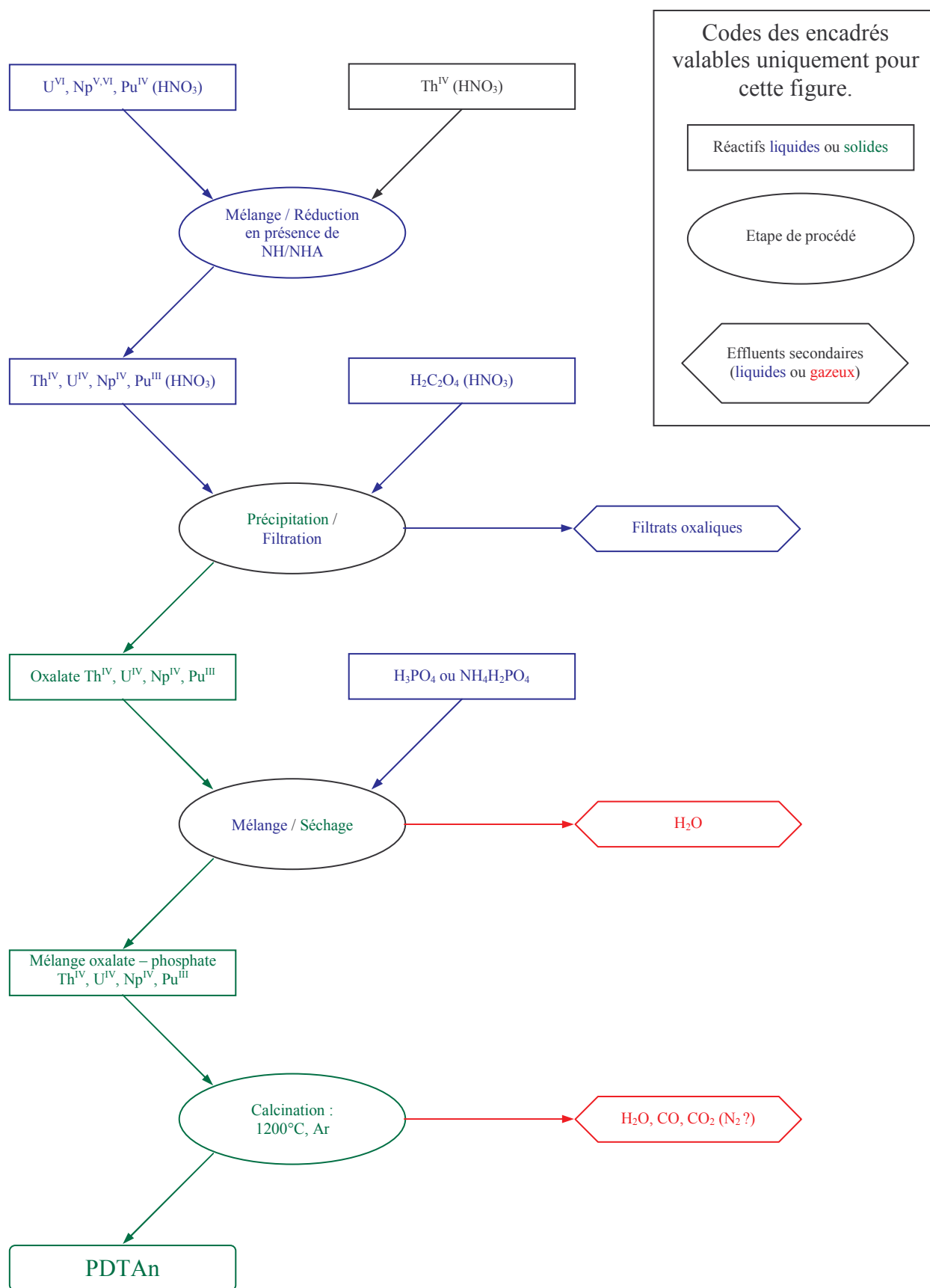


Figure 67 : Schéma du procédé de formation d'un composé PDTAn par voie oxalate.

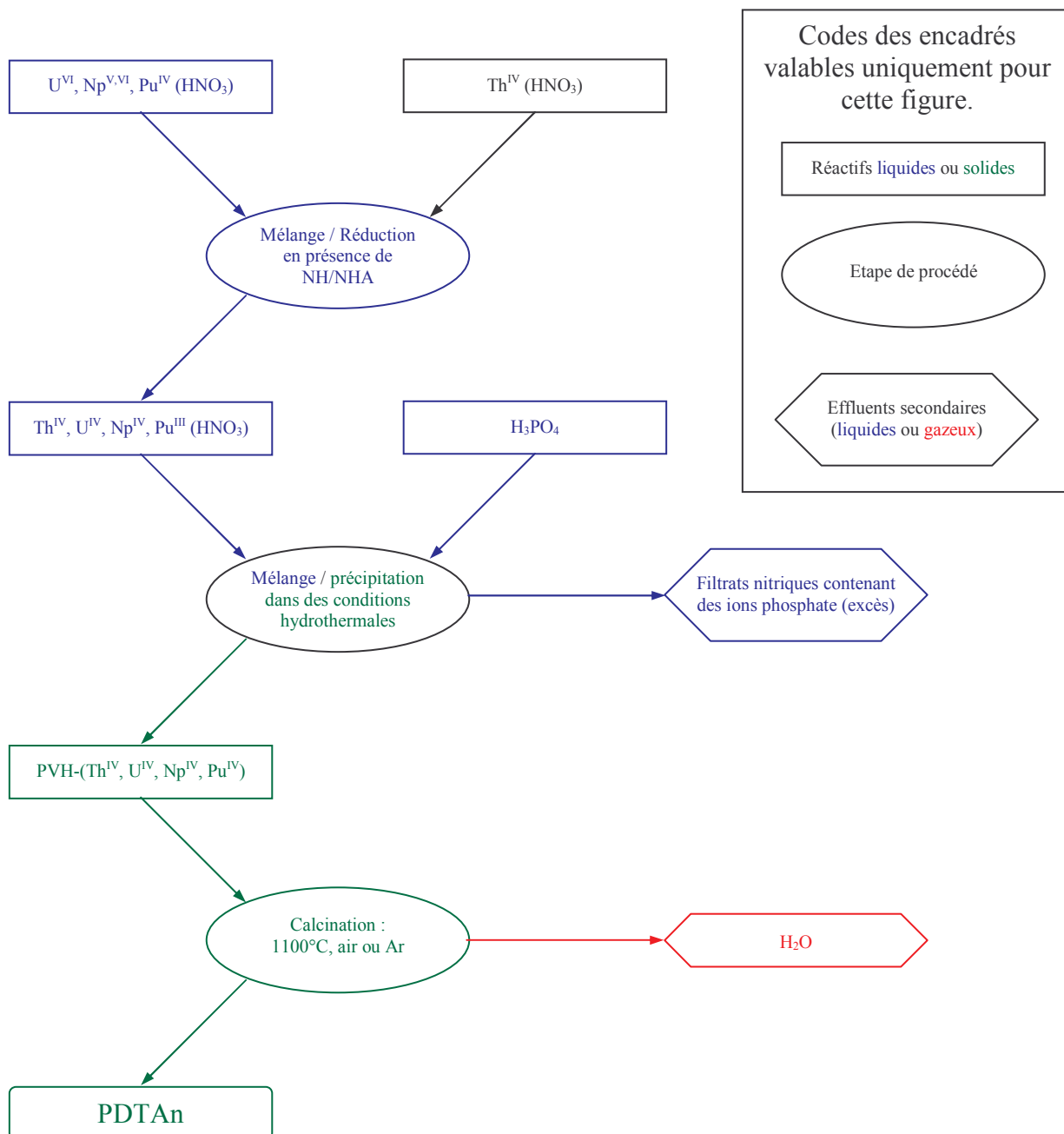


Figure 68 : Schéma du procédé de formation d'un composé PDTAn par voie hydrothermale.

La précipitation de l'ensemble des actinides étudiés nécessite la destruction progressive mais totale de l'agent anti-nitreux de manière à ce que le plutonium puisse être oxydé au degré d'oxydation (IV) puis précipiter au sein du PVH. Après filtration puis séchage, le précipité est calciné sous air à 1100°C pendant 1 heure et conduit à la formation de la phase PDTAn. Ce procédé comporte un nombre plus restreint d'étapes par rapport à celui par voie oxalate.

## **A.III Examen des différentes étapes impliquées dans les deux voies étudiées.**

### **A.III.1 Solutions d'actinides.**

La réduction simultanée en milieu nitrique de l'uranium(VI), du neptunium(V, VI) et du plutonium(IV) en uranium(IV), neptunium(IV) et plutonium(III) en présence de thorium et d'agents anti-nitieux n'a pas été approfondie dans le cadre de ce travail.

Pour les besoins des études réalisées sur les deux procédés, la solution initiale contenant les actinides, maintenus à leur plus bas degré d'oxydation, est simplement préparée par mélange de solutions nitriques de chaque actinide stabilisé individuellement au degré d'oxydation (IV). Le plutonium(IV) est alors rapidement réduit au degré d'oxydation (III), par ajout d'agents anti-nitieux (ions hydrazinium et/ou hydroxylammonium) utilisés pour stabiliser initialement les solutions d'uranium(IV) et de neptunium(IV). En cas de besoin, ces agents anti-nitieux sont ajoutés en excès afin de maintenir les degrés d'oxydation stables les plus bas pendant toute la durée de la synthèse.

### **A.III.2 Procédé par voie oxalate.**

#### **A.III.2.1 Formation des oxalates d'actinides.**

Au cours de l'étude, trois structures d'oxalates mixtes d'actinides ont été observées dont une seule n'est pas répertoriée dans la littérature mais est connue depuis 1999 dans le cadre d'études menées au laboratoire en collaboration avec l'ENSCL [CHA03]. La formation de l'une ou l'autre de ces trois structures dépend de nombreux facteurs dont notamment :

- la concentration initiale d'ions hydrazinium,
- la présence ou non de plutonium(III).

En l'absence d'ions hydrazinium, comme c'est le cas lors de la coprécipitation du thorium et du plutonium(IV), un oxalate mixte de thorium et de plutonium(IV) est formé. Sa structure est isomorphe de celle de l'oxalate de thorium hexahydraté répertoriée dans la littérature, elle-même isomorphe de celle de l'oxalate d'uranium(IV), de neptunium(IV) ou de plutonium(IV) hexahydraté. Pour l'oxalate mixte, la détermination des paramètres de maille a permis de conclure quant à la formation de solutions solides.

En présence d'ions hydrazinium, en concentration ajustée à celle des actinides, un oxalate mixte de thorium et d'actinides(IV ou III) est formé. Sa structure, dont la détermination fait actuellement l'objet d'une collaboration entre le CEA et l'ENSCL, présente des caractéristiques particulièrement intéressantes en terme d'homogénéité de la répartition des actinides dans le solide précipité [CHA03] [GRA03]. Au cours de ce travail, un oxalate mixte de thorium et de plutonium(III) et très vraisemblablement un oxalate mixte de thorium, d'uranium(IV), de neptunium(IV), de plutonium(III) et d'américium(III) ont notamment été préparés si l'on considère l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X. Pour ce dernier, la qualité du diagramme n'a pas permis une identification avec certitude.

### A.III.2.2 Mélange d'un oxalate d'actinides avec de l'acide phosphorique.

Au cours de cette étude, l'ajout d'acide phosphorique à un oxalate de thorium hexahydraté, dans le rapport molaire P/Th = 3/2 suivi du séchage sous un flux d'argon sec, conduit à la formation d'un mélange composé :

- d'oxalatophosphate de thorium enrichi en phosphate (P/Th = 2,6),
- d'oxalate de thorium anhydre  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,
- d'acide oxalique,
- d'acide phosphorique.

En effet, l'oxalate de thorium réagit avec l'acide phosphorique pour former un oxalatophosphate de thorium, identifié par ailleurs lors de la précipitation d'actinides en milieu phosphato-oxalato-nitrique. De par les quantités mises en jeu, cette réaction incomplète conduit à des quantités résiduelles d'oxalate de thorium, voire d'acide oxalique. Ce mélange hétérogène peut également expliquer la présence d'acide phosphorique résiduel.

La formation d'oxalatophosphate mixte de thorium et d'actinides(IV) est aussi observée avec l'uranium et le neptunium, même à partir d'oxalates de structure différente de celle de l'oxalate de thorium hexahydraté. En ce qui concerne le plutonium(IV), un tel composé n'a pas été observé probablement en raison des effets radiolytiques qui dégradent rapidement les édifices cristallins. Par conséquent, il semble que les oxalates mixtes de thorium et d'actinide(IV), quelles que soient leur structure et leur composition, réagissent avec l'acide phosphorique pour former un composé de structure identique à l'oxalatophosphate de thorium. La formation d'oxalatophosphate mixte de thorium et de plutonium(III) n'a pas pu être démontrée en raison de l'amorphisation rapide des édifices cristallins (par oxydation ou radiolyse).

Toutefois, certains points complémentaires restent encore à éclaircir :

- la composition exacte de l'oxalatophosphate notamment la stœchiométrie en groupements phosphate et leur nature au sein du solide,
- l'influence du rapport molaire Th/An(IV),
- la formation d'un composé oxalatophosphate lors de la réaction d'un oxalate de thorium et d'actinide (III) avec l'acide phosphorique.

### A.III.2.3 Calcination du résidu d'évaporation.

Le résidu d'évaporation est calciné à 1200°C sous argon afin d'éviter l'oxydation de l'uranium(IV) en uranyle sous air, pouvant conduire à un système polyphasé constitué notamment de  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ .

Les différentes étapes conduisant du résidu d'évaporation au composé final (PDTAn) sont très complexes car de nombreuses réactions simultanées sont observées lors de l'élévation de température. Le diphosphate de thorium et d'actinide(IV) est le seul intermédiaire réactionnel identifié mais sa température d'apparition n'a pas pu être déterminée par les techniques mises en œuvre. De plus, l'incertitude sur la composition exacte du solide initial, polyphasé, ne permet pas de proposer un schéma réactionnel précis.

Au cours de cette étude, les actinides initialement présents dans l'oxalate sont finalement incorporés dans la structure du PDT, y compris le plutonium initialement au degré

d'oxydation (III). Toutefois, le domaine de température correspondant à l'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) n'a pas été déterminé avec précision.

*La formation d'un composé PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) par la voie oxalate, à partir d'une solution nitrique est aujourd'hui acquise. Quelques étapes importantes conduisant à la formation de ce composé ont été déterminées et l'incorporation de l'uranium, du neptunium et du plutonium, pris individuellement ou simultanément, a été démontrée, y compris à partir de plutonium initialement au degré d'oxydation (III). Au cours de ces synthèses, la formation d'un oxalatophosphate d'actinides a été mise en évidence.*

*Cependant, de nombreuses inconnues concernant les différentes étapes de formation de la phase PDTAn persistent en raison de la complexité des transformations chimiques successives mises en jeu. Pour une meilleure compréhension, il serait, par exemple, nécessaire de compléter ces travaux à l'aide de techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage, les microanalyses par sonde électronique ou la diffraction des rayons X en température en milieu nucléarisé.*

### A.III.3 Procédé par voie hydrothermale.

#### A.III.3.1 Formation du gel d'actinides.

A partir de solutions d'actinides contenant du thorium, des gels transparents ont été formés par ajout d'acide phosphorique dans le rapport molaire P/Th = 3/2 et pour une concentration de HNO<sub>3</sub> environ égale à 1 M. La formation du gel est essentiellement liée à la présence de thorium qui dans ces conditions expérimentales conduit à des gels transparents incolores alors que les autres actinides (uranium, neptunium et plutonium) forment des gels transparents colorés. La conservation du degré d'oxydation initial des actinides en solution a été démontrée avec certitude. Le plutonium est au degré d'oxydation (III), et n'est oxydé en plutonium(IV) que lors de l'élimination des agents anti-nitreux.

#### A.III.3.2 Précipitation à partir du gel d'actinides.

Un précipité est préparé lorsque le gel phosphaté à base de thorium et éventuellement d'autres actinides, est chauffé dans une enceinte fermée à 130°C pendant plusieurs semaines. Le précipité ainsi obtenu a été appelé PVH. Comme cela a déjà été mentionné, il s'agit d'un phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté, de formule Th<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, lequel se transforme en forme basse température du PDT par déshydratation puis condensation des groupements HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en entités P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> entre 200 et 400°C sans modification significative du diagramme de diffraction des rayons X [DAC03]. La composition de ce PVH fait actuellement l'objet d'études complémentaires menées par l'IPNO.

Le PVH incorpore les actinides au degré d'oxydation (IV) au sein de sa structure cristalline ; ne restent alors en solution que les actinides présents aux autres degrés d'oxydation. Toutefois, dans les conditions de synthèse considérées, certains actinides de degrés d'oxydation différents précipitent au sein d'autres phases cristallines. C'est notamment, le cas du plutonium(III) qui précipite partiellement sous forme d'un composé mal cristallisé, probablement de formule PuPO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O (structure rhabdophane, système hexagonal). Son oxydation au degré d'oxydation (IV) est obtenue seulement lorsque les



agents anti-nitreux présents initialement sont détruits ce qui conduit alors à l'incorporation quantitative du plutonium(IV) dans la structure du PVH. La complexité de la chimie des actinides en milieu phosphonitrique a été une nouvelle fois illustrée au cours de ce travail (partie II § B.III). Le comportement du plutonium(III), qui s'oxyde au degré d'oxydation (IV) mais aussi parfois au degré d'oxydation (VI), et se partage alors entre phase solide et solution, en est l'un des exemples marquants.

Un nombre important de réactions peut se produire lors de la précipitation. Certaines d'entre elles ont été clairement identifiées, d'autres nécessitent des travaux complémentaires. Ce travail a toutefois abouti à la démonstration de la spécificité de la structure du PVH pour les actinides tétravalents.

### A.III.3.3 Calcination du précurseur.

La calcination, à 1100°C, des composés PVH (Th,U), PVH (Th,Np) et PVH (Th,Pu), conduit exclusivement à la formation d'une solution solide de PDTAn lorsque le taux de substitution du thorium par l'actinide An est inférieur à une limite dépendante de l'actinide considéré.

En tenant compte de ces valeurs limites, lorsque plusieurs actinides sont initialement présents dans le précurseur, la calcination à 1100°C, sous air ou sous argon, conduit à la formation d'un système monophasé constitué de PDTAn. Ainsi, la formation d'un composé de structure PDT contenant plusieurs actinides tétravalents a été démontrée. Cependant les limites de l'incorporation simultanée de plusieurs actinides restent à préciser.

Lorsque la limite d'incorporation des actinides dans la phase PDT est dépassée, le système devient polyphasé. Il est constitué de PDTAn et de deux phases secondaires dont l'une est toujours une phase diphosphate  $\alpha$ -MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> quel que soit l'actinide ciblé considéré tandis que la seconde dépend de l'actinide considéré. Dans le cas du plutonium, les phases secondaires sont  $\alpha$ -Th<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et PuPO<sub>4</sub> (structure monazite). En ce qui concerne le neptunium, les phases secondaires formées sont  $\alpha$ -Th<sub>1-x</sub>Np<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Th<sub>2-x</sub>Np<sub>x</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La présence d'une phase diphosphate a aussi été observée pour l'uranium [DAC03].

La faisabilité de la formation d'une phase de structure PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) par calcination d'un précipité PVH contenant les actinides tétravalents considérés, est donc aujourd'hui démontrée. De plus, la gamme du taux d'incorporation individuelle d'un actinide dans la structure du PDT a été précisée. Cependant, certains points relatifs aux différentes étapes réactionnelles intervenant lors de la calcination restent encore à préciser.

*Si le procédé est constitué d'un petit nombre d'étapes, la formation d'un PDTAn par voie hydrothermale reste complexe ce qui rend la maîtrise du procédé délicate. La première étape consiste à former un gel d'actinides dont la composition est probablement à base de complexes phosphatés et hydratés. Après formation du gel, le degré d'oxydation initial des actinides en solution est conservé. Le traitement thermique du gel en système clos conduit à la précipitation d'un précurseur PVH contenant les actinides. La structure cristalline de ce précipité est actuellement en cours de détermination. Plusieurs éléments permettant d'élucider la formulation de ce composé ont été apportés au cours de cette étude.*

*Enfin et surtout, la faisabilité de la formation d'une phase PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) a été démontrée après calcination du précipité à 1100°C. Dans ce cadre, les limites d'incorporation de chaque actinide étudié, dans la structure du PDT ont été précisées de même que l'obtention de phases pures, sous air et sous atmosphère inerte.*

### **A.III.4 Conclusion.**

Deux procédés permettant, à partir d'actinides initialement en solution nitrique, l'élaboration d'une solution solide de PDTAn (An = U, Np et/ou Pu) ont été mis au point.

