



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de silicates MSiO_4 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)

Paul Estevenon

► To cite this version:

Paul Estevenon. Synthèse et caractérisation de silicates MSiO_4 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$). Chimie organique. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2018. Français. NNT : 2018ENCM0013 . tel-03623554

HAL Id: tel-03623554

<https://theses.hal.science/tel-03623554>

Submitted on 29 Mar 2022

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

**Délivré par École Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences
Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche UMR 5257 - ICSM**

Spécialité : Chimie Séparative Matériaux et Procédés

Présentée par Paul ESTEVENON

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SILICATES $MSiO_4$ (M = Ce, Th, U, Np, Pu)

Soutenue le 20 Novembre 2018 devant le jury composé de

Mme. Nathalie MONCOFFRE, Directrice de Recherche CNRS, IPN Lyon	Rapporteur
M. Christophe VOLKRINGER, Professeur, UCSS, Lille	Rapporteur
M. Jean AUPIAIS, Directeur de Recherche, CEA Bruyère-Le-Châtel	Président du jury
Mme. Claire LE NAOUR, Chargée de Recherche CNRS, IPN Orsay	Examinatrice
M. Thomas VERCOUTER, Ingénieur, CEA Gif-sur-Yvette	Examineur
M. Christophe POINSSOT, Conseiller Nucléaire à l'Ambassade de France et Représentant du CEA en Chine	Directeur de thèse
M. Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse
Mme. Éléonore WELCOMME, Ingénieure, CEA Marcoule	