Des éléments importants relatifs aux réactions impliquées dans ces deux procédés ont été déterminés au cours de cette étude et notamment la spécificité du PVH pour les actinides tétravalents dans le cas de la voie hydrothermale et de la formation d'un oxalatophosphate d'actinides en ce qui concerne la voie oxalate. Quelques compléments d'étude sont proposés dans le dernier chapitre de cette partie, compte tenu de l'extrême complexité des systèmes étudiés.

Par ailleurs, ces deux procédés sont capables de précipiter quantitativement les actinides initialement dans un milieu nitrique, notamment l'uranium, le neptunium et le plutonium, dans une phase solide. Leur adaptation à la décontamination d'effluents nitriques d'actinides peut être ainsi sérieusement envisagée.

## **B Application potentielle à des fins de décontamination.**

Dans notre cas, la décontamination consiste à transférer les actinides d'un milieu à un autre afin d'aboutir à des activités dans le milieu initial inférieures aux valeurs limites fixées. Le but est ainsi d'immobiliser quantitativement les radioéléments « indésirables » dans un milieu adapté et de procéder, dans un second temps, à l'évacuation de l'effluent décontaminé.

A l'heure actuelle, plusieurs techniques, physiques ou chimiques, visant à entreprendre la décontamination d'effluents et notamment celle de certains effluents issus de l'industrie nucléaire qui contiennent des actinides sont utilisées. Ainsi, les effluents de faible activité sont évaporés puis le résidu contenant les actinides est immobilisé dans un verre ou dans un bitume (traitement des effluents de COGEMA à Marcoule). En ce qui concerne les effluents de haute activité, des précipitations (ou coprécipitations) de composés phosphatés, oxalatés ou hydroxylés sont préalablement utilisés notamment pour la décontamination de certains effluents provenant d'installations nucléaires [SLA94] [LEC02].

Les deux voies de formation d'une solution solide de PDTAn mises au point dans cette étude consistent, en premier lieu, à coprécipiter quantitativement des actinides initialement en milieu nitrique soit sous forme d'oxalate (voie oxalate), soit sous forme de phosphate (voie hydrothermale). Par conséquent, la précipitation de ces solides pourrait être envisagée dans le cadre de la décontamination d'effluents nitriques de haute activité. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres techniques de coprécipitation consisterait alors à transformer directement les précipités en PDT, ou en solution solide associée, après traitement thermique et à immobiliser efficacement, en un minimum d'étapes, les actinides dans un matériau de type céramique de très faible solubilité, actuellement étudié en tant que matrice d'immobilisation des actinides tétravalents.

Ainsi, après avoir défini les caractéristiques des solutions à décontaminer, une description succincte de l'ensemble des procédés envisageables pour assurer la décontamination de ces effluents sera développée. Enfin, un schéma du procédé de décontamination impliquant l'une des deux voies étudiées sera présenté.

## B.I Caractéristiques des effluents à décontaminer.

Les effluents nitriques de l'industrie nucléaire peuvent contenir un nombre important d'éléments radioactifs ou non. Dans un souci de simplification, ne seront considérés dans cette étude que les effluents nitriques contenant des actinides en quantité significative, avec d'autres éléments ou ions tel que les ions fluorure  $F^-$ , sulfate  $SO_4^{2-}$ , chlorure  $Cl^-$  ou encore  $Na^+$ ,  $Ag^+$  et  $Fe^{2+}$  par exemple. Ces ions sont notamment présents dans des effluents générés dans l'installation Atalante [MEY00].

Les actinides concernés sont l'uranium, le neptunium et le plutonium. Des traces de protactinium  $^{233}Pa$  présent à l'équilibre séculaire avec le neptunium  $^{237}Np$  sont alors à prendre en compte ainsi que l'américium  $^{241}Am$  provenant de la désintégration du plutonium  $^{241}Pu$ . Les concentrations des principaux actinides sont typiquement comprises entre 0,001 M et 0,1 M. Les actinides mineurs comme l'américium ou le curium sont généralement présents en quantité au moins 100 fois inférieure à celle du plutonium. Ces effluents sont rencontrés dans certaines installations de recherche ou dans des unités de l'industrie nucléaire.

## B.II Facteurs de décontamination.

L'activité en émetteurs alpha après décontamination d'un effluent doit être inférieure ou égale à  $10 \text{ Bq.L}^{-1}$  pour celui-ci puisse être dirigé vers une station de traitement. Les autorisations de rejet sont généralement accordées pour des activités 100 fois inférieures.

Pour un effluent contenant une quantité importante d'actinides (typiquement de 0,001 à 0,1 M), les facteurs de décontamination du procédé en amont doivent être importants (Tableau 38), et atteindre  $10^{12}$  à  $10^{14}$ . De tels facteurs de décontamination sont souvent difficiles à obtenir en une seule étape et nécessitent de renouveler plusieurs fois le même procédé de décontamination.

Les voies oxalate et hydrothermale étudiées permettent d'atteindre ces facteurs de décontamination importants. Le nombre d'étapes de décontamination pourrait être ainsi limité si l'une de ces deux voies était utilisée.

Tableau 38 : Calcul des facteurs de décontamination (FD) à atteindre pour traiter une solution de concentration initiale de radionucléides de 0,1 M : cas des radionucléides majeurs du thorium, de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium.

	Période (ans)	A ( $\text{Bq.mol}^{-1}$ )	C ( $10\text{Bq.L}^{-1}$ ) (M)	FD pour $10\text{Bq.L}^{-1}$	C ( $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ ) (M)	FD pour $0,1\text{Bq.L}^{-1}$
Th-232	$1,40.10^{10}$	$9,45.10^5$	$1,06.10^{-5}$	$9,45.10^3$	$1,06.10^{-7}$	$9,45.10^5$
U-235	$7,04.10^8$	$1,88.10^7$	$5,32.10^{-7}$	$1,88.10^5$	$5,32.10^{-9}$	$1,88.10^7$
U-238	$4,47.10^9$	$2,96.10^6$	$3,38.10^{-6}$	$2,96.10^4$	$3,38.10^{-8}$	$2,96.10^6$
Np-237	$2,14.10^6$	$6,18.10^9$	$1,62.10^{-9}$	$6,18.10^7$	$1,62.10^{-11}$	$6,18.10^9$
Pu-238	$8,77.10^1$	$1,51.10^{14}$	$6,63.10^{-14}$	$1,51.10^{12}$	$6,63.10^{-16}$	$1,51.10^{14}$
Pu-239	$2,41.10^4$	$5,49.10^{11}$	$1,82.10^{-11}$	$5,49.10^9$	$1,82.10^{-13}$	$5,49.10^{11}$
Pu-240	$6,56.10^3$	$2,02.10^{12}$	$4,96.10^{-12}$	$2,02.10^{10}$	$4,96.10^{-14}$	$2,02.10^{12}$
Pu-242	$3,75.10^5$	$3,53.10^{10}$	$2,84.10^{-10}$	$3,53.10^8$	$2,84.10^{-12}$	$3,53.10^{10}$
Am-241	$4,33.10^2$	$3,06.10^{13}$	$3,27.10^{-13}$	$3,06.10^{11}$	$3,27.10^{-15}$	$3,06.10^{13}$

### B.II.1 Procédé par voie oxalate.

Le facteur de décontamination (FD) d'un actinide (III) est généralement plus élevé que celui d'un actinide(IV) excepté pour le thorium. La décontamination des effluents par la voie

oxalate serait donc plus efficace pour les actinides au degré d'oxydation (III) (Tableau 39). Ce constat est toutefois à relativiser en raison de la difficulté à obtenir puis à maintenir exclusivement le degré d'oxydation (IV) pour l'uranium et le neptunium.

D'autre part, la diversité des structures des oxalates précipités, requiert d'être prudent quant à leur identification. Lorsque les paramètres chimiques sont maîtrisés de manière à obtenir la structure mixte pouvant accueillir des actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (III) lors de la précipitation (conditions 3 du Tableau 39), de meilleures valeurs de FD sont obtenues pour l'ensemble des actinides.

Tableau 39 : Facteurs de décontamination d'actinides, initialement présents en milieu nitrique à une concentration totale de 0,15 M, pouvant être obtenus par la voie oxalate en une seule opération.

Conditions	Actinides	F.D.
Conditions 1 : [HNO <sub>3</sub> ] = 2 M [H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] excès = 0,1 M	Th(IV)	> 2500
	Pu(IV)	900 ± 100
Conditions 2 : [HNO <sub>3</sub> ] = 2 M [H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] excès = 0,1 M NH en quantité minimale	Th(IV)	> 2500
	U(IV)	> 120*
	Np(IV)	470 ± 70
Conditions 3 : [HNO <sub>3</sub> ] = 1 M [H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] excès = 0,1 M NH en excès par rapport aux actinides.	Th(IV)	1600 ± 200
	Pa(IV)	600 ± 100
	U(IV)	> 110*
	Np(IV)	500 ± 100**
	Pu(III)	2800 ± 1800
	Am(III)	3000 ± 1000

\* Imprécision liée à la présence initiale de traces d'uranium(VI) dans la solution mère d'uranium(IV).

\*\* Présence de traces de neptunium(V) dans le filtrat.

Aux imprécisions près, liées aux erreurs analytiques et à une réduction initiale incomplète notamment de l'uranium et du neptunium (présence de traces d'uranium(VI) et de neptunium(V)), un facteur de décontamination de l'ordre de 1000 serait ainsi obtenu par coprécipitation de l'ensemble des actinides présents. Les étapes préliminaires comprendraient un ajout de thorium, une réduction des actinides à leur plus bas degré d'oxydation et un ajustement des conditions chimiques (concentration d'ions hydrazinium, acidité, ...).

Dans l'optique de la décontamination d'un effluent, en renouvelant trois fois cette opération, un niveau de très faible activité (inférieure à 10 Bq.L<sup>-1</sup>) serait alors *a priori* atteint, en considérant initialement des effluents de forte activité volumique (de l'ordre de 10 GBq.L<sup>-1</sup>).

## B.II.2 Procédé par voie hydrothermale.

La coprécipitation des actinides dans la structure du PVH dépend d'un grand nombre de paramètres dont certains paraissent difficilement maîtrisables. Par conséquent, les valeurs des

facteurs de décontamination obtenues lors des tentatives de mise au point entrepris lors de ce travail sont relativement dispersées.

Lorsque l'actinide a pu être maintenu à un degré d'oxydation (IV) tout au long de la synthèse, ce facteur peut dépasser une valeur de 10000. C'est le cas du neptunium lors d'une synthèse impliquant du thorium, du neptunium(IV) et du plutonium(III) dans les proportions 3/1/1, pour lequel une valeur de FD exceptionnelle de 16000 a été déterminée. En revanche, dans ce cas, le plutonium, très partiellement oxydé au degré d'oxydation (IV) lors des 4 semaines de synthèse est resté majoritairement en solution au degré d'oxydation (III).

Les actinides présents au degré d'oxydation (III) semblent en effet rester essentiellement en solution lorsque le PVH est préparé. Par contre, il est envisageable, d'après des études menées sur les monazites à l'IPNO [DAC03], qu'un matériau composite rhabdophane/PVH puisse être formé par voie hydrothermale. Après calcination, celui-ci conduirait à la formation d'un matériau composite à base de monazite et de PDT. Ainsi, en plus du cas du plutonium(III), les effluents contenant également de l'américium et/ou du curium pourraient être traités. Les actinides trivalents seraient incorporés dans la monazite et les actinides tétravalents le seraient dans le PDT.

La maîtrise de la consommation de l'agent anti-nitreux stabilisant les plus bas degrés d'oxydation est une exigence pour atteindre des valeurs de facteurs de décontamination importantes. Cette consommation doit être suffisamment limitée pour conserver l'uranium(IV) et le neptunium(IV) en solution jusqu'à leur coprécipitation complète au sein du PVH. En écartant pour l'instant le concept de précipitation d'une phase rhabdophane/PVH, la consommation totale de l'agent anti-nitreux doit être obtenue au cours de la synthèse pour oxyder le plutonium(III) en plutonium(IV) et ainsi précipiter quantitativement le plutonium(IV) au sein d'une phase PVH unique. Cependant, l'absence d'agent anti-nitreux dans le milieu entraîne, d'après des observations expérimentales, l'oxydation partielle du plutonium au degré d'oxydation (VI), de l'uranium au degré d'oxydation (VI) et du neptunium au degré d'oxydation (V). Une fois oxydés, ces actinides demeurent alors majoritairement en solution. Un compromis doit donc être trouvé entre la durée de la synthèse, les actinides présents dans l'effluent, leur proportion au degré d'oxydation initial souhaité et la quantité initiale d'agents anti-nitreux. Ce compromis n'est pas encore maîtrisé à l'heure actuelle.

### **B.II.3 Conclusion.**

En terme d'efficacité de précipitation simultanée des actinides ciblés, la voie oxalate paraît actuellement plus performante que la voie hydrothermale. Toutefois, même si la voie hydrothermale reste à optimiser, les deux voies étudiées pourraient être utilisées dans le cadre d'un traitement d'effluents en milieu nitrique étant donné les facteurs de décontamination obtenus au cours de cette étude pourtant développée sans aucune optimisation du procédé.

## **B.III Considérations sur le développement d'un procédé de décontamination d'effluents liquides contenant des actinides.**

### **B.III.1 Procédés décrits.**

Le choix d'une technique de décontamination est déterminé par des spécifications à atteindre. Ces spécifications peuvent être :

- l'activité maximale totale de l'effluent à évacuer,
- la concentration maximale des anions comme par exemple les ions sulfates,
- la concentration maximale des cations comme par exemple celle du sodium ou du potassium.

Etant donné la composition des effluents pris en compte lors de cette étude, la limitation porte uniquement sur l'activité et la quantité d'ions phosphate ou oxalate en solution. A noter que pour les ions phosphate, leur concentration doit être inférieure à  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  pour les effluents provenant des installations d'Atalante. Pour atteindre ces limites, plusieurs techniques peuvent être employées successivement. Les procédés courants de décontamination d'un effluent liquide mettent en jeu des méthodes physiques (distillation ou évaporation) ou des techniques de séparation chimique dont les principes sont brièvement rappelés en Annexe 7. Les techniques de séparation chimique envisagées pour la décontamination d'effluents d'actinides en milieu nitrique sont essentiellement :

- l'extraction liquide – liquide,
- les méthodes par chromatographie,
- la précipitation,
- la coprécipitation.

Pour des effluents contenant des actinides, les procédés par évaporation/distillation sont les plus performants mais présentent beaucoup d'inconvénients en terme de sécurité (production d'effluents gazeux contenant des éléments radioactifs) et de sûreté (risques de criticité) notamment dans le cas des effluents de haute activité en émetteurs alpha.

Cependant, la coprécipitation est une méthode permettant d'atteindre des facteurs de décontamination conduisant à des effluents pouvant être traités par la suite, en toute sécurité et sûreté, par un dispositif d'évaporation avant un rejet des effluents ultimes décontaminés.

Par conséquent, la combinaison de procédés de coprécipitation et d'évaporation/distillation semble être l'un des moyens les plus rapides et les plus sûrs pour procéder à la décontamination efficace des effluents de haute activité en émetteurs alpha [SLA94].

### **B.III.2 Adéquation des procédés étudiés – oxalate et hydrothermale – au développement d'un procédé de décontamination.**

Le point commun entre les deux voies proposées réside dans la mise en œuvre d'une coprécipitation des actinides, initialement en milieu nitrique, par ajout de thorium, suivie de la transformation du précipité en solution solide de PDTAn. Les deux voies peuvent donc s'inscrire dans un schéma de procédé « classique » de décontamination d'effluents d'actinides par coprécipitation (Figure 69) combinée à une évaporation/distillation afin de gérer l'activité résiduelle des filtrats.

Dans ce concept, un prétraitement est réalisé (tête de procédé). Il consiste à ajouter initialement une quantité de thorium telle que les limites d'incorporation des actinides considérés dans la phase finale de PDTAn soient respectées. Ensuite, après avoir ajusté la concentration d'acide nitrique, les actinides sont réduits à leur plus bas degré d'oxydation.

La réduction simultanée de l'uranium(VI), du neptunium(V) et du plutonium(IV) respectivement aux degrés d'oxydation (IV), (IV) et (III) pourrait être envisagée par voie

électrochimique ou sur support catalytique par action de  $H_2$ , en présence d'agent anti-nitreux, en adaptant les procédés industriels existants de production d'uranium(IV) à partir d'uranium(VI).

La coprécipitation est réalisée selon l'une des voies étudiées, c'est à dire soit sous la forme d'un oxalate d'actinides(IV) et éventuellement (III) par ajout d'acide oxalique, soit sous la forme de PVH par ajout d'acide phosphorique.

Le filtrat est concentré : le concentrat est réintroduit en tête du procédé tandis que le distillat est concentré pour obtenir une activité en émetteurs alpha dans le nouveau distillat inférieure ou égale à la limite de  $10 \text{ Bq.L}^{-1}$ . Le nouveau concentrat est alors dirigé en tête de procédé.

Si néanmoins, l'activité du dernier distillat demeure supérieure à la valeur fixée ( $10 \text{ Bq.L}^{-1}$  Figure 69 (B)), celui-ci est traité par une résine échangeuse d'ions. Dans le cas contraire, l'effluent est dirigé vers une installation de traitement des effluents par évaporation /distillation. Cette double concentration devrait alors permettre d'augmenter la quantité d'actinides immobilisés dans la phase PDT.

Dans l'installation de traitement des effluents, l'effluent est directement évaporé en suivant son activité avant rejet dans la biosphère dans le cas d'une activité suffisamment faible [SLA94] (Figure 69 (C)). Si cela n'est pas le cas, le distillat est évaporé jusqu'à ce que l'activité du distillat soit inférieure aux normes de rejets (Figure 69 (C)). Les concentrats des diverses évaporations sont concentrés par reflux et le distillat est évaporé.

Les concentrats du dispositif d'évaporation/distillation pourraient être conditionnés dans du bitume ou dans un verre pour être finalement acheminés vers un centre de stockage de déchets de très faible activité. Les précipités transformés en solution solide de PDTAn après frittage, pourraient être, par exemple, stockés en site géologique profond après enrobage dans une matrice inerte.

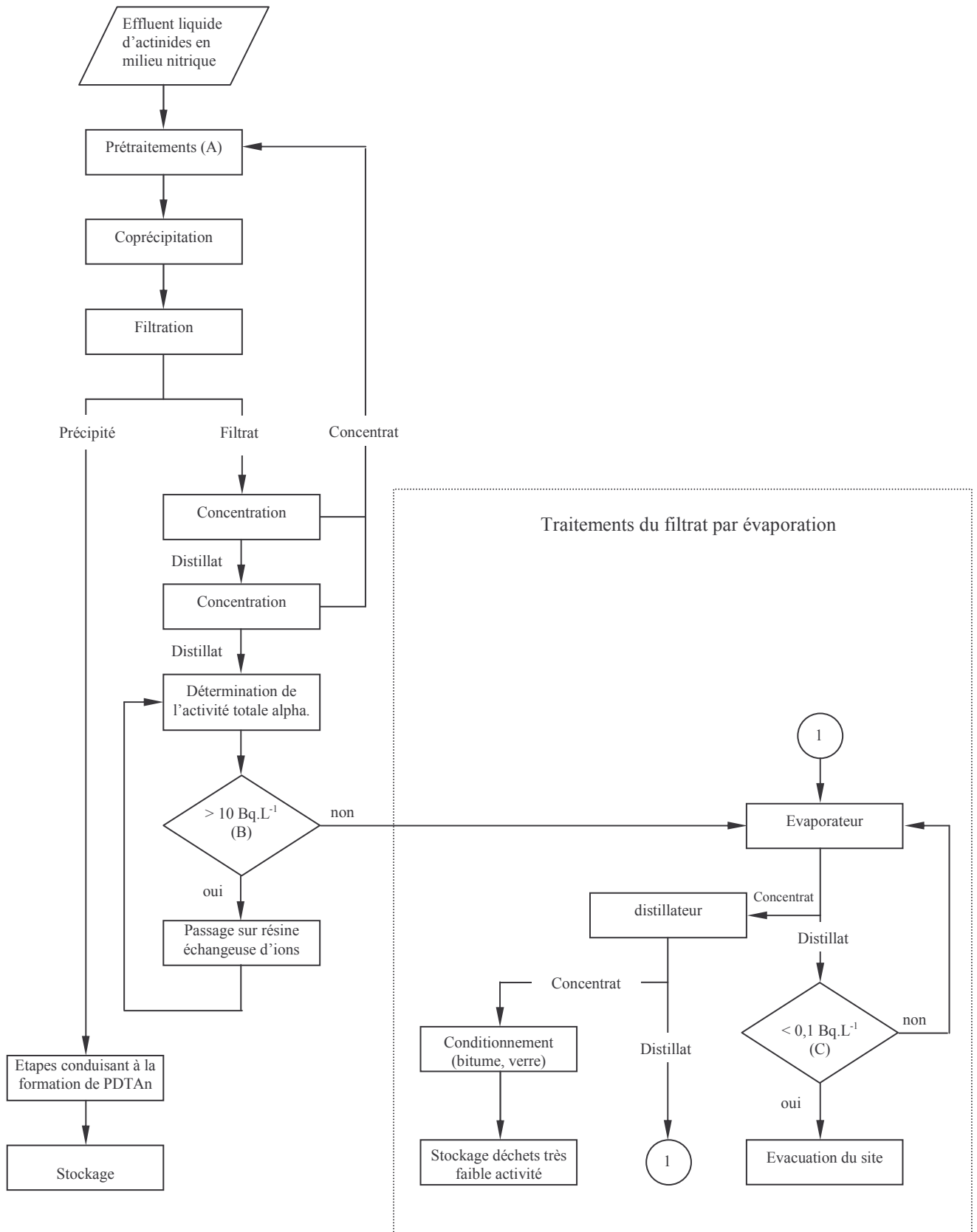


Figure 69 : Organigramme du procédé de décontamination proposé, pouvant utiliser les deux voies étudiées (en partie inspiré de [SLA94]).



### B.III.2.1 Procédé envisagé pour une décontamination en utilisant la voie oxalate.

Après avoir dissous du nitrate de thorium dans la solution d'actinides à décontaminer, la concentration d'acide nitrique est ajustée à 1 M environ (soit par dénitrification soit par ajout d'acide nitrique). La quantité de nitrate de thorium ajouté doit correspondre au minimum à la quantité initiale d'actinides en solution. Du nitrate d'hydrazinium est ensuite ajouté jusqu'à atteindre une concentration fonction de celle des actinides. Les actinides sont alors réduits à leur plus bas degré d'oxydation, par exemple par voie électrochimique.

La précipitation de l'oxalate mixte de thorium et d'actinides est ensuite réalisée par ajout d'acide oxalique en milieu nitrique 1 M. La concentration maximale d'acide oxalique est voisine de 0,7 M dans la solution. Par conséquent, dans le meilleur des cas, en supposant qu'un excès d'acide oxalique de 0,1 M soit maintenu lors de la précipitation, pour une concentration maximale d'ions actinide égale à 0,2 M (en considérant le thorium), le volume de solution à gérer double par rapport au volume initial d'effluent. Le doublement du volume est cependant un inconvénient mineur étant donné les facteurs de décontamination susceptibles d'être atteints par ce procédé.

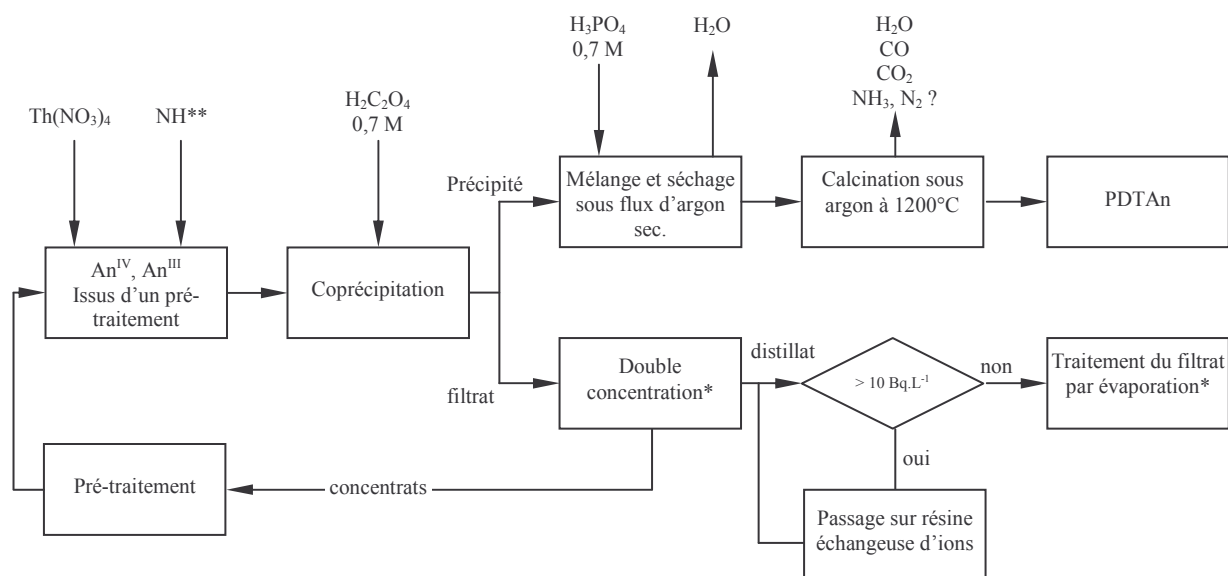


Figure 70 : Organigramme simplifié du procédé de décontamination d'effluent de haute activité en émetteurs alpha par la voie oxalate proposée. \* voir Figure 69 ; \*\* NH = nitrate d'hydrazinium.

Après une double concentration du filtrat, les concentrats sont renvoyés en tête de procédé tandis que le distillat est traité à l'aide d'une résine échangeuse d'ions tant que son activité est supérieure à 10 Bq.L<sup>-1</sup>. De cette manière, la quantité d'actinides dans la phase PDT est optimisée.

Après filtration, les précipités préparés sont mélangés à de l'acide phosphorique 0,7 M dans le rapport molaire  $P/(Th+An) = 3/2$ . L'ensemble est séché sous un flux d'argon sec à température ambiante puis le résidu d'évaporation est calciné à 1200°C sous argon afin de conduire à la formation d'une solution solide de PDTAn. Une étape de frittage peut être envisagée dans l'optique de la manipulation d'échantillons monolithiques.

Le filtrat d'activité inférieure à  $10 \text{ Bq.L}^{-1}$  est décontaminé par le procédé d'évaporation et de distillation précédemment décrit (Figure 69). L'acide qu'il contient est alors neutralisé par ajout de soude et la très faible quantité d'actinides restant en solution est immobilisée dans du verre ou du bitume. Il faut signaler que ce procédé pourra être utilisé en conditions « quasi-continues » tout en minimisant le volume global d'effluents.

### B.III.2.2 Procédé envisagé pour une décontamination des effluents en utilisant la voie hydrothermale.

Le prétraitement de la solution nitrique contenant les actinides à conditionner est identique à celui évoqué pour la voie oxalate : du nitrate de thorium et du nitrate d'hydrazinium sont ajoutés puis les actinides sont réduits à leur plus bas degré d'oxydation stable (par voie électrochimique par exemple). La quantité de thorium ajoutée est fonction de la quantité totale d'actinides initialement présents, de manière à former finalement une solution solide de PDTAn. L'ajustement de la quantité initiale de nitrate d'hydrazinium dépend de la quantité d'actinides présents dans la solution initiale. L'acidité de la solution initiale d'actinides est ajustée à une concentration d'ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  voisine de 1 M, avant réduction des actinides.

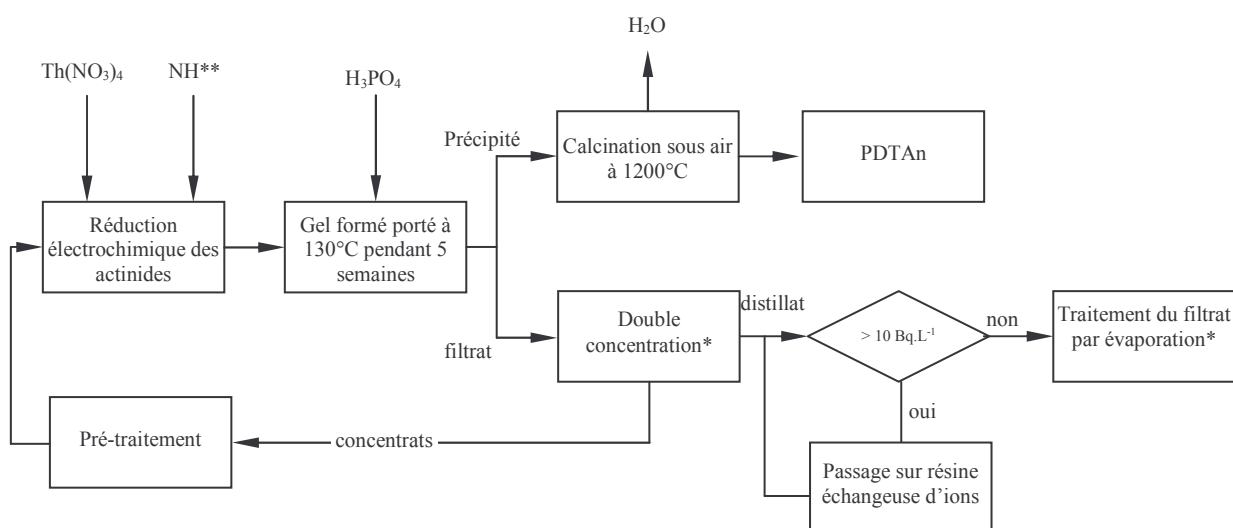


Figure 71 : Organigramme simplifié du procédé de décontamination d'effluent de haute activité en émetteurs alpha par la voie hydrothermale. \* voir Figure 69 ; \*\* NH = nitrate d'hydrazinium.

Une fois les actinides réduits, l'acide phosphorique concentré est ajouté dans le rapport molaire  $\text{P}/(\text{Th}+\text{An}) = 3/2$ . Le gel initialement formé est transformé en précipité cristallisé après traitement à  $130^\circ\text{C}$  pendant 5 semaines (une réduction très significative de cette durée est possible compte tenu des résultats récents obtenus à l'IPNO [DAC03]). L'ajout d'acide phosphorique concentré ne conduit pas à une augmentation du volume de solution supérieure à 2%, pour une concentration totale maximale d'ions actinide égale à 0,2 M.

Après filtration, le précipité est calciné sous air à  $1100^\circ\text{C}$  conduisant ainsi à la formation d'une solution solide de PDTAn. Ce solide peut être ensuite fritté en vue de son stockage et de son entreposage. Des études entreprises à l'IPNO montrent que le frittage est optimal après pastillage uniaxial du PVH (Th,U) à 200 MPa puis traitement thermique à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 10 heures [CLA03].

Comme pour le procédé utilisant la voie oxalate, le filtrat subit deux étapes de concentration où les concentrats sont redirigés vers la tête de procédé. Le distillat issu des deux étapes de concentration est traité sur résine échangeuse d'ions tant que son activité n'atteint pas une limite satisfaisante. Dans le cas contraire il est acheminé vers une installation de traitement des effluents de faible activité.

### **B.III.2.3 Comparaison des deux procédés envisagés.**

Plusieurs critères ont été définis pour permettre la comparaison des deux procédés de décontamination envisagés. Ces critères, permettant de juger des performances du procédé considéré, sont :

- l'augmentation du volume d'effluent après traitement,
- les actinides pouvant être extraits,
- le nombre d'étapes par cycle de décontamination,
- la durée totale du procédé de décontamination.

L'augmentation de volume d'effluent après décontamination est plus importante pour la voie oxalate que pour la voie hydrothermale. En effet, pour la première voie de synthèse, le volume peut être multiplié par deux à cause de la concentration maximale d'acide oxalique en milieu acide de la solution servant à la précipitation des actinides. Sur le plan du volume d'effluent, la voie hydrothermale paraît donc plus avantageuse.

Cependant, la voie oxalate permet d'extraire un plus grand nombre d'actinides de l'effluent à traiter. En effet, par le procédé hydrothermal, les actinides(III) comme l'américium ou le plutonium restent majoritairement en solution dans les conditions expérimentales considérées au cours de ce travail tandis que la voie oxalate permet de procéder à leur extraction simultanée.

Pour réaliser une décontamination jusqu'à l'obtention d'un effluent de très faible activité, plusieurs coprécipitations sont nécessaires dans les deux cas. Pour une nouvelle coprécipitation, les actinides doivent être de nouveau réduits à leur plus bas degré d'oxydation en raison des deux étapes précédentes consécutives de concentration du filtrat par distillation.

Pour les deux voies, les facteurs de décontamination sont souvent du même ordre de grandeur lorsque les actinides sont initialement seuls en solution. Toutefois, de meilleurs résultats sont obtenus pour le neptunium(IV) et l'uranium(IV) par voie hydrothermale alors que la voie oxalate conduit à une décontamination plus efficace du plutonium de l'effluent. Le nombre d'étapes de coprécipitation à effectuer pour les deux procédés paraît quasiment identique pour atteindre une activité voisine de  $10 \text{ Bq.L}^{-1}$ .

Un inconvénient majeur pour la voie hydrothermale, concerne le temps nécessaire pour assurer une coprécipitation efficace conduisant à la formation d'un composé cristallisé. En effet, cette dernière requiert généralement cinq semaines alors que pour la voie oxalate, la durée qui sépare la précipitation de la filtration est de l'ordre de quelques dizaines de minutes. Toutefois, des progrès récents [DAC03] indiquent qu'à  $150^\circ\text{C}$ , un traitement de 4 heures est suffisant pour provoquer la précipitation du PVH cristallisé.

En conclusion, pour la décontamination d'effluents nitriques contenant un grand nombre d'actinides, la voie oxalate semble être aujourd'hui plus avantageuse. Par contre, dans certains cas particuliers, notamment pour des effluents contenant des actinides au degré

d'oxydation (IV), la voie hydrothermale est plus adaptée car elle minimise le volume de solution à gérer.

## **C Perspectives concernant l'optimisation des deux voies mises au point.**

La recherche des mécanismes de formation d'une phase PDTAn, par voies hydrothermale et oxalate, a mis à jour un nombre important d'inconnues. En effet, il a été montré que l'état des connaissances sur la chimie des actinides en milieu phosphorique et nitrique n'est actuellement pas suffisant pour déterminer en détail les mécanismes de formation des composés phosphatés, et leur transformation à haute température. Des études complémentaires devraient alors être menées en particulier pour ce qui concerne la transformation d'un oxalate d'actinides en solution solide de PDTAn.

L'évaluation des facteurs de décontamination est aussi à compléter lors de la mise en œuvre maîtrisée et optimisée afin de pouvoir évaluer correctement les performances des procédés qui pourraient découler de ces essais.

En outre, à partir des travaux effectués, d'autres procédés, de synthèse d'échantillons de PDTAn ou d'étapes réelles de décontamination, pourraient être envisagés.

### **C.I Chimie des actinides en milieu phosphorique.**

Les complexes phosphatés des éléments transuraniens en milieu phosphorique sont peu connus. Une meilleure connaissance de ces complexes et de leurs constantes de formation respectives en fonction de la force ionique permettrait d'améliorer les prévisions sur le comportement des actinides en milieu phosphorique, notamment en ce qui concerne des croisements de potentiels redox éventuels. De plus, la chimie des actinides en milieu nitrique a été peu explorée dans une enceinte fermée. En effet, la décomposition de l'acide nitrique à chaud dans une enceinte fermée produit de l'acide nitreux. Les vitesses des réactions d'oxydoréduction des actinides avec l'acide nitreux et des actinides(IV) entre eux, dans ces conditions, sont à déterminer afin de confirmer les observations relevées au cours de ce travail ce qui permettrait aussi d'optimiser les conditions de synthèse par voie hydrothermale.

Afin de précipiter quantitativement l'uranium, le neptunium et le plutonium au cours de la même opération par voie hydrothermale, l'étude de la décomposition à chaud dans une enceinte fermée des ions hydrazinium et hydroxylammonium en milieu nitrique doit être entreprise. Cela revient à évaluer la quantité d'acide nitreux produite dans ces conditions. La présence d'un solide ne rend pas cette quantification aisée.

### **C.II Oxalates d'actinides.**

De nombreux composés oxalates ont été préparés au cours de ce travail. Une meilleure connaissance des structures et des compositions de ces oxalates permettrait de détailler plus précisément les mécanismes de formation des solutions solides de PDTAn à partir de ces oxalates. Les réactions se produisant lors de la calcination du résidu d'évaporation, pourraient être précisées en mettant en œuvre des techniques complémentaires. Par exemple, la décomposition des oxalates et les modifications des groupements présents pourraient être suivies par spectroscopie d'absorption infrarouge en fonction de la température. Ces résultats

pourraient aussi être confrontés à ceux obtenus en couplant un spectromètre de masse à la sortie du four de l'ATG. Le départ du dioxyde ou du monoxyde de carbone serait alors la signature de la décomposition des groupements oxalates. Enfin, la complémentarité entre les résultats d'ATG/DSC (déjà réalisée) et de DRX en température (installation en cours au LCA) pourrait valider et compléter certaines des observations déjà effectuées au cours de ce travail.

### **C.III Procédés de décontamination.**

Afin de préciser les performances des procédés de décontamination proposés, l'étude des facteurs de décontamination doit être réalisée en fonction des paramètres suivants :

- la concentration initiale d'actinides,
- la concentration initiale d'agent anti-nitreux,
- les rapports molaires An/Th (An = U, Np, Pu et/ou Am),
- la température de précipitation.

De ces études, les conditions optimales pour assurer la décontamination efficace des effluents pourront être déterminées selon leur composition.

### **C.IV Nouvelle voie de synthèse à explorer.**

Au cours de ces travaux, un oxalatophosphate de thorium(IV) a été précipité en milieu phosphonitrique 3 M avec un rendement de précipitation pour le thorium supérieur à 99,9%. Or, dans ce milieu, l'uranium(IV), le plutonium(IV) et le neptunium(IV) sont susceptibles de coexister. De plus, ce composé semble incorporer dans sa structure des actinides tétravalents tels que l'uranium, le neptunium ou le plutonium. Par conséquent, un oxalatophosphate d'actinides tétravalents pourrait être précipité en milieu phosphonitrique à des fins de décontamination dans un premier temps.

Nous avons vérifié que l'oxalatophosphate de thorium, placé en milieu nitrique 1 M dans une enceinte fermée et portée à 130°C pendant 6 semaines, est transformé en PVH. Il est probable qu'une telle transformation soit possible lorsque des actinides sont incorporés dans cette structure oxalatophosphate même si le milieu nitrique est remplacé par un milieu chlorhydrique 1 M afin d'éviter l'oxydation à chaud, même partielle, des actinides(IV). De plus, dès que le PVH est formé, le filtrat pourrait être facilement recyclé. Par conséquent, l'oxalatophosphate de thorium et d'actinides (An) pourrait être converti dans un second temps en PVH (Th,An) puis, après calcination, en une solution solide de PDTAn (Figure 72).

L'avantage de ce procédé consisterait alors dans une décontamination « quasi-continue » de l'effluent sans ajouter d'agent anti-nitreux.

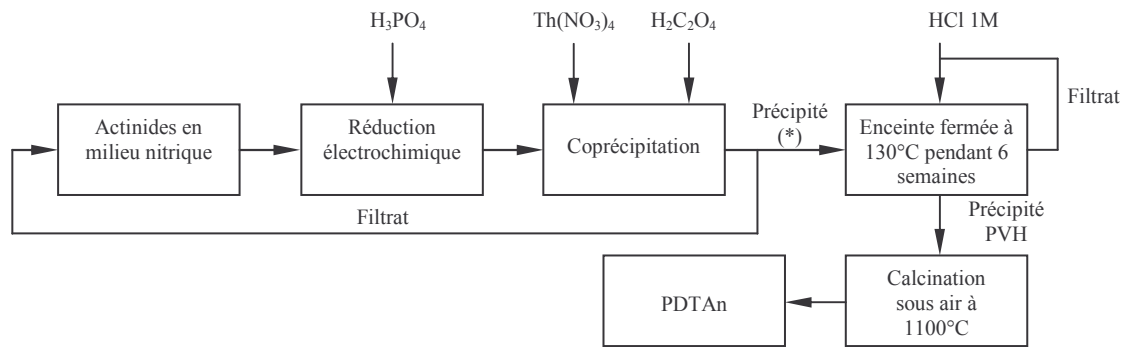


Figure 72 : Schéma d'un procédé de décontamination par formation d'un oxalato-phosphate (\*).

## Bibliographie

- [CHA03] Chapelet B., Grandjean S., Nowogrocki G., Abraham F. ; communication privée, 2003
- [CLA03] Clavier N. ; communication privée, 2003
- [DAC03] Dacheux N. ; communication privée, 2003
- [LEC02] Leconte P ; Clef CEA, 2002, 46, 3
- [MEY00] Meyer D. ; communication privée, 2000
- [SLA94] Slater S.A., Chamberlain D.B., Conner C., Sedlet J., Srinivasan B., Vandegrift G.F. ; ANL 94/43, 1994

**CONCLUSION**

## Conclusion

L'immobilisation d'actinides dans des matériaux de confinement à base de phosphates a été démontrée lors de travaux antérieurs. En effet, ces matériaux (envisagés comme matrice de confinement) se sont révélés capables d'incorporer ces éléments dans leur structure et de les confiner pendant des périodes importantes même soumis à la lixiviation et à l'irradiation.

Cependant, un état de l'art sur l'élaboration de ces matériaux de confinement met en évidence :

- un manque de données des procédés faisant le lien entre une solution contenant des actinides (par exemple un effluent) et la matrice de confinement finale,
- le recours peu fréquent à des synthèses par voie humide de ces matrices,
- l'intérêt d'une phase phosphatée de structure PDT ou monazite pour confiner des actinides trivalents et tétravalents avec des taux d'incorporation importants.

Cette étude a été entreprise afin de tenter de décrire les différentes réactions permettant d'incorporer un ou plusieurs actinides initialement en milieu nitrique dans l'une des matrices de confinement suivant les critères précisés précédemment. La solution initiale contenant les actinides correspond typiquement à un effluent produit dans une installation nucléaire. Dans le cadre fixé pour ce travail, l'uranium, le neptunium et le plutonium ont été considérés car ils sont fréquemment rencontrés à des concentrations significatives dans les effluents à gérer. De par ses propriétés, notamment son aptitude à incorporer les actinides au degré d'oxydation (IV) au sein de sa structure, le PDT a été choisi comme matrice finale de confinement des actinides ciblés.

Plusieurs voies de synthèse du PDT ont été décrites dans la littérature. L'incorporation de plusieurs actinides par substitution partielle du thorium dans cette structure a fait l'objet de développements à des fins structurales. L'aspect « procédé » et la description des différentes réactions mises en jeu ont été en revanche peu pris en compte et notamment à partir de thorium et d'actinides (uranium, neptunium et plutonium) initialement en milieu nitrique.

La première étape de ce travail a consisté à maîtriser les réactions d'oxydoréduction relatives à ces actinides en solution nitrique en cherchant à favoriser leur stabilisation au degré d'oxydation (IV). Cette stabilisation incomplète à l'état tétravalent, en particulier pour le plutonium, a rendu difficile la synthèse du PDT dans les conditions habituellement décrites. La plus grande part du travail expérimental a été de mettre au point, et à tester, deux nouvelles voies d'élaboration du PDT incorporant l'uranium, le neptunium et/ou le plutonium à partir des éléments présents initialement en milieu nitrique. Le comportement spécifique de chaque actinide a été étudié séparément, dans un premier temps, avant de considérer leur présence simultanée au sein de la même solution initiale dans un second temps.

La première voie de préparation consiste à précipiter un oxalate de thorium et d'actinides, après une étape de réduction de ces actinides à leur plus bas degré d'oxydation. L'uranium, le neptunium et/ou le plutonium sont alors, respectivement, au degré d'oxydation (IV), (IV) et (III). L'oxalate précipité est ensuite converti en une solution solide de PDTAn



(An = U, Np et/ou Pu) par ajout d'acide phosphorique, séchage du mélange puis calcination à 1200°C sous argon.

Elle se distingue par une mise en œuvre aisée (la précipitation d'oxalate est déjà utilisée dans l'industrie nucléaire) et par un transfert quantitatif et rapide des actinides de la solution nitrique vers la phase solide oxalate.

Les éléments clés du schéma réactionnel sont :

- la formation d'un oxalate pouvant être constitué d'actinide trivalent ou tétravalent selon leur degré d'oxydation initial en solution : la structure de l'oxalate préparé dépendant notamment de l'état d'oxydation des actinides incorporés,
- la réaction partielle de l'acide phosphorique avec l'oxalate de thorium et d'actinides conduisant à la formation d'un oxalatophosphate de thorium et d'actinides,
- l'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) lors de la calcination à 1200°C pendant 1 heure, partielle sous argon, et totale sous air.

Cette voie conduit, au stade d'oxalate, à l'homogénéité de la répartition des actinides dans le solide et à des facteurs de décontamination importants. Au stade du mélange oxalate/acide phosphorique, la réaction chimique mériterait toutefois un complément d'étude. En ce qui concerne la calcination, l'oxydation du plutonium(III) en plutonium(IV) est observée y compris sous atmosphère inerte, condition par ailleurs indispensable à la conservation du degré d'oxydation (IV) de l'uranium. La faisabilité scientifique de l'incorporation quantitative et simultanée des actinides (uranium, neptunium et plutonium) présents initialement en solution nitrique, dans la phase PDT a été établie en recourant à cette voie.

La seconde voie consiste d'abord à former un gel d'actinides à partir du mélange de solutions de thorium et d'actinides en milieu nitrique à leur plus bas degré d'oxydation stable, et d'acide phosphorique. Le gel est ensuite traité entre 90 et 160°C dans une enceinte fermée pendant plusieurs semaines conduisant ainsi à la formation d'un précipité cristallisé. Le précipité formé est alors directement transformé en une phase PDT contenant les actinides ciblés par calcination à 1100°C pendant 1 heure sous argon ou sous air.

Cette voie se caractérise par la possibilité d'obtenir sous air un composé de structure PDT contenant de l'uranium(IV) qui, par d'autres voies, se serait oxydé au degré d'oxydation (VI) avant de conduire à la formation de la phase désirée et qui n'aurait pas alors pu être incorporé dans cette phase. De plus, la température d'obtention de la phase PDT incorporant un ou plusieurs actinides est sensiblement moins élevée que dans le cas de la voie dite « oxalate ».

Les éléments principaux du procédé concernent :

- l'oxydation du plutonium initialement au degré d'oxydation (III) en plutonium(IV) lors du traitement du gel dans des conditions hydrothermales,
- la formation d'un composé phosphaté cristallisé PVH spécifique aux actinides(IV) comme le thorium, l'uranium, le neptunium et/ou le plutonium,
- la formation de la phase finale réalisée après départ de molécules d'eau suivie d'une réorganisation structurale à haute température conduisant au PDT.

Comme dans le cas de la synthèse par voie oxalate, la formation du précipité détermine l'homogénéité de la répartition des actinides dans le solide mais aussi le degré d'oxydation des actinides immobilisés dans le PDT.

A partir de ces travaux, la faisabilité scientifique de formation de solutions solides de PVH (Th,An) et de PDTAn, incorporant chacune un ou plusieurs des actinides ciblés, est établie. Cependant, l'optimisation reste à poursuivre afin d'assurer le transfert complet de l'ensemble des actinides présents en solution dans le PVH, précurseur de la phase PDT.

Ces résultats positifs ont été transposés à la conception préliminaire d'un procédé combinant une décontamination d'effluent et une immobilisation des actinides séparés dans une matrice de confinement. Il est évident que des études complémentaires sont nécessaires pour valider ces deux concepts : des orientations d'étude ont notamment été proposées dans ce sens.

# ANNEXES

# Annexe 1 : Chimie des actinides.

L'uranium, le neptunium et le plutonium peuvent être à différents degrés d'oxydation (Tableau 40). Certains ne sont accessibles que dans des conditions particulières. Par exemple, le neptunium(VII) et le plutonium(VII) [MAR76] ne sont pas stables en milieu acide mais uniquement en milieu fortement basique. D'autres, comme l'uranium(III), ne sont pas stables dans l'eau.

Tableau 40 : Degrés d'oxydation observables en solution pour l'uranium, le neptunium et le plutonium.

Éléments	Degrés d'oxydation
U	III, IV, V, VI
Np	III, IV, V, VI, VII
Pu	III, IV, V, VI, VII

## A Les actinides en milieu nitrique.

### A.I Degrés d'oxydation stables en milieu nitrique.

#### A.I.1 L'uranium.

Le degré d'oxydation (III) de l'uranium n'est pas stable en solution aqueuse car le potentiel normal d'oxydoréduction (Tableau 41) du couple  $U^{4+}/U^{3+}$  est de  $-1,66V/ENH$ .

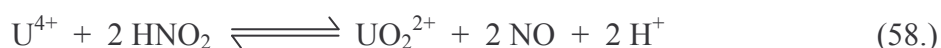
Tableau 41 : Potentiels normaux des couples de l'uranium.

Oxydant	Réducteur	Potentiels normaux $E^\circ$ V/ENH
$O_2$	$H_2O$	1,23
U(V)	U(IV)	0,60
U(VI)	U(IV)	0,327
U(VI)	U(V)	0,063
$H^+$	$H_2$	0,00
U(IV)	U(III)	-0,631
U(III)	U(O)	-1,66

L'uranium au degré d'oxydation (V) est instable en milieu acide et dismute en uranium(VI) et (IV) selon la réaction de dismutation [KOL74] :



L'uranium(IV) est oxydé par l'acide nitreux selon la réaction [KOL74] :



L'uranium(IV) en milieu nitrique, produit par la dismutation de l'uranium(V), s'oxyde donc en uranium(VI) d'après l'équation (58.). *In fine*, l'uranium en milieu nitrique existe majoritairement au degré d'oxydation (VI).

## A.I.2 Le neptunium.

Le neptunium peut exister à cinq degrés d'oxydation différents, de (III) à (VII). En milieu acide, le neptunium(IV) est sous la forme de l'ion  $\text{Np}^{4+}_{(\text{aq})}$ , alors que neptunium(V) et le neptunium(VI) sont respectivement sous la forme de l'ion  $\text{NpO}_2^{+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{NpO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ . Le degré d'oxydation (III) n'est pas stable dans l'eau en milieu acide (Tableau 42).

Tableau 42 : Potentiels normaux des couples du neptunium.

Oxydant	Réducteur	Potentiels normaux $E^\circ$ V/ENH
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Np(VI)}$	$\text{Np(V)}$	1,15
$\text{Np(VI)}$	$\text{Np(IV)}$	0,94
$\text{Np(V)}$	$\text{Np(IV)}$	0,67
$\text{Np(IV)}$	$\text{Np(III)}$	0,15
$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	0,00
$\text{Np(IV)}$	$\text{Np(O)}$	-1,30
$\text{Np(III)}$	$\text{Np(O)}$	-1,79

Pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à 0,5 M, le neptunium(V) s'oxyde en neptunium(VI), catalysé par l'acide nitreux [MOU78] [KOL77]. Néanmoins, la réaction inverse est aussi catalysée par la présence de  $\text{HNO}_2$ . Une étude sur l'équilibre redox du couple  $\text{Np(IV)/Np(V)}$  en milieu nitrique et en présence d'acide nitreux a permis de démontrer que l'équilibre entre le neptunium(V) et le neptunium(VI) est déplacé dans le sens de la formation du degré d'oxydation (VI) lorsque la concentration d'acide nitrique augmente [GRE01]. Ainsi, pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à 6 M, seul le neptunium(VI) est stable.

La réaction de dismutation du neptunium(V) suivante entre en concurrence avec l'équilibre entre le neptunium(V) et le neptunium(VI).



En présence d'un agent anti-nitreux, afin de ne pas être gêné par l'oxydation du neptunium(V) par l'acide nitreux, l'étude de sa dismutation montre qu'elle devient sensible pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à 3,5 M. La constante apparente, définie par Escure [ESC73], croît alors très rapidement avec l'acidité : elle augmente de 0,02 à 220 lorsque la concentration de  $\text{HNO}_3$  croît de 3,65 à 7,75 M.

Le neptunium(IV) réagit aussi avec l'ion nitrate selon la réaction très lente [MIK73] :



En résumé, selon la concentration d'acide nitrique, le neptunium peut être stable à trois degrés d'oxydation : (IV), (V) et (VI). Ces trois degrés sont souvent présents simultanément en quantités variées en raison de la réaction de dismutation du neptunium(V) et des réactions entre le neptunium et l'acide nitrique ou l'acide nitreux. Néanmoins le neptunium(IV) n'est jamais majoritaire, quelle que soit la concentration d'acide nitrique qui n'entraînerait pas son hydrolyse (typiquement supérieure à 0,5 M).

### A.I.3 Le plutonium.

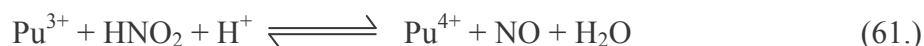
En solution aqueuse, le plutonium est présent à des degrés d'oxydation compris entre (III) et (VII). En milieu acide, le plutonium(III) et le plutonium(IV) sont présents sous forme de  $\text{Pu}^{3+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Pu}^{4+}_{(\text{aq})}$  alors que le plutonium(V) et le plutonium(VI) sont sous l'aspect d'ions moléculaires respectivement  $\text{PuO}_2^{+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ . Le plutonium(VII) en milieu basique a pour formulation  $\text{PuO}_5^{3-}$ .

Tableau 43 : Potentiels normaux des couples du plutonium.

Oxydant	Réducteur	Potentiels normaux E° V/ENH
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Pu(V)}$	$\text{Pu(IV)}$	1,17
$\text{Pu(VI)}$	$\text{Pu(IV)}$	1,04
$\text{Pu(VI)}$	$\text{Pu(III)}$	1,02
$\text{Pu(IV)}$	$\text{Pu(III)}$	0,98
$\text{Pu(VI)}$	$\text{Pu(V)}$	0,91
$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	0,00
$\text{Pu(III)}$	$\text{Pu(O)}$	-2,03

La proximité des potentiels des couples d'oxydoréduction impliquant le plutonium (Tableau 43) autorise la coexistence de quatre degrés d'oxydation du plutonium.

En effet, en milieu nitrique, la présence d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  oxyde le plutonium au degré d'oxydation (III) selon la réaction :



En milieu nitrique, lorsque la concentration d'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) est faible, l'oxydation du plutonium(III) est une réaction auto - catalytique. Pour des quantités suffisantes de  $\text{HNO}_2$ , ce caractère disparaît [GOU75].

De plus, la proximité des potentiels normaux d'oxydoréduction des couples  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  et  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  est telle que la réaction d'oxydation de l'ion  $\text{Pu}^{3+}_{(\text{aq})}$  par  $\text{HNO}_3$  catalysée par  $\text{HNO}_2$  est thermodynamiquement possible.



Il existe donc un équilibre entre le plutonium(III) et le plutonium(IV) qui peut être déplacé selon l'acidité du milieu. Par exemple, lorsque l'acidité augmente, l'équilibre (62.) est déplacé dans le sens de stabilisation du degré d'oxydation (IV). Toutefois, en milieu nitrique, la dismutation du plutonium(IV) est thermodynamiquement possible lorsque le pH est supérieur à 0,86 selon la réaction :



La possibilité d'un déroulement spontané de cette réaction est liée à la proximité des potentiels (Tableau 43) des couples  $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ . L'aptitude à la dismutation est d'autant plus marquée que la concentration d'acide est faible. Cependant, l'aptitude à la dismutation du plutonium(IV) diminue lorsque les anions présents possèdent des propriétés complexantes.

En outre, dans des solutions de faible acidité ( $\text{pH} > 1$ ), l'ion  $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$  est relativement stable. Par conséquent, en milieu faiblement acide, la formation du plutonium(III) et du plutonium(V) est favorisée.



En revanche dans des solutions plus acides, l'ion  $\text{PuO}_2^+$  tend à dismuter selon la réaction :



L'ion  $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$  produit réagit dans un premier temps avec le plutonium(V) selon la réaction :



L'augmentation de la concentration en ions nitrate dans le milieu favorise le déplacement de l'équilibre (66.) vers la gauche car la formation de complexe à base de nitrate et de plutonium(IV) est favorisée. En revanche, une élévation de température tend à favoriser le déplacement de l'équilibre (66.) vers la droite.

Au fur et à mesure que le plutonium(III) s'accumule en solution, la concentration du plutonium(V) est de plus en plus faible jusqu'à ce que la réaction entre le plutonium(V) et le plutonium(III) devienne non négligeable :



Cette réaction finit par prendre une part si importante dans le mécanisme de dismutation qu'elle contrôle la disparition du plutonium(V). Au final, la dismutation du plutonium(V) conduit à la coexistence des degrés d'oxydation (VI), (III) et minoritairement (IV) d'après l'équation (67.). Néanmoins, en milieu complexant (comme un milieu oxalique ou phosphorique) le plutonium(IV) étant alors fortement complexé, l'équilibre (66.) est déplacé vers la gauche et la formation de plutonium(III) devient alors négligeable. Dans ce cas le bilan de la dismutation du plutonium(V) est donné par l'équation (65.).

Une augmentation de la concentration de l'acide nitrique conduit à celle de l'augmentation de la concentration en acide nitreux. Or, le plutonium(VI) éventuellement présent en solution peut être réduit par l'acide nitreux. La réduction de l'ions  $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$  en ion  $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$  par l'acide nitreux est rapide à température ambiante mais elle n'est pas totale même en présence d'un excès d'acide nitreux. Il existe donc un équilibre décrit par la réaction :



En résumé, en milieu faiblement acide, le plutonium(IV) se dismute en plutonium(III) et en plutonium(V). Lorsque l'acidité de la solution augmente, le plutonium(III) s'oxyde au degré d'oxydation (IV) tandis que la dismutation du plutonium(V) devient plus favorable. Dans ce cas, l'équilibre (66.) entre les quatre degrés d'oxydation tend alors à se déplacer dans le sens de la formation du plutonium(IV) et (VI). Mais le plutonium(VI) est en partie réduit en plutonium(V) par l'acide nitreux dont la concentration augmente avec celle de l'acide nitrique. Donc, l'augmentation de la concentration d'acide nitrique stabilise le degré d'oxydation (IV) du plutonium.

## A.II Stabilisation des degrés d'oxydation (IV) en milieu nitrique.

En milieu nitrique, l'uranium et le neptunium ne sont pas majoritairement au degré d'oxydation (IV) mais à des degrés d'oxydation supérieurs en raison de la présence de l'acide nitreux. La destruction de cet acide est un moyen de stabiliser le degré d'oxydation (IV) de ces actinides. Cette destruction est assurée par l'emploi d'agent anti-nitreux.

Parmi les agents anti-nitreux fréquemment cités [FEL98] figurent l'acide sulfamique, les nitrates d'hydrazinium et d'hydroxylammonium. La réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique est très rapide et conduit à la formation d'acide sulfurique. Or les sulfates sont de bons agents complexant de l'ion  $Np^{4+}_{(aq)}$  [LEM01] ce qui peut modifier le comportement physico-chimique du neptunium dans le milieu. Le nitrate d'hydrazinium ( $N_2H_5NO_3$ , NH) ou l'hydroxylammonium ( $NH_3OHNO_3$ , NHA), dont les produits de dégradation en présence de  $HNO_2$  sont essentiellement gazeux, paraissent les mieux adaptés à notre étude. A noter que d'après les potentiels normaux (Tableau 44), NHA et NH peuvent aussi servir de réducteurs pour le neptunium(VI) et (V).

Tableau 44 : Potentiels normaux des couples des composés anti-nitreux.

Oxydant	Réducteur	Potentiels normaux $E^\circ$ V/ENH
$O_2$	$H_2O$	1,23
$H^+$	$H_2$	0,00
$N_2O$	$NH_3OH^+$	-0,05
$N_2$	$N_2H_5^+$	-0,23
$N_2$	$NH_3OH^+$	-1,87

### A.II.1 Stabilisation de l'uranium(IV) en milieu nitrique.

L'oxydation de l'uranium(IV) en milieu nitrique est essentiellement due à la présence d'acide nitreux. D'un point de vue thermodynamique (Tableau 44 et Tableau 41) l'hydrazine réduit l'acide nitreux. Il est donc employé comme un agent anti-nitreux afin de protéger l'uranium(IV) de l'oxydation et par conséquent de le stabiliser en milieu nitrique.

Industriellement, des solutions d'uranium(IV) en milieu acide nitrique sont préparées :

- par électrolyse de solution d'uranium(VI) sur cathode de mercure (méthode ancienne maintenant abandonnée à cause des problèmes potentiels de pollution posés par l'emploi industriel de mercure),
- par réduction de solution d'uranium(VI) par l'hydrogène en présence de platine qui agit comme catalyseur et est supporté par de la silice.

Pour éviter que l'acide nitrique n'oxyde l'uranium(IV) en uranium(VI), un agent anti-nitreux est introduit dans la solution avant réduction. Son rôle est d'éliminer l'acide nitreux de la solution.

### A.II.2 Stabilisation du neptunium(IV) en milieu nitrique.

Selon la concentration en acide nitrique, le neptunium est majoritairement soit au degré d'oxydation (V) soit au degré d'oxydation (VI). La présence naturelle de  $HNO_2$  dans l'acide



nitrique empêche la formation majoritaire de neptunium(IV). La stabilisation du degré d'oxydation (IV) en milieu nitrique impose de maîtriser la quantité d'acide nitreux en solution par l'utilisation d'agent anti-nitreux comme NH et NHA. En effet, la différence entre les vitesses de réduction de HNO<sub>2</sub> et de réduction du neptunium(VI) par NHA et NH confère à ces derniers un caractère d'agent anti-nitreux. Ainsi, la stabilité du neptunium(IV) en milieu nitrique devient réalisable en détruisant l'acide nitreux par NH et NHA.

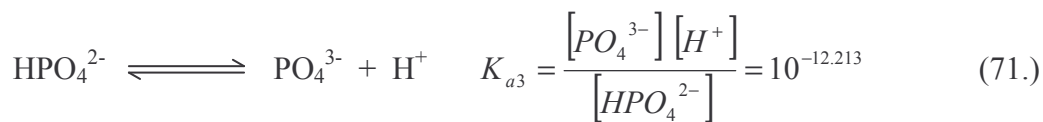
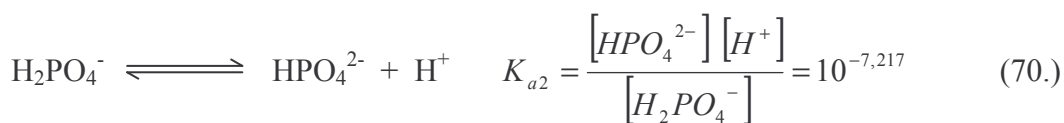
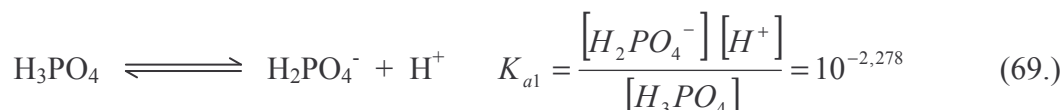
Les propriétés réductrices de ces deux agents anti-nitreux vis-à-vis des ions neptunium peuvent aussi être mises en oeuvre lors de la préparation d'une solution de neptunium(IV) à partir de nitrate de neptunium(VI) [GRE01]. D'un point de vue thermodynamique (Tableau 44 et Tableau 42), si NHA et NH réduisent HNO<sub>2</sub>, ils peuvent aussi réduire le neptunium(VI) au degré d'oxydation (V) et (IV). Toutefois, le caractère irréversible du couple NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Np<sup>4+</sup> laisse prévoir une cinétique de réduction du neptunium(V) en neptunium(IV) bien plus lente que les autres réactions de réduction.

Par conséquent, l'hydrazine est utilisée dans un premier temps pour réduire le neptunium(VI) au degré d'oxydation (V). Puis, dans un second temps, à chaud, du NHA est ajouté afin de réduire le neptunium(V) en neptunium(IV). Le degré d'oxydation (IV) du neptunium est alors stabilisé par un excès de NH et/ou de NHA dans la solution de neptunium [GRE01].

## B Le thorium en milieu phosphorique.

### B.I L'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est un triacide dont les équilibres acido-basiques correspondent à :



Les constantes d'acidités données pour chacune de ces réactions sont mesurées par conductimétrie à 24°C pour une force ionique nulle [DAS90]. Chacune des espèces qui forment les trois couples acido-basiques ont un domaine de prédominance dépendant du pH (Figure 73).

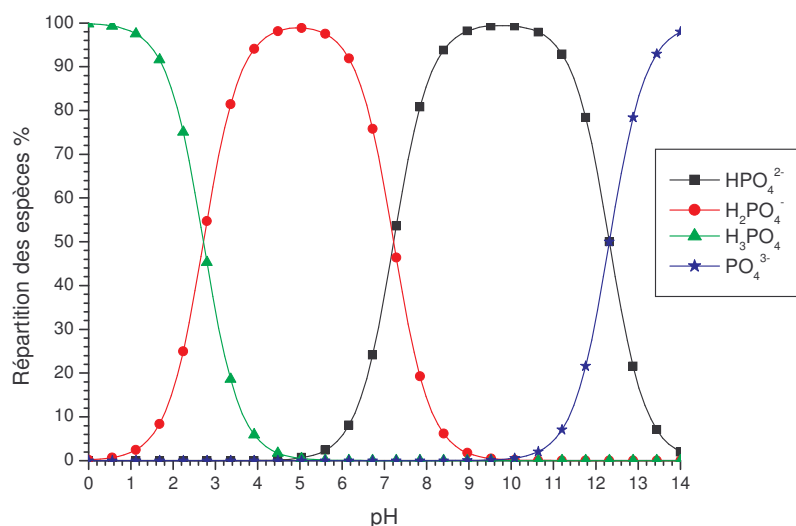


Figure 73 : Répartition des espèces phosphatées en fonction du pH.

En milieu phosphorique, il existe donc plusieurs ligands phosphates susceptibles de former des complexes et des précipités avec les actinides en solution : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

## B.II Le thorium en solution phosphorique.

La forme physico-chimique des composés à base de phosphates et de thorium est fonction non seulement du rapport molaire  $r = P/Th$  mais aussi du pH. Ainsi, lorsque le thorium est en contact avec des ions phosphate, des gels ainsi que des solutions ou des précipités peuvent être formés.

Une étude [BRA89] sur la formation des complexes phosphatés à base de thorium montre que pour une valeur de pH inférieure à 0,5, pour une concentration de thorium comprise entre  $10^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  M et pour une concentration de phosphore 1,33 fois plus grande que la concentration de thorium, le mélange d'une solution d'ion Th<sup>4+</sup> et d'acide phosphorique reste sous la forme d'une solution aqueuse. Dans ces conditions, le thorium est engagé dans plusieurs complexes de composition variant en fonction du pH [BRA89].

Pour un pH compris entre 0,7 et 3 et pour une concentration d'acide phosphorique inférieure à 3 M, l'existence de plusieurs complexes (Tableau 45) a été démontrée [ELY90] en fixant la concentration du thorium de manière à ce qu'aucun gel ni précipité ne soit formé. Ces complexes sont notés  $C_y^{(4-y)+} = Th(H_3PO_4)_l H_{-y}^{(4-y)+}_{(aq)}$  par les auteurs. Cette notation inhabituelle permet de garder la même désignation pour un complexe et sa forme hydrolysée qui ne peuvent pas être distingués expérimentalement dans ces conditions. Par exemple  $C_{12}^{2+}$  désigne aussi bien Th(HPO<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>, n H<sub>2</sub>O que Th(OH)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>, (n-1) H<sub>2</sub>O. Le choix d'une forme plutôt qu'une autre est effectué à partir des conditions expérimentales. Par exemple, pour une valeur de pH égale à l'unité, le groupement H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> est plus stable que le groupement HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et donc la forme hydrolysée pour  $C_{12}^{2+}$  est privilégiée.

De cette étude [ELY90], il ressort que l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique entraîne une diminution de la concentration des espèces cationiques (Tableau 45) tandis que celle des espèces neutres augmente jusqu'à 50% pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3 M. A cette même concentration, la forme neutre  $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{4(\text{aq})}$  devient prédominante quand le pH augmente.

Tableau 45 : Composition probable des complexes phosphatés à base de thorium pour  $0,7 \leq \text{pH} \leq 3$  [ELY90].

Notations $C_{ly}^z$	Complexes*
$C_{12}^{2+}$	$\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$
$C_{13}^+$	$\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$
$C_{22}^{2+}$	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$
$C_{23}^+$	$\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$
$C_{34}^0$	$\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
$C_{44}^0$	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$
$C_{57}^{3-}$	$\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{3-}$ ou $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)_2^{3-}$

\* Tous les complexes sont hydratés sauf les  $C_{57}^{3-}$ .

Ainsi, à une valeur de pH comprise entre 1,7 et 2, 80% du thorium est présent sous forme de  $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{4(\text{aq})}$ . Mais pour un pH égal à 3, le complexe anionique  $C_{57}^{3-}$  devient prédominant et représente 90% du thorium. Parmi les formes hydrolysées des complexes phosphatés à base de thorium, certaines sont à l'origine de la formation de gels.

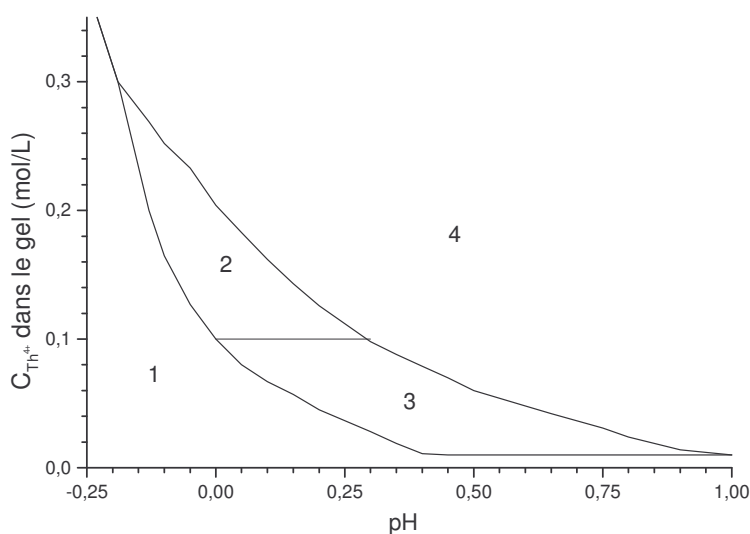


Figure 74 : Domaine d'existence des différents gels en fonction du pH et de la concentration du thorium. 1) solution aqueuse ; 2) gel opalescent ; 3) gel transparent ; 4) gel opaque [BRA89].

Pour certaines valeurs de pH et de concentration de thorium, des gels peuvent se former par olation ou oxolation des complexes hydrolysés à base de phosphate et de thorium. Par exemple, en milieu phosphonitrique dans le rapport molaire P/Th = 4/3 et pour un pH voisin de 0,75, la formation des gels de thorium passe par l'enchaînement des complexes  $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4), 5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  et  $[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4), 4\text{H}_2\text{O}]^+$  [BRA89]. Les conditions de formation de ces gels à base de thorium et de phosphates ont été plus particulièrement étudiées [BRA97] [GEN89] en milieu chlorhydrique. Les domaines d'existence ont alors été définis pour les différents gels observés (opaque, opalescent ou transparent, Figure 74). Ces domaines d'existence sont aussi constatés en milieu nitrique [GEN89]. Dans la gamme de pH acide, des précipités peuvent aussi être obtenus.

Une large étude a été réalisée sur des précipités synthétisés à partir des solutions de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{CHP} - \text{H}_2\text{O}$ , CHP étant  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pour différents rapports molaire  $r = \text{P}/\text{Th}$  [TAN67]. Cette étude a été menée avec de faibles concentrations de nitrate de thorium ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ) afin d'éviter la formation de colloïdes (pour CHP =  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $r < 1,6$ , des colloïdes de Th –  $\text{PO}_4$  apparaissent). Selon le rapport  $r$  et le composé CHP employé, plusieurs phosphates neutres ont été formés (Tableau 46). Leur composition a été déduite de l'analyse du surnageant. Etant donnée la méthode utilisée, aucune information sur le nombre de molécule d'eau d'hydratation n'a été donnée.

Néanmoins certains de ces composés ont été caractérisés plus précisément afin de déterminer le nombre de molécules d'eau liées [TAN76]. Ces composés sont :  $\text{Th}(\text{OH})_{0,7}(\text{PO}_4)_{1,1}, 2,8\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Th}(\text{OH})_{0,25}(\text{PO}_4)_{1,25}, 2,3\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{ThH}_{1,4}(\text{PO}_4)_{1,8}, 1,4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2, 1,8\text{H}_2\text{O}$ . De plus, cette étude montre qu'un composé particulier se forme pour  $r = 1,5$  :  $\text{ThH}_{0,5}(\text{PO}_4)_{1,5}$  que l'on peut écrire aussi sous la forme  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$  (phosphate hydrogénophosphate de thorium noté PHPT) et qui peut être transformé en PDT par traitement thermique.

Tableau 46 : Formation des précipités à partir du système  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{CHP} - \text{H}_2\text{O}$  (CHP =  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $r = \text{P}/\text{Th}$ ).

CHP	$r = \text{P}/\text{Th}$	Composés formés
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1,6 < n < 2,5$	$\text{ThH}_{3n-4}(\text{PO}_4)_n$
	$n > 2,5$	$\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$n < 1,33$	$\text{Th}(\text{OH})_{4-3n}(\text{PO}_4)_n$
	$1,33 < n < 3,0$	$\text{ThH}_{3n-4}(\text{PO}_4)_n$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$n > 3,0$	$\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$
	$n < 1,33$	$\text{Th}(\text{OH})_{4-3n}(\text{PO}_4)_n$
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$1,33 < n < 2,5$	$\text{ThH}_{3n-4}(\text{PO}_4)_n$
	$n > 2,5$	$\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$n < 1,33$	$\text{Th}(\text{OH})_{4-3n}(\text{PO}_4)_n$

En résumé, la formation de gels à base de thorium et de phosphate, est observée pour une concentration de thorium supérieure à  $10^{-2}$  M et pour une valeur de pH inférieure à 1 en milieu chlorhydrique et probablement aussi en milieu nitrique. Ces gels sont obtenus par olation ou oxolation de complexes hydrolysés à base de thorium et de phosphates. Des précipités peuvent aussi être formés en milieu acide tels que le phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (PHPT hydraté).

## Bibliographie

- [BRA89] Brandel V., Genet M., Guillaumont R. ; *New J. Chem.*, 1989, 13, 473
- [BRA97] Brandel V., Dacheux N., Pichot E., Genet M. ; *Chem. Mater.*, 1997, 10, 345
- [DAS90] Dasgupta P., Nara O. ; *Anal. Chem.*, 1990, 1117
- [ESC73] Escure H. ; rapport CEA-R-4574, 1973
- [ELY90] Elyahyaoui A., Brillard L., Boulhassa S., Hussonnois M., Guillaumont R. ; *Radiochim. Acta*, 1990, 49, 39
- [FEL98] Feldaus P. ; Thèse forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), 1998.
- [GEN89] Genet M., Brandel V. ; *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1989, 307, II, 545
- [GOU75] Gourisse D., Madic C. dans « *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Transurane* », band 20, Teil D1, Springer-Verlag, Berlin . Heideiberg . New York, 1975
- [GRE01] Grégoire – Kappenstein A.C. ; Thèse de l'Université Paris VI, 2001
- [KOL74] Koltunov V.S. dans « *Cinétique des réactions des actinides* », Atomizdat, Moscou, 1974
- [KOL77] Koltunov V.S., Tikhonov M.F. ; *Radiochem.*, 1977, 19 (5), 611
- [LEM01] Lemire R.L. dans « *Chemical thermodynamique of neptunium and plutonium* », OCDE, Nuclear Energy Agency Data Bank, Issy Les Moulineaux, 2001
- [MAR76] Martinot L., Duyckaerts G. ; 4th International Transplutonium Element Symposium. North-Holland, Amsterdam, Netherlands; 1976, 488, 293
- [MIK73] Mikhailov V.A. dans « *Analytical Chemistry of Neptunium* », Halsted press, New York, 1973, p 37
- [TAN67] Tananaev I., Rozanov I.A., Beresnev E.N. ; *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 1967, 3, 832-839 ; *Inorg. Mater.* [Engl. Transl.], 1967, 3, 742
- [TAN76] Tananaev I., Rozanov I.A., Beresnev E.N. ; *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 1976, 12, 742-748 ; *Inorg. Mater.* [Engl. Transl.], 1976, 12, 745

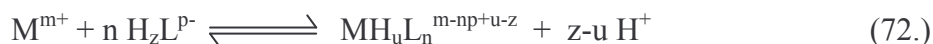
## Annexe 2 : Variation des potentiels redox en milieu phosphorique.

Les ions dérivés de l'acide phosphorique forment des complexes avec les ions actinide à différents degrés d'oxydation. Ces ligands sont connus pour être de forts « complexants », notamment des actinides aux degrés d'oxydation (III) et (IV), pouvant conduire à des variations de potentiels redox apparents des couples considérés en fonction de la concentration totale en phosphate.

De plus, en milieu phosphorique, les actinides forment aussi facilement des précipités. Or, la formation de précipités modifie aussi la valeur des potentiels redox apparents des couples dont au moins l'une des espèces chimiques précipitent. Les valeurs des produits de solubilité des précipités susceptibles de se former permettent de prévoir les domaines de précipitation et donc l'influence des précipités sur les potentiels apparents des couples mis en jeu en solution.

### A Variation des potentiels en milieu complexant : approche théorique.

En solution, la formation d'un complexe est décrite par un équilibre auquel est associée une constante de formation  $\beta_{M,n}$ . Pour un complexe de composition  $MH_uL_n^{m-np}$ , cette constante de formation est définie par :



$$\beta_{M,n} = \frac{(MH_uL_n^{m-np+u-z}) \cdot (H^+)^{z-u}}{(M^{m+}) \cdot (H_zL^{p-})^n} \quad (73.)$$

où (i) est l'activité de l'espèce i avec.

$$(i) = \gamma_i \frac{[i]}{[i]_0} \quad (74.)$$

où

- $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce i qui peut parfois être calculé [KAP01],
- $[i]$  est la concentration de l'espèce i en M,
- $[i]_0$  est la concentration standard fixée, en pratique, à 1 M.

La formation de complexes entre un actinide et les ions phosphate entraîne une modification du potentiel des couples de l'actinide considéré. En effet, soit le couple Ox/Red, défini par deux espèces chimiques, un oxydant « Ox » et un réducteur « Red », liés par la demi équation d'oxydo réduction suivante :



A cette demi équation est associée un potentiel redox  $E_{Ox/Red}$  défini par la relation de Nernst, à savoir :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{(Ox)^a \cdot (H^+)^b}{(Red)^c \cdot (H_2O)^{b/2}} \right) \quad (76.)$$

où pour  $E_{Ox/Red}$  en V/ENH (ENH = Electrode Normale à Hydrogène),

- $E_{Ox/Red}^0$  est le potentiel redox normal exprimé en V/ENH défini à pH = 0 et à T = 273,15 K,
- T est la température absolue exprimée en Kelvin,
- R est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,3145 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- F est la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),
- (X) est l'activité de l'espèce chimique  $X = Ox, Red, H_2O$  ou  $H^+$ .

En exprimant l'activité en fonction de la concentration de l'espèce chimique considérée, la relation de Nernst s'écrit:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^f + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{[Ox]^a}{[Red]^c} \right\} \quad (77.)$$

où

$$E_{Ox/Red}^f = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{\gamma_{Ox}^a}{\gamma_{Red}^c \cdot (H_2O)^{b/2}} \right\} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot b \cdot \ln\{10\} \cdot pH \quad (78.)$$

En milieu complexant (pour simplifier les notations, un seul ligand est ici considéré), l'oxydant (Ox) et le réducteur (Red) du couple existent sous différentes formes. Si  $C_{Ox}$  et  $C_{Red}$  sont les concentrations totales de toutes les formes respectivement oxydées et réduites du couple, le potentiel apparent du couple est la valeur de  $E_{Ox/Red}$  lorsque  $C_{Ox}/C_{Red} = 1$ . Dans le cas de la formation de complexes de formule  $MH_uL_n^{m-np+u-z}$ , la loi de conservation de la matière permet d'exprimer  $C_{Ox}$  et  $C_{Red}$  en fonction des concentrations respectivement  $[Ox]$  et  $[Red]$  et des concentrations du ligand libre  $[H_zL^p]$  et de  $H^+$  grâce aux équations (73.) et (74.) :

$$C_M = [M] \times \alpha_M \quad (79.)$$

où

$$\alpha_M = 1 + \sum_i \beta_{M,i} [H_zL^p]_i [H^+]^{u_i - z_i} \frac{\gamma_{H_zL^p}^i \cdot \gamma_{H^+}^{u_i - z_i}}{\gamma_{MH_uL_i}^{m_i - ip_i + u_i - z_i}} \quad (80.)$$

pour  $M = Ox$  ou  $Red$

En milieu complexant, l'expression (77.) s'écrit alors :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^f + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\alpha_{Red}^b}{\alpha_{Ox}^a} \right\} + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{C_{Ox}^a}{C_{Red}^b} \right\} \quad (81.)$$

Par conséquent, pour  $a = b$  (ce qui est le cas pour les couples impliqués dans cette étude), en milieu complexant, lorsque  $\alpha_{Ox}$  est supérieur à  $\alpha_{Red}$ , le potentiel apparent du couple est inférieur à celui en milieu non complexant. Autrement dit, plus l'oxydant est complexé, plus le potentiel apparent diminue et inversement plus le réducteur est complexé, plus le potentiel apparent augmente. Or, entre deux couples, seul l'oxydant du couple de potentiel apparent le plus élevé peut thermodynamiquement réagir avec le réducteur du couple de potentiel apparent le plus bas. Ainsi, dans le cas où en milieu peu ou faiblement complexant, un oxydant  $Ox_1$  réagirait avec un réducteur  $Red_2$  d'un autre couple, la réaction pourrait ne pas se produire en milieu fortement complexant pour  $Ox_1$  et  $Red_2$ . En effet, en milieu faiblement complexant, le potentiel apparent du couple  $Ox_1/Red_1$  est supérieur à celui du couple  $Ox_2/Red_2$ . Mais en formant des complexes plus stables avec  $Ox_1$  et  $Red_2$  qu'avec  $Ox_2$  et  $Red_1$ , les potentiels apparents se rapprochent et peuvent se croiser dans des conditions où les complexes sont très majoritairement formés. En se croisant,  $Ox_1$  et  $Red_2$  ne peuvent alors plus réagir entre eux d'un point de vu thermodynamique.

Les complexes ne sont pas les seuls à pouvoir se former en solution. Dans certaines conditions, les actinides précipitent aussi en présence de phosphates. La formation des précipités de type  $ML_n$ , (comme les composés à base de phosphates et d'actinides) est décrit par l'équilibre :



A cet équilibre est associé une constante à partir de laquelle est défini le produit de solubilité  $K_s$  donnée par la relation :

$$K_s = (M^{m+}) \cdot (L^{p-})^n \quad (83.)$$

Le produit de solubilité extrapolé à force ionique nulle est noté  $K_{s,0}$ . Si le produit de solubilité est atteint, la précipitation a lieu. Le respect du produit de solubilité impose donc une nouvelle contrainte sur l'expression des concentrations des espèces oxydantes et réductrices présentes en solution. Le potentiel apparent est donc aussi modifié par la formation de précipités. Par conséquent, le croisement des potentiels est fonction non seulement des valeurs des constantes de formation des complexes mais aussi des produits de solubilité des précipités pouvant se former.

## **B Principe du calcul de la variation des potentiels apparents en fonction de la concentration totale de phosphate.**

Soit un actinide en milieu phosphorique présent sous deux degrés d'oxydation et formant ainsi un couple redox  $Ox/Red$ . Chacune des deux espèces considérées forme un ou plusieurs complexes avec les ions phosphate. Afin de simplifier les calculs, plusieurs hypothèses peuvent être formulées :



- l'activité est assimilée à la concentration,
- les complexes formés sont constitués d'un actinide avec un ou plusieurs phosphates. Les complexes dont la stoechiométrie de l'actinide est supérieure à l'unité ne sont pas pris en compte lors de cette étude par commodité. Cette hypothèse sera néanmoins vérifiée au préalable par un calcul de spéciation,
- aucun précipité n'est formé dans les conditions de l'étude. Cette hypothèse est vérifiée lors du calcul de spéciation préalable.

A partir de ces hypothèses, l'expression de la conservation de la matière exprimée pour les formes oxydées, réduites et les ions phosphate, conduit au système d'équations suivant :

$$C_{Ox} = [Ox] \cdot \left( 1 + \sum_i \beta_{Ox,i} [HPO_4^{2-}]^{l_{Ox,i}} [H^+]^{h_{Ox,i}} \right) \quad (84.)$$

$$C_{Red} = [Red] \cdot \left( 1 + \sum_i \beta_{Red,i} [HPO_4^{2-}]^{l_{Red,i}} [H^+]^{h_{Red,i}} \right) \quad (85.)$$

$$C_L = [HPO_4^{2-}] + \sum_i Ka_i^{-1} [HPO_4^{2-}] [H^+]^{h_i} + \left( \sum_i \beta_{Ox,i} [HPO_4^{2-}]^{l_{Ox,i}} [Ox] [H^+]^{h_{Ox,i}} \right) + \left( \sum_i \beta_{Red,i} [HPO_4^{2-}]^{l_{Red,i}} [Red] [H^+]^{h_{Red,i}} \right) \quad (86.)$$

Avec :

- $C_{Ox}$  concentration totale des espèces chimiques constituées de l'actinide à son plus haut degré d'oxydation dans le couple redox considéré,
- $C_{Red}$  concentration totale des espèces chimiques constituées de l'actinide à son plus bas degré d'oxydation dans le couple redox considéré,
- $C_L$  concentration totale des espèces phosphatées,
- $Ka_i$  désigne la  $i^{\text{ème}}$  constante d'acidité de l'acide phosphorique.

La variation du potentiel d'un couple redox Ox/Red en fonction de  $C_L$ , est calculée à l'aide du protocole de calcul suivant, appliqué pour chaque valeur de  $C_L$  considérée :

1. la concentration  $[H^+]$  (et donc le pH) est fixée à une première valeur comprise entre deux valeurs limites convenablement choisies,
2. la concentration d'ions hydrogénophosphate  $[HPO_4^{2-}]$  est déduite de l'équation exprimant la conservation des groupements phosphates (86),
3. les concentrations  $[Ox]$  et  $[Red]$  sont déduites respectivement de l'équation (84) et (85),
4. les concentrations des complexes considérés sont calculées à partir des expressions de leur constante de formation,
5. la somme des concentrations des cations diminuée de la somme des concentrations des anions est évaluée et noté EN (pour électroneutralité),
6. si la valeur de EN est supérieure en valeur absolue à une valeur limite très petite, tenant lieu de zéro (atteindre le zéro est trop long), une nouvelle valeur de la concentration  $[H^+]$  est calculée par dichotomie. Le calcul est alors repris depuis l'étape 2 jusqu'à ce que la valeur EN soit inférieure à la valeur limite,
7. le potentiel apparent est calculé à partir de la relation de Nernst (77).

*N.B.* : La concentration totale d'acide phosphorique est la concentration d'acide phosphorique de la solution étudiée si aucun actinide n'était présent.

## C Potentiel Redox du couple U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique.

Le domaine de la concentration totale d'acide phosphorique varie de 1 M à 8 M afin d'être dans conditions similaires à celles employées par Yanir et *al.* [YAN68]. Le pH devrait donc être toujours inférieur à 1. Afin de savoir s'il faut tenir compte de la formation d'un précipité, la spéciation des espèces en milieu phosphorique acide a été réalisée pour l'uranium(IV) et l'uranium(VI).

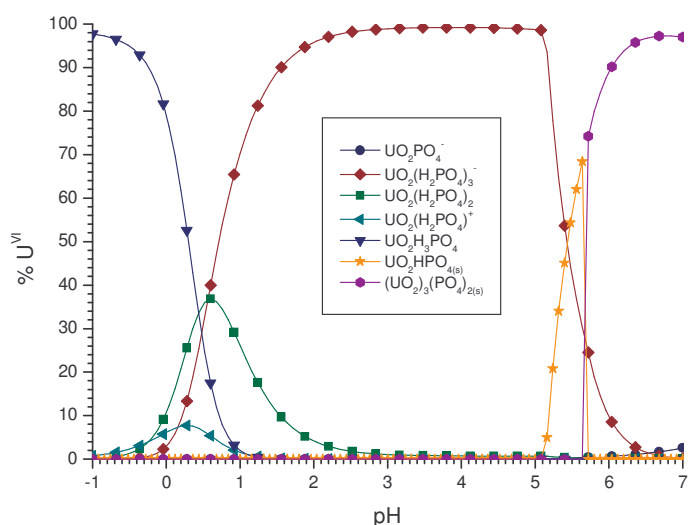


Figure 75 : Spéciation de l'uranium(VI) en milieu phosphorique pour une concentration totale d'uranium égale à 0,01 M et une concentration totale d'acide phosphorique de 3 M.

Pour l'uranium(VI), dans ces conditions, deux précipités sont formés pour une valeur de pH supérieure à l'unité (Figure 75). Donc, seules les constantes de formation des complexes phosphatés avec l'uranium(VI) seront prises en compte pour le calcul de l'évolution du potentiel apparent en fonction de la concentration totale de phosphates.

En ce qui concerne l'uranium(IV), la spéciation, des espèces chimiques en milieu phosphorique en fonction du pH a été calculée à partir des constantes de formation des complexes et des précipités à base d'uranium(IV) et d'ions phosphate. Il en ressort que pour des valeurs de pH inférieures à 1,5,  $U(HPO_4)_{2(s)}$  peut précipiter.

Yanir et *al.* [YAN68] ont observés la formation d'un gel en milieux phosphoriques 1 à 7 M dans lesquels l'uranium est principalement au degré d'oxydation (IV). Néanmoins, la composition de ce gel n'est pas décrite dans la littérature. La méconnaissance des espèces phosphatées susceptibles de se former avec l'uranium(IV) ne permet donc pas d'entreprendre le calcul du potentiel du couple U(VI)/U(IV) en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique.

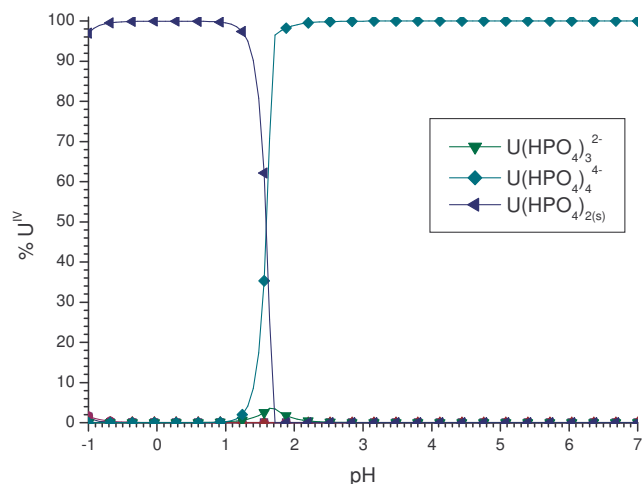


Figure 76 : Spéciation de l'uranium(IV) en milieu phosphorique calculée à partir des constantes thermodynamiques par le logiciel SPECIES [UIP99].  $[U(IV)] = 0,01 \text{ M}$  et  $C_0(\text{PO}_4) = 4 \text{ M}$ .

## D Potentiel redox du couple Np(V)/Np(IV).

Le potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique n'a jamais été mesuré. Seul son calcul à partir des données thermodynamiques disponibles permettrait d'en connaître la variation.

Les complexes du neptunium(IV) en milieu phosphorique sont peu connus. Les constantes de formation ont été évaluées à partir de données non confirmées et ne peuvent être considérées comme proches de la réalité. En revanche, les constantes de formation des complexes phosphatés du neptunium(V) ont été mesurées. Un précipité a été identifié pour le neptunium(IV) :  $\text{Np}(\text{HPO}_4)_2(\text{s})$ . Le neptunium(V) ne précipite pas en présence d'ions phosphate.

Par conséquent, étant donné l'incertitude des valeurs des constantes thermodynamiques, seule une tendance sur la variation du potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique a été calculée.

La spéciation des espèces chimiques à base de neptunium(IV) ou de neptunium(V), en milieu phosphorique, a été réalisée afin de déterminer le domaine supposé d'existence des précipités.

D'après les constantes thermodynamiques, l'hydroxyde du neptunium(V) précipiterait à partir de  $\text{pH} = 5,2$  pour une concentration totale en neptunium(V) de  $0,01 \text{ M}$ . Ce seuil de pH, même pour une concentration d'acide phosphorique  $1 \text{ M}$  (limite inférieure du domaine de notre étude), est bien au-delà de la valeur maximale que peut prendre le pH ( $\text{pH}_{\text{max}} = 1,1$  en considérant uniquement  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solution à une concentration de  $1 \text{ M}$ ). Par contre, le neptunium(IV) précipite pour un pH inférieur à  $0,4$  selon la concentration totale d'acide phosphorique.

Par conséquent, pour le calcul du potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique, seul la précipitation de  $\text{Np}(\text{HPO}_4)_2(\text{s})$  a été prise en compte.

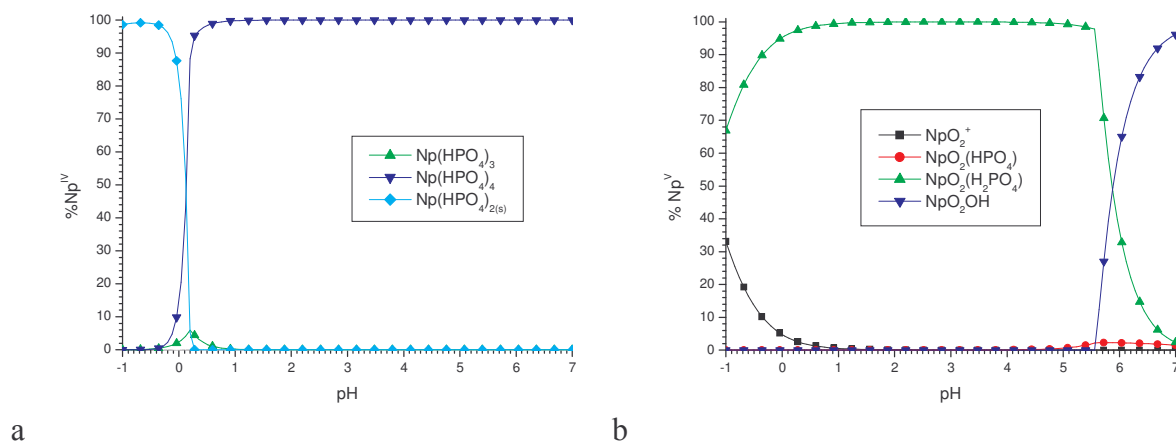


Figure 77 : Spéciation du neptunium en milieu phosphorique. a –  $C_0(\text{Np(IV)}) = 0,01 \text{ M}$  et  $C_0(\text{PO}_4) = 3 \text{ M}$ .  
b –  $C_0(\text{Np(V)}) = 0,01 \text{ M}$  et  $C_0(\text{PO}_4) = 3 \text{ M}$ .

Pour le calcul du potentiel apparent du couple  $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$  en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique, les concentrations totales de neptunium sont fixées à une valeur proche de celle utilisée par Marcus [MAR58] et Yanir et *al.* [YAN68], pour chaque degré d'oxydation considéré, soit :

- $C_{\text{Np(V)}} = 0,01 \text{ M}$ ,
- $C_{\text{Np(IV)}} = 0,01 \text{ M}$ .

Après avoir effectué le calcul, pour chaque valeur de concentration totale d'acide phosphorique, la valeur du pH était légèrement en dehors de celle du domaine de précipitation. La formation d'un précipité phosphaté à base de neptunium(IV) n'est donc théoriquement pas possible dans les conditions envisagées lors du calcul. En ce qui concerne le potentiel apparent du couple  $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$  en milieu phosphorique, celui ci augmente en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique. Cette variation semble être davantage liée à l'augmentation du pH qu'à la variation du rapport  $[\text{NpO}_2^+]/[\text{Np}^{4+}]$ , comme attendu.

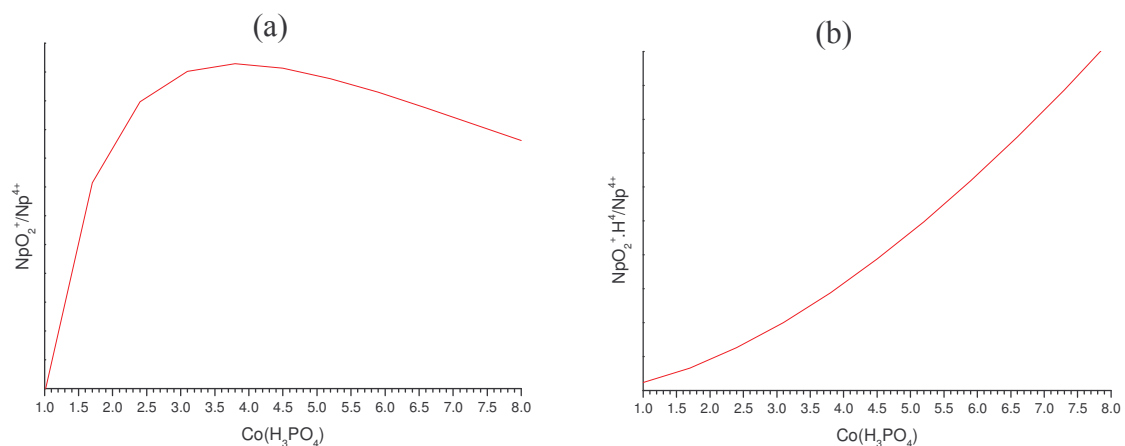


Figure 78 : Rapports (a)  $[\text{NpO}_2^+]/[\text{Np}^{4+}]$  et (b)  $[\text{NpO}_2^+].[H^+]^4/[\text{Np}^{4+}]$  en fonction de la concentration totale de phosphate  $C_0(\text{PO}_4)$  pour une concentration totale de chaque espèce oxydante et réductrice de  $0,01 \text{ M}$ .

De plus, le potentiel apparent calculé du couple Np(V)/Np(IV) en milieu phosphorique, dans ce domaine de concentrations, serait toujours supérieur au potentiel standard du couple (0,67 V/ENH). En effet, le neptunium(IV) étant plus fortement complexé que le neptunium(V) par les ions phosphate, la concentration de l'ion  $\text{Np}^{4+}$  est plus faible que la concentration de l'ion  $\text{NpO}_2^+$ . Par conséquent le potentiel apparent de ce couple est plus élevé en milieu phosphorique qu'en milieu non complexant.

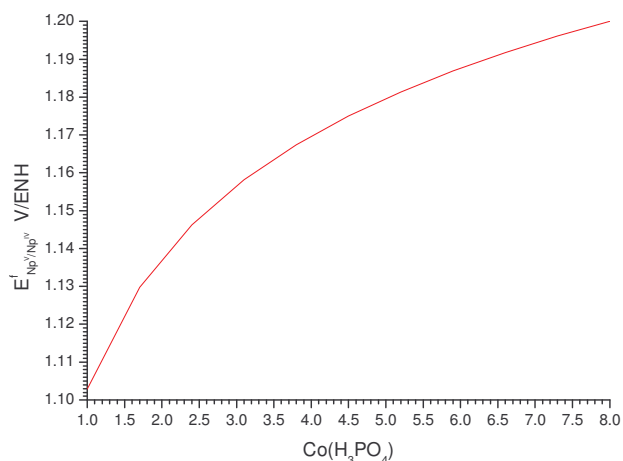


Figure 79 : Potentiel apparent du couple Np(V)/Np(IV) calculé en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique  $C_0(\text{PO}_4)$ .

## E Potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III).

Marcus [MAR58] a mesuré, dans des mélanges  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}_4$ , le potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique. Le potentiel apparent mesuré pour une concentration totale de plutonium égale à  $6 \cdot 10^{-3}$  M (Tableau 8) décroît de manière linéaire en fonction de la concentration totale d'acide phosphorique.

Les données thermodynamiques, relatives à la formation des complexes à base de plutonium et de phosphates, sont peu connues. En conséquence, le résultat du calcul ne peut être comparé aux résultats expérimentaux étant donné la méconnaissance des données thermodynamique. Le potentiel apparent est calculé pour des concentrations totales de plutonium(IV) et de plutonium(III) égales à  $3 \cdot 10^{-3}$  M et des concentrations totales d'acide phosphorique comprises entre 1 et 8 M. Dans ces conditions, d'après les calculs de spéciation du plutonium dans ce milieu, seul la précipitation de  $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2(\text{s})$  (Figure 80) devrait être prise en compte dans l'évaluation du potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III).

Cependant, après avoir effectué le calcul, la précipitation ne se produirait pas sur le domaine de concentration d'acide phosphorique étudié. Par calcul, l'augmentation de la concentration totale d'acide phosphorique entraîne une diminution du potentiel apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en raison de la diminution du rapport  $[\text{Pu}^{4+}]/[\text{Pu}^{3+}]$ . Comme attendu, le pH n'a aucune conséquence sur la variation du potentiel.

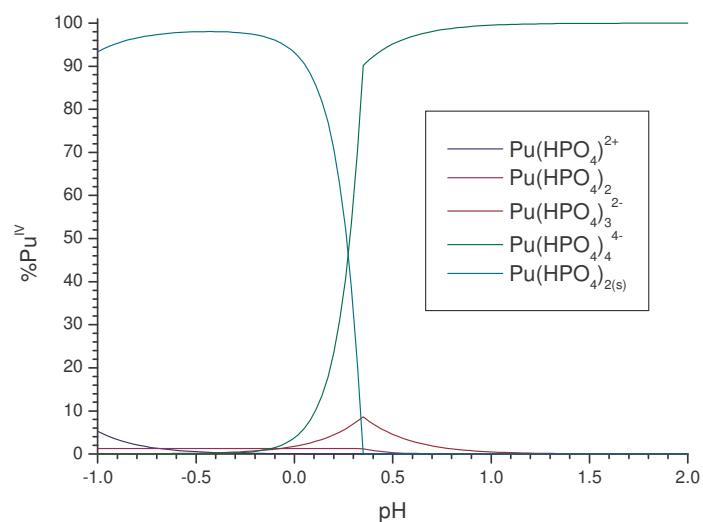


Figure 80 : Spéciation du plutonium(IV) en milieu phosphorique 3 M.

## Bibliographie

- [MAR58] Marcus Y. ; J. Phys. Chem., 1958, 62, 1314  
[UIP99] IUPAC, logiciel SPECIE, 1999  
[YAN68] Yanir E., Givon M., Marcus Y. ; J. Inorg. Nucl. Chem, 1968, 30, 1322

## Annexe 3 : Synthèse et caractérisation de l'oxalatophosphate de thorium.

### A Synthèse de l'oxalatophosphate de thorium.

Une solution A d'acide phosphorique 3 M et de nitrate de thorium 0,2 M en milieu nitrique 3M et une solution B d'acide oxalique 0,1 M en milieu nitrique 3 M (Tableau 47) sont préparées. Ces deux solutions sont ajoutées simultanément dans un bécher contenant 5 mL d'une solution d'acide nitrique 3M de façon à :

- ajouter 5 mL de chacune des solutions en 25 minutes (100  $\mu$ L toutes les 30 secondes),
- maintenir la concentration d'acide nitrique à 3 M lors de la synthèse,
- agiter la solution.

Dans ces conditions, un précipité blanc est obtenu dès les premiers ajouts. Ce précipité est filtré à l'aide d'un filtre en microfibre de verre (0,7  $\mu$ m) conduisant à l'obtention d'un solide de consistance pâteuse, difficile à sécher sous argon sec et à température ambiante car il semble absorber l'humidité contenue dans l'air.

Tableau 47 : Solutions initiales utilisées pour la précipitation oxalique d'une solution de thorium en milieu phosphonitrique 3M

Solutions	A	B
[Th]	0,2	0
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	3	0
[H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	0	0,6
[HNO <sub>3</sub> ]	3	3

A noter que le thorium est précipité quantitativement et que le facteur de décontamination associé FD(Th) est de  $1000 \pm 100$ .

### B Caractérisation de l'oxalatophosphate de thorium.

Le précipité formé a été caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption infrarouge.

#### B.I Caractérisation par diffraction des rayons X.

Le diagramme de diffraction des rayons X du composé synthétisé dans les conditions précédentes est inconnu de la base de données JCPDS. Etant donné le nombre important de pics de diffraction des rayons X, un système polyphasé a été envisagé. Cependant, les tentatives d'identification des composés constitutifs d'un tel système n'ont pas abouti. En effet, si certains pics pourraient correspondre à des composés connus (tel que l'oxalate de

thorium anhydre), les pics restant ne peuvent pas être associés à une éventuelle seconde phase répertoriée dans la base de donnée JCPDS.

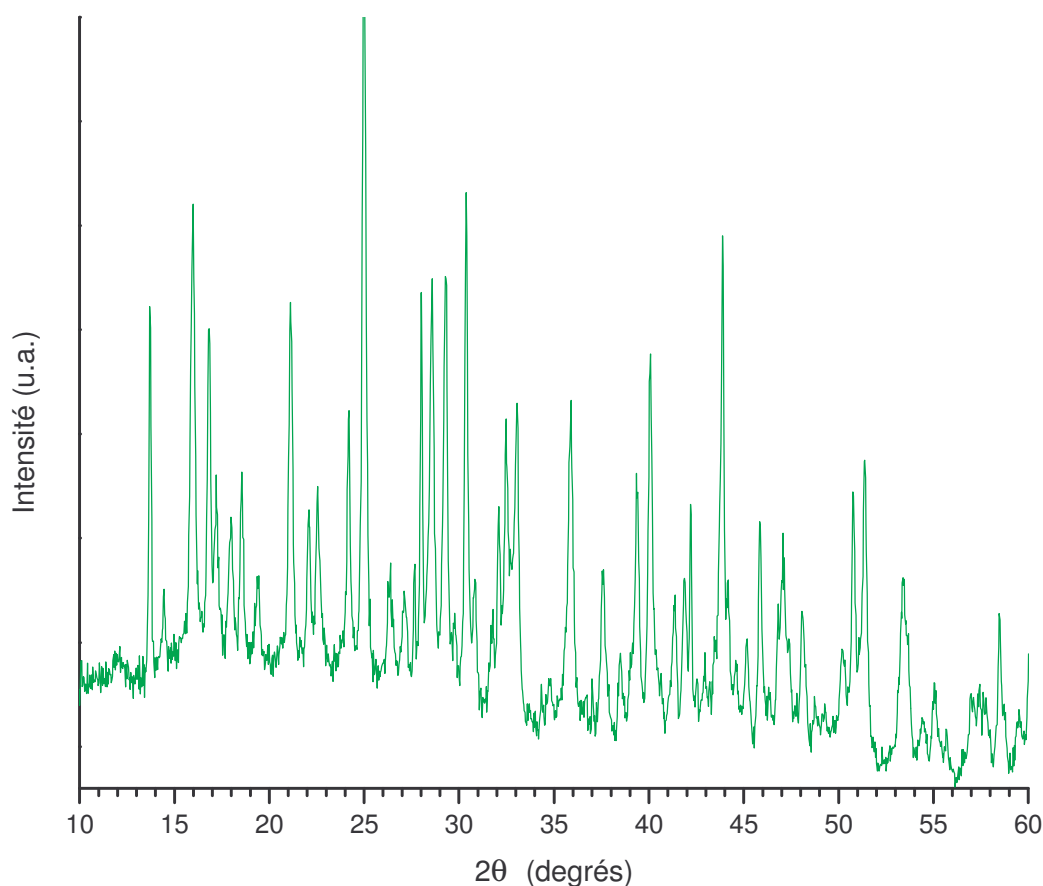


Figure 81 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxalato phosphate de thorium.

### B.I.1.1 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge du précipité en milieu phosphonitrique met en évidence plusieurs groupements : hydroxyle, oxalate et phosphate. Le groupement hydroxyle est caractérisé par une bande d'absorption large et d'intensité moyenne entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de valence de O-H. La vibration de déformation des molécules d'eau vers 1600-1640  $\text{cm}^{-1}$  est difficilement observable car une des bandes d'absorption du groupement oxalate est présent à cet endroit. Néanmoins, il est fortement probable que le groupement hydroxyle corresponde à celui de l'eau et des groupements phosphates tels que  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Le groupement oxalate est caractérisé par six bandes d'absorption, par analogie avec l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté. La bande d'absorption localisée à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , large et intense, correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons O-C-O ( $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ ). Les deux autres bandes d'absorption fines et peu intenses localisées à 1355 et 1320  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux deux modes de vibrations d'élongation symétrique de la liaison O-C-O. La vibration de déformation de O-C-O ( $\delta_{\text{as}}(\text{OCO})$ ) est observée à 800  $\text{cm}^{-1}$  et la bande d'absorption correspondante est d'intensité moyenne. Enfin, les bandes d'absorption



localisées à 544 et 500  $\text{cm}^{-1}$  pourraient correspondre aux vibrations de déformation respectivement antisymétrique ( $\delta_{\text{as}}(\text{CCO})$ ) et symétrique ( $\delta_{\text{s}}(\text{CCO})$ ) de C-C-O.

La forme et la résolution des bandes d'absorption indiquent que le groupement oxalate participe à la composition d'un composé cristallisé. De plus, l'ensemble de ces bandes est caractéristique d'un groupement oxalate avec une symétrie  $V_h$  formant un ligand pontant tétradentate.

Les groupements phosphates sont caractérisés par un ensemble de bandes d'absorption localisées entre 500 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  [RUL91]. D'après les bandes d'absorption observées (Tableau 48), les groupements phosphates sont probablement de la forme  $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ . Les groupements  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$  (polyphosphate,  $n > 1$ ) pourraient aussi exister dans le précipité mais leur formation en présence d'eau est peu probable [RUL91]. Par contre, le groupement diphosphate  $\text{P}_2\text{O}_7$  ne semble pas présent dans le composé analysé puisque les bandes d'absorption caractéristiques vers 750  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas observées.

Tableau 48 : Bandes d'absorption infrarouge de l'oxalatophosphate de thorium.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrations	Groupements	Références
3200 - 3550	$\nu_{\text{s}}(\text{O-H})$	-OH	[PET99]
1650	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
1355	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
1320	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
1211	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{H}_2\text{PO}_4$ ou $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$	[RUL91]
1126	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$	[CHA64] [RUL91]
971	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O-H})$	$\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	[CHA64]
904	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O-P})$	$\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$	[CHA64] [RUL91]
800	$\delta_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
544	$\delta_{\text{as}}(\text{C-C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
500	$\delta_{\text{s}}(\text{C-C-O})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	[HAN74]
436 - 575	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$	[RUL91]
	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	[CHA64]

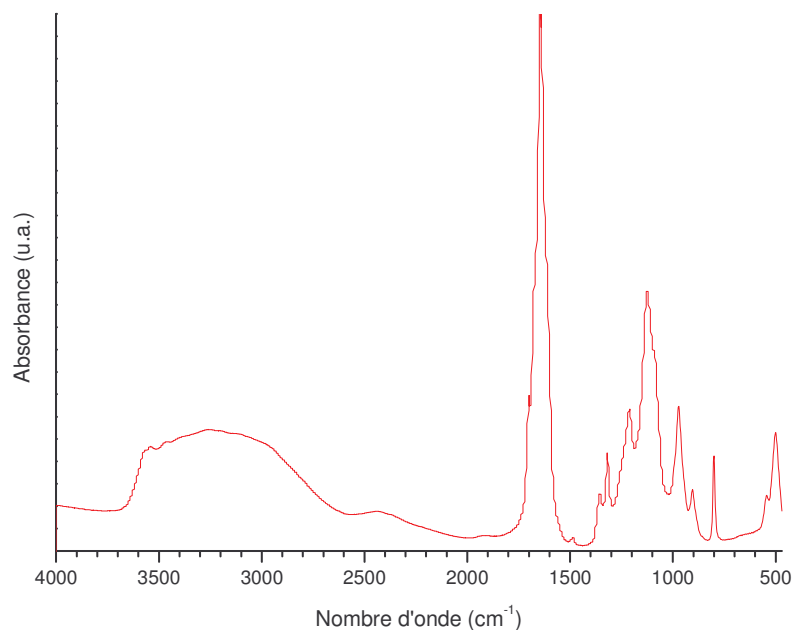
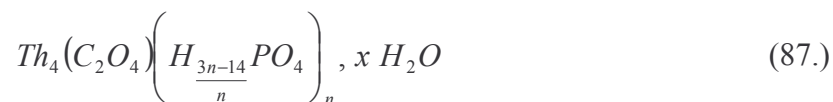


Figure 82 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxalatophosphate de thorium.

## B.II Analyse élémentaire de l'oxalatophosphate de thorium.

Une analyse élémentaire du précipité a été réalisée. Une masse de 50 mg du précipité est dissoute dans 10 mL d'acide nitrique concentré, dilué de moitié. La quantité de groupements d'oxalate est déterminée, immédiatement après la dissolution, par réaction avec le permanganate de potassium en milieu sulfurique. La quantité de phosphate est dosée par spectroscopie d'absorption en formant un complexe phosphatovanadomolybdate (de couleur jaune). La quantité de thorium est déterminée par une technique de spectroscopie d'absorption UV-visible en formant un complexe avec l'arsénazo III.

D'après les dosages effectués, les rapports molaires P/Th et  $C_2O_4/Th$  sont  $2,6 \pm 0,4$  et  $0,24 \pm 0,06$ . Le précipité est donc enrichi en phosphate et sa formule pourrait être :



Avec  $8,8 \leq n \leq 12$  en raison de l'incertitude sur le rapport molaire P/Th.

## C Calcination de l'oxalatophosphate de thorium.

La calcination à 1200°C sous air pendant 1 heure de l'oxalatophosphate de thorium conduit à la formation d'un mélange de phases constitué notamment de  $\alpha-ThP_2O_7$  et de  $Th(PO_3)_4$ . La formation de ces phases est conforme à ce qui est attendu en considérant le diagramme de phase  $ThO_2 - P_2O_7$  et le rapport P/Th de 2,6 [BUR63]. A noter qu'une troisième phase est présente mais n'a pas pu être identifiée à partir de la base de données JCPDS.

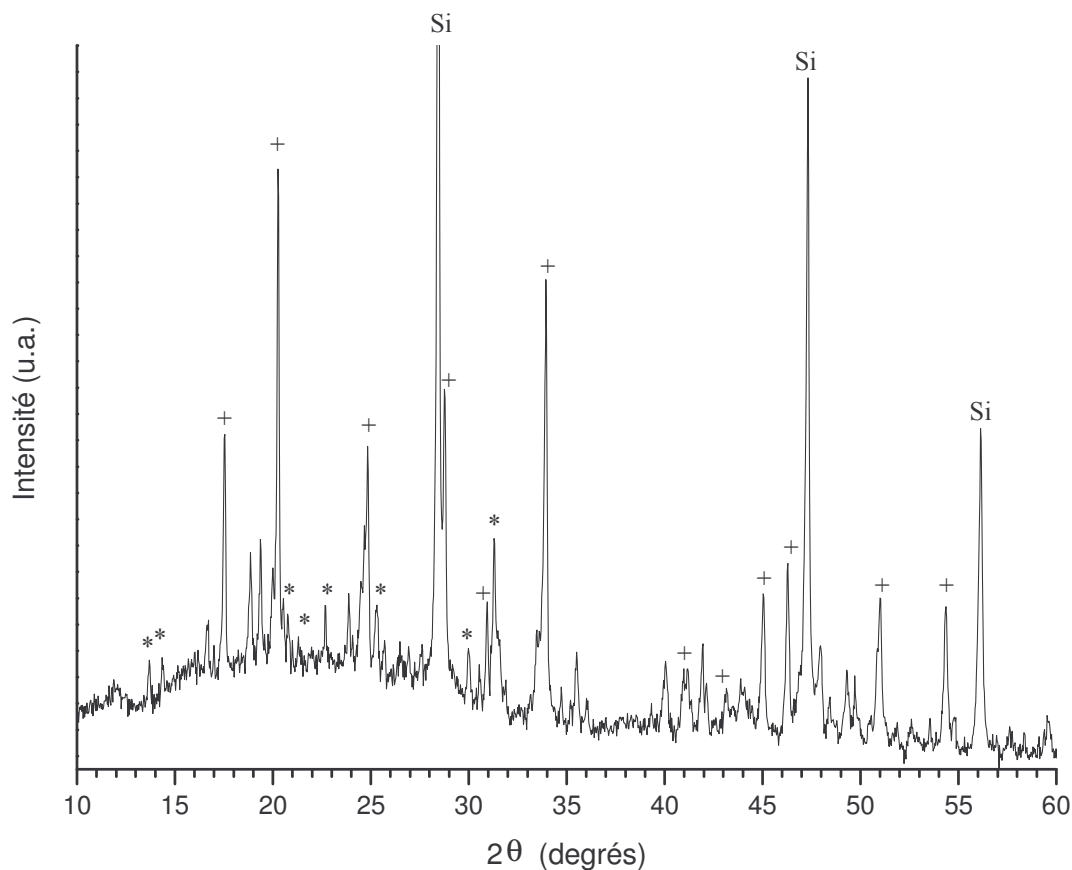


Figure 83 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit de calcination à 1200°C sous air de l'oxalato phosphate de thorium. Raies caractéristiques de  $\alpha$ -Th(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (+) et Th(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (\*).

## Bibliographie

- [BUR63] Burdese A., Borlera M.L. ; Atti. Accad. Sci. Torino, Cl.Sci. Fis., Mat. Natur., 1963, 53, 344
- [CHA64] Chapman A.C., Thirlwell L. E.; Spectrochim. Acta, 1964, 20, 937
- [HAN74] Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Janczak C. ; Acta Physica Polonica, 1974, A45 (6), 885
- [PET99] Pettinari C., Santini C. dans « Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry », eds John C Lindon et al, academic press,1999, page 1021
- [RUL91] Rulmont A., Cahay R., Liegeois-Duyckaerts M., Tarte P. ; Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 1991, 28, 207

## Annexe 4 : Techniques expérimentales

Les synthèses ont été effectuées en boîte à gants sur de faibles quantités de matière pour chaque échantillon.

### A Réactifs.

Les réactifs utilisés pour les analyses ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , heptamolybdate d'ammonium  $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , vanadate d'ammonium  $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$ ,...) et pour les synthèses ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{OHNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ ,...) sont de qualité pour analyses et proviennent de PROLABO.

La solution nitrique d'uranium(IV) employée a été purifiée sur résine. La concentration d'uranium de cette solution est de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  dont moins de 10% est présent au degré d'oxydation (VI). Le degré d'oxydation (IV) est maintenu par la présence d'ion hydrazinium à une concentration de 0,07 M.

La solution de neptunium(IV) provient de deux lots purifiés du laboratoire précédemment utilisés dans le cadre de la thèse de A.C. Grégoire pour les études sur le neptunium(IV) [GRE01]. Les deux lots de neptunium(IV) ont été mélangés et l'acidité, la concentration en ions hydrazinium et hydroxylammonium ainsi que le volume total de solution ont été ajustés respectivement à 1 M, 0,5 M (pour chacun des deux ions considérés), et 50 mL. La concentration totale en ions neptunium dans la solution finale est de 0,18(2) M. Le protactinium 233 (27 jours de période) est présent à l'équilibre séculaire avec le radionucléide majoritaire, le neptunium 237. La concentration du protactinium 233 est de l'ordre de  $10^{-9}$  M.

La solution de plutonium(IV) est réalisée par dissolution de l'oxalate de plutonium dans l'acide nitrique 5 M à chaud ( $70^\circ\text{C}$ ) afin de détruire rapidement les ions oxalate puis le degré d'oxydation du plutonium est ajusté à (IV) par ajout de peroxyde d'hydrogène si besoin. A noter que l'oxalate de plutonium a été préparé au laboratoire à partir de solution de plutonium purifiée.

### B Synthèses : appareils utilisés.

#### B.I Synthèses par voie hydrothermale.

Les synthèses hydrothermales ont été réalisées dans des bombes de digestion acide PARR (réacteurs réf. 4749, contenance 23mL) placées dans une étuve pour être portées à une température comprise entre  $90^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  pendant plusieurs semaines. L'étuve a été conçue et réalisée spécifiquement pour les synthèses hydrothermales. Elle peut contenir jusqu'à 8 réacteurs PARR de 23 mL.

Après traitement, un gel phosphaté à base notamment de thorium conduit à la formation d'un précipité. Après filtration sur un filtre en microfibre de verre ( $0,7 \mu\text{m}$ ), le solide est rincé à l'éthanol puis séché à température ambiante dans la boîte à gants pendant 24 heures.

Les calcinations des solides séchés sont réalisées dans le four de la thermobalance, dans lequel une masse maximale de 50 mg de poudre peut être calcinée, pour des raisons de commodité.

## **B.II Synthèses par voie oxalate.**

Les synthèses des oxalates ont été entreprises dans un bécher de 25 mL contenant 5 mL d'une solution d'acides. La vitesse de rotation du barreau aimanté est réglée à 400 tours par minute avant l'ajout simultané des deux réactifs. Cet ajout est réalisé en 25 minutes pour un volume total ajouté de 5 mL pour chaque des réactifs. L'agitation est ensuite maintenue pendant 35 minutes après le dernier ajout.

Le précipité est ensuite filtré, rincé à l'éthanol puis séché à température ambiante dans la boîte à gants pendant 24 heures.

En fonction de la quantité d'actinide considérée, de l'acide phosphorique ou du dihydrogénophosphate d'ammonium est ajouté à l'oxalate précipité dans le rapport molaire  $An/P = 3/2$ . Lorsque l'agent phosphatant est le dihydrogénophosphate d'ammonium, l'ensemble est broyé finement puis mélangé dans un mortier en agate. Dans le cas de l'ajout d'acide phosphorique, l'ensemble est séché à température ambiante sous un flux d'argon sec pendant 24 heures afin d'obtenir une poudre sèche. Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas des synthèses hydrothermales, les calcinations des poudres contenant un agent phosphatant sont réalisées dans le four de la thermobalance.

## **C Méthodes chimiques.**

### **C.I Dosage des ions oxalate.**

Le dosage des ions oxalates est réalisé par manganimétrie. En effet, l'acide oxalique réagit avec le permanganate de potassium  $KMnO_4$  dans  $H_2SO_4$  1 M provoquant sa décoloration en présence d'un excès d'oxalate. Le volume équivalent est atteint dès lors que la décoloration n'est plus observée à l'œil nu. Cette méthode nécessite toutefois de connaître les quantités d'uranium(IV) et de plutonium(IV) présentes dans la solution à doser, car le permanganate réagit aussi avec ces éléments [GRA01].

### **C.II Dosage de l'acidité.**

L'acidité d'une solution est dosée par réaction acido-basique par une solution titrée de soude  $NaOH$  0,1 M TITRINORM. La variation du pH en fonction du volume de soude ajouté est suivie et enregistrée grâce au logiciel d'acquisition TiNet<sup>®</sup> 2.2 de Metrohm. Le volume équivalent est calculé par ce même logiciel en dérivant la courbe enregistrée.

Dans le cas de solutions d'actinide(s), l'acidité est mesurée en ajoutant préalablement du fluorure de sodium  $NaF$  1 M en excès par rapport à la quantité d'actinide(s) afin d'éviter l'hydrolyse de ou des actinides en cours de dosage.

## D Méthodes physico-chimiques.

### D.I Spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'ensemble des dosages par spectroscopie d'absorption UV-visible a été réalisé à l'aide d'un spectromètre GBC UV/VIS 920 double faisceau équipé d'une interface permettant le transport par fibre optique du faisceau de mesure entre le spectromètre et la boîte à gants. La gamme de longueur d'onde alors accessible s'étend de 300 nm à 900 nm. Cependant, si les degrés d'oxydation du plutonium et de l'uranium en solution ont aussi été suivis sur ce spectromètre, les degrés d'oxydation du neptunium ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU UV-3101PC double faisceau dont le compartiment de mesure est directement relié à une boîte à gants et dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 190 à 3200 nm (donnée constructeur).

#### D.I.1 Dosage des actinides par arsénazo (III).

Le thorium(IV), le plutonium(IV) ou l'uranium(VI) forment des complexes colorés avec l'arsénazo III, notamment en milieu nitrique 3 M. En présence d'un seul actinide, le spectre d'absorption UV-visible entre 550 et 750 nm est constitué de deux maximums et d'un minimum localisés à des longueurs d'onde fonction de l'actinide mais invariants en fonction de la concentration de l'ion actinide. En dérivant le spectre par rapport à la longueur d'onde, trois points isobestiques de dérivée nulle sont donc observés aux longueurs d'onde correspondant aux deux maximums et au minimum sur le spectre d'absorption UV-visible [KUR90].

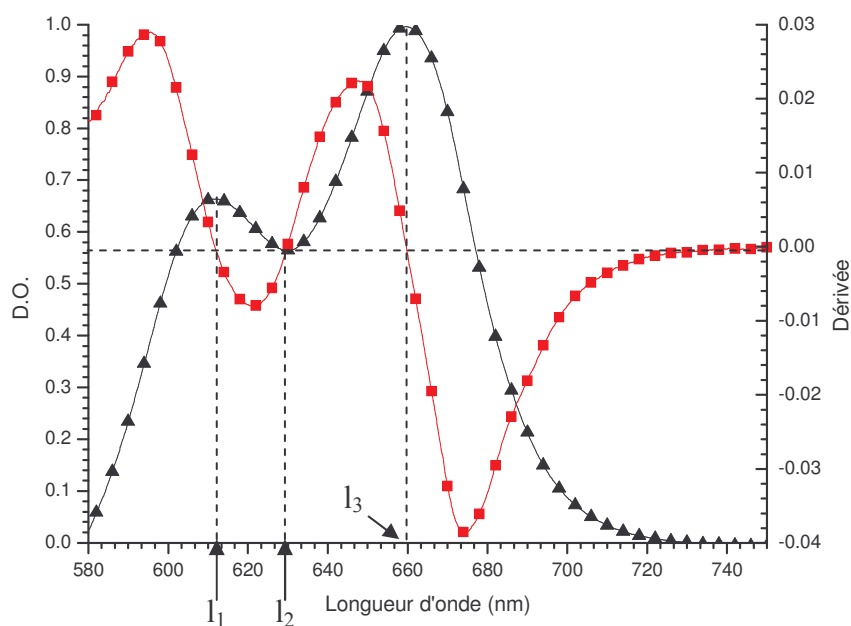


Figure 84 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de thorium complexé par l'arsénazo III (▲) et de sa dérivée par rapport à la longueur d'onde (■).  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  sont les longueurs d'onde correspondant aux points isobestiques.

Les longueurs d'onde correspondant aux points isobestiques sont donc fonction de l'actinide considéré. Lorsque deux actinides forment des complexes colorés avec l'arsénazo (III) dans une même solution, le spectre d'absorption UV-visible est la somme des deux spectres correspondant à chaque actinide complexé par l'arsénazo (III) dans les mêmes conditions. Ainsi, en dérivant le spectre par rapport à la longueur d'onde, pour l'une des

longueurs d'onde correspondant à un des points isobestiques de l'un des deux actinides considérés, la valeur de la dérivée est proportionnelle à la concentration du second actinide. Cette méthode de dosage peut être utilisée avec des solutions nitriques de thorium, d'uranium(VI) ou de plutonium(IV). La présence d'ions phosphate ne semble pas perturber le dosage.

Le dosage consiste à prélever des prises d'essai de la solution à doser et de solutions étalons du (ou des) actinide(s) à doser. Ces prises d'essai sont chacune évaporées à sec puis les résidus d'évaporation sont repris par 9 mL d'acide nitrique 3 M. Les degrés d'oxydation des actinides sont ajustés aux valeurs voulues par ajout de 0,5 mL d'acide sulfamique 0,5 M. Ensuite, les complexes recherchés sont formés par ajout de 0,5 mL de solution d'arsénazo (III) à 1% (en milieu NaOH 0,01 M). Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés sont dérivés permettant de déduire les concentrations du ou des actinides à doser dans la prise d'essai. Les limites de détection pour une prise d'essai de 100  $\mu$ L sont :

$$\text{Th} : 1.10^{-6} \text{ M}, \text{Pu} : 1.10^{-6} \text{ M} \text{ et } \text{U} : 1.10^{-5} \text{ M}.$$

### **D.I.2 Dosage des ions phosphate.**

Le phosphomolybdovanadate d'ammonium est un complexe présentant une forte absorption entre 400 et 450 nm en milieu nitrique 0,2 à 0,9 M [CHA66]. Pour former ce complexe, l'acide nitrique concentré est ajouté à nos prises d'essai de 0,02 mL de façon à ce qu'au final la concentration d'acide nitrique soit de 0,5 M environ. Puis 0,4 mL d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium à 10% et 0,4 mL d'une solution de vanadate d'ammonium 0,02 M sont ajoutées. Enfin le volume est complété à 4 mL avec de l'eau déminéralisée.

En réalisant les mêmes étapes sur des étalons dont les concentrations d'acide phosphorique sont comprises entre  $3.10^{-6}$  M et  $3.10^{-4}$  M, la concentration des prises d'essai est déduite de la densité optique à 450 nm de chacune des solutions considérées.

### **D.I.3 Dosage de l'hydrazine (ou de l'ion hydrazinium).**

L'hydrazinium réagit en milieu nitrique 1 M avec le diméthylamino-4-benzaldéhyde pour former la diméthylaminobenzaldine. La mesure du pic d'absorption moléculaire de ce composé à 455 nm permet, à l'aide de solutions étalons, de déterminer la concentration d'hydrazine ou d'ion hydrazinium dans une solution.

## **D.II Sphère d'intégration.**

En ce qui concerne les poudres, des mesures par spectroscopie d'absorption UV-visible (350 – 900 nm) ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'une sphère d'intégration HITACHI nucléarisée. Les faisceaux de mesure et de référence sont transmis par fibre optique entre la sphère d'intégration en boîte à gants et un spectrophotomètre HITACHI U-3000. La poudre est maintenue entre deux rubans adhésifs ne présentant pas de bandes d'absorption dans le domaine de longueur d'onde considéré.

### D.III Spectroscopie d'absorption Infrarouge.

Pour l'analyse des poudres par spectroscopie d'absorption infrarouge, la masse d'échantillon à analyser, comprise en 1 et 3 mg, est diluée dans du KBr anhydre (conservé en dessiccateur) de façon à préparer un mélange final d'une masse de 100 mg. Après broyage dans un mortier d'agate, le mélange est pastillé à l'aide d'une pastilleuse hydraulique à main placée en boîte à gants. Moins de 24 heures après la fabrication de la pastille, les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre NICOLET MAGNA IR 550 Série II, dont la cellule de mesure a été mise en actif, et couvrant la gamme 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### D.IV Diffraction des rayons X par la poudre.

Les poudres analysées par diffraction des rayons X sont mélangées à une résine (colle SCOTCH forte + acétone) présentant peu de diffusion. Le mélange est déposé sur une plaque réservée à cet effet. Après séchage et transfert de la boîte à gant vers une sorbonne, cette plaque est finalement déposée dans une nacelle recouverte de Kapton® à travers lequel passe les rayons X. La diffraction des rayons X par la poudre a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre Inel équipé :

- d'un compteur courbe CPS 120,
- d'un tube produisant des rayons X équipé d'un monochromateur sélectionnant la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

Les diagrammes sont enregistrés à l'aide du logiciel WINACQ d'Inel et les positions des pics de diffraction sont déterminées à l'aide du logiciel PEAKOC d'Inel. Les paramètres de maille sont calculés à l'aide de logiciel U-FIT [EVA92].

### D.V ATG/DSC

Les courbes d'ATG et de DSC sont enregistrées à l'aide d'une thermobalance NETZSCH STA 409C équipé d'un four pouvant monter jusqu'à 1500°C et d'une tige dite « DSC » (servant aussi simultanément à l'ATG). Les nacelles sont en alumine et peuvent contenir de 30 à 50 g de poudre environ. Les poudres calcinées dans les nacelles ont toutes été analysées par diffraction des rayons X.

## E Méthodes radiochimiques.

Le neptunium, le plutonium, l'américium et le protactinium sont dosés par spectrométrie  $\gamma$ . Les solutions concentrées en actinides sont diluées par 1000 de façon à réduire l'activité de la solution à un niveau acceptable en terme de comptage et de sûreté. Une prise d'essai de 500  $\mu\text{L}$  est conditionnée dans un conteneur hermétiquement fermé et protégé par un emballage de vinyle. Le conteneur est ensuite sorti de la boîte à gants (selon un protocole propre au laboratoire évitant toutes contaminations) vers une hotte ventilée puis, après contrôle radiologique, le conteneur est enfermé dans un tube étanche. Le tube sellé est ensuite centré au-dessus d'une diode au germanium ultra pur. L'acquisition du spectre d'émission  $\gamma$  est réalisée à l'aide du logiciel INTERWINNER 4.0 d'EURISYS MESURES.



L'étalonnage en énergie et en efficacité est réalisé à partir d'une source étalon multi-pics  $\gamma$  de la DAMRI.

## Bibliographie

- [CHA66] Charlot G. ; « Les méthodes de chimie analytique », Masson : Paris, 1966 , 247
- [EVA92] M. Evans ; U-Fit V 1.3, 1992, Institut des Matériaux de Nantes
- [GRA01] Grandjean S. ; communication privée, 2001
- [GRE01] Grégoire - Kappenstein A.C. ; Thèse université Paris VI, 2001
- [KUR90] Kuroda R., Kurosaki M., Hayashibe Y., Ishimaru S ; Talanta (Oxford), 1990, 37 (6), 619

## Annexe 5 : Origines du protactinium 233 et de l'américium 241 dans les solutions mères utilisées au cours de cette étude.

### A Transformation du plutonium 241 en protactinium 233.

La transformation du plutonium 241 en protactinium 233 est obtenue par la suite de décroissances radioactives successives (Figure 85).

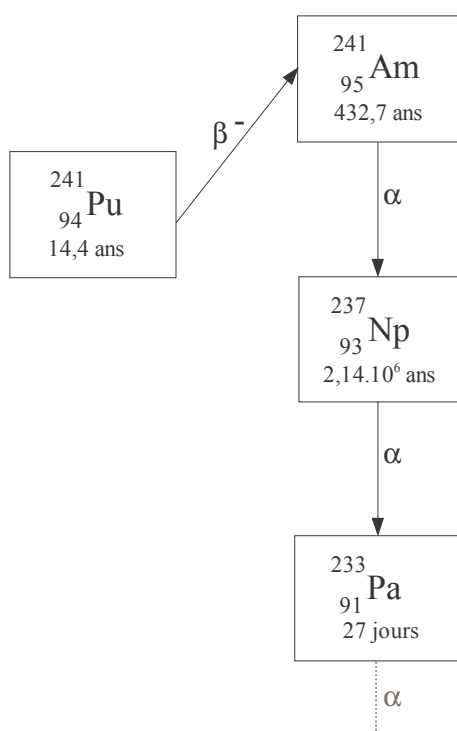


Figure 85 : Schéma de décroissance radioactive du plutonium 241.

### B Origine de l'américium 241 dans les solutions mères.

#### B.I Solution mère de plutonium.

La solution mère de plutonium est constituée en très faible quantité de plutonium 241. Celui-ci décroît en américium 241 en émettant une particule  $\beta^-$  avec une période de 14,4 ans. Etant donnée les périodes de ces deux radionucléides, l'équilibre séculaire ne peut être atteint lors de notre étude. De plus, peu avant le début de cette étude, l'américium pouvant coexister avec le plutonium a été majoritairement éliminé suite à une purification sur résine (Annexe 4). La quantité initiale d'américium contenue dans la solution mère, après cette étape est de l'ordre de  $5.10^{-7}$  M.

## **B.II Solution mère de neptunium.**

La solution mère de neptunium contient de l'américium 241 issu de la fabrication de cette solution (le neptunium est obtenu par décroissance  $\alpha$  de l'américium 241). La quantité d'américium est donc très faible et de l'ordre de  $4.10^{-7}$  M.

## **C Origine du protactinium 233 dans la solution mère de neptunium.**

Cette solution contient du protactinium formé par décroissance  $\alpha$  du neptunium 237 (Figure 85). L'équilibre séculaire est atteint au bout de 270 jours ce qui conduit à une concentration de l'ordre de  $6.10^{-9}$  M pour une concentration initiale de neptunium de 0,18 M.

## Annexe 6 : Indexation des raies de diffraction des rayons X par la poudre de $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

Tableau 49 : Indexation des raies de diffraction des rayons X par la poudre de  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$	$d_{\text{cor}}(\text{\AA})$	$I/I_0^*$
0	0	2	14,004	14,043	6,319	1
1	1	1	17,469	17,451	5,073	3
0	2	0	19,680	19,679	4,507	42
0	2	1	20,916	20,913	4,244	23
1	1	2	21,327	21,321	4,163	77
0	2	2	24,278	24,257	3,663	27
1	1	3	26,607	26,594	3,348	10
0	2	3	29,017	29,031	3,075	43
2	2	0	32,270	32,245	2,772	28
1	1	4	32,679	32,658	2,738	100
1	3	1	33,158	33,158	2,700	42
1	3	2	35,442	35,437	2,531	51
2	2	3	38,920	38,874	2,312	12
0	4	1	40,636	40,632	2,218	9
0	2	5	40,998	40,991	2,200	4
3	1	2	42,294	42,276	2,135	42
0	4	2	42,580	42,566	2,122	8
0	0	6	43,031	43,027	2,100	14
1	3	4	43,517	43,523	2,078	24
0	4	3	45,628	45,642	1,987	33
0	2	6	47,729	47,730	1,904	16
2	4	1	48,460	48,464	1,877	7
3	1	4	49,435	49,439	1,842	53
3	3	1	49,788	49,795	1,830	22
2	0	6	50,541	50,564	1,804	9
3	3	2	51,430	51,457	1,775	13
4	0	0	51,904	51,923	1,760	17
1	5	1	52,861	52,876	1,731	60
4	0	2	54,072	54,067	1,695	4

\* intensité relative observée non significative car la poudre analysée est confinée dans une résine.

L'indexation des raies de diffraction a été réalisée à partir de celle du composé  $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  de même structure [LOU96].

## Bibliographie

[LOU96] Louer D., Benard P. ; Univ. de Rennes, Laboratoire de Cristalochimie, France, ICDD Grant-in-Aid, 1996

# Annexe 7 : Procédés usuels de décontamination d'effluents liquides contenant des actinides.

## A Evaporation/distillation.

L'évaporation/distillation consiste à évaporer suffisamment d'eau et d'acide contenu dans l'effluent pour le concentrer et l'entreposer sous une forme liquide ou solide (bitumes, verres). Ce procédé convient à n'importe quel effluent aqueux avec un minimum de traitements chimiques préalables (peu d'ajustement d'acidité et pas d'ajustement des degrés d'oxydation) et de modifications de procédure en fonction de la nature de l'effluent à traiter. Cependant les inconvénients majeurs de l'évaporation/distillation sont :

- la nécessité d'avoir un très haut facteur de décontamination pour produire des concentrats de très faible activité et donc l'absence de fines particules solides radioactives dans l'effluent,
- les problèmes de criticité liée à la géométrie de ces installations,
- la neutralisation des concentrats et des distillats,
- les matériaux des appareils habituellement utilisés qui pourraient s'altérer sous l'effet des fortes contraintes thermiques.

Les facteurs de décontamination (FD) obtenus avec des appareils du commerce peuvent atteindre  $10^7$  à  $10^9$  ce qui est comparable aux FD recherchés pour certains actinides.

## B Extraction liquide –liquide.

Maintenus à un degré d'oxydation adéquat, les actinides sont solubles dans des solvants organiques non miscibles avec l'eau. En mélangeant ce solvant organique avec une solution aqueuse contenant des actinides, ces derniers passent quantitativement dans la phase organique. Ce procédé est généralement utilisé pour la séparation des actinides des autres éléments en solution aqueuse ou pour la séparation des actinides entre eux (comme la séparation du plutonium de l'uranium dans le procédé Purex) par réduction sélective [MAD99]. De plus, ces procédés peuvent traiter en continu un grand volume d'effluents avec un facteur de décontamination important après plusieurs passages. Toutefois, l'extraction liquide – liquide est peu intéressante pour de faibles volumes d'effluents à traiter (inférieures à 100 L environ) ou pour des effluents aqueux contenant des fluorures, des sulfates ou des phosphates qui, en formant des complexes avec les actinides, affectent les rendements d'extraction.

## C Les méthodes par chromatographie.

Ces méthodes consistent à fixer les actinides sur un support solide soit par interaction chimique (résines échangeuses d'ions et échangeurs d'ions inorganiques), soit par sorption sur

un support inerte des actinides entraînés par un solvant (méthodes par chromatographie d'extraction telle que la CCM chromatographie sur couche mince).

Les résines échangeuses d'ions n'ont généralement pas une capacité de fixation importante par rapport à la masse de solide engagée et d'importantes colonnes sont nécessaires pour des solutions avec des concentrations d'actinides de l'ordre de  $10^{-3}$  M. Cependant le volume de solide peut être réduit par incinération mais des risques de dissémination de matières radioactives par voie gazeuse sont probables. Ces résines pourraient donc servir lors d'une étape ultime sur des effluents prétraités, à savoir après élimination de la majeure partie des actinides, ce qui en limiterait ainsi les inconvénients.

La chromatographie d'extraction consiste à éluer un élément par un solvant à travers un support inerte dans lequel l'élément est piégé par sorption. Comme pour les résines échangeuses d'ions, étant donné les faibles capacités de ces procédés, ils peuvent être uniquement utilisés pour une étape de finition dans un procédé de traitement des effluents.

Les échangeurs d'ions sont rarement utilisés car généralement ces composés ne peuvent pas être concentrés par incinération et sont difficilement entreposables. Toutefois, le PHPT peut palier cet inconvénient. En effet, ce composé est capable d'échanger son proton par un autre cation en milieu acide. Ainsi, de l'américium initialement à  $10^{-10}$  M a été fixé à 100% sur du PHPT pour une valeur de pH comprise entre 3 et 5, et avec un rapport volume d'effluent traité sur masse de PHPT V/m de 50. Plus généralement, l'étude sur le PHPT démontre que ce composé a une grande affinité pour les ions au degré d'oxydation (III) [PIC99]. Le PHPT pourrait donc être utilisé pour la décontamination d'effluents contenant des actinides au degré d'oxydation (III) en très faible concentration tels que l'américium(III) ou le curium(III). Il serait ensuite transformé en PDT par calcination à haute température, fritté puis entreposé. Les actinides seraient alors immobilisés dans une matrice résistante à l'irradiation et à l'altération par l'eau.

## **D La précipitation.**

La précipitation est un procédé simple et robuste qui permet d'extraire des actinides par formation d'un précipité. La quantité d'actinides restant en solution est contrôlée par la solubilité du composé formé. Toutefois, les faibles activités généralement requises pour la décontamination d'un effluent ne peuvent pas être atteintes en une seule étape de précipitation.

## **E La coprécipitation.**

La coprécipitation consiste à entraîner les actinides minoritaires par précipitation d'un autre élément majoritaire en solution. La quantité d'actinides minoritaires restant en solution n'est alors plus gouvernée par la solubilité du précipité mais par leur répartition entre la phase solide et la solution, qui est identique à celle du réactif majoritaire. La concentration des actinides en solution est alors inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la solubilité. De plus, ce procédé conserve la simplicité et la robustesse de la précipitation et convient pour des effluents aussi bien de haute que de moyenne et de faible activités. La coprécipitation peut donc être renouvelée plusieurs fois afin d'atteindre une concentration finale d'actinides en solution suffisamment faible.

## Bibliographie

- [MAD99] Madic C. ; cours DEA C2R, propriétés thermodynamiques et cinétiques des actinides en solutions, 1999
- [PIC99] Pichot E. ; Thèse de l'Université Paris XI, 1999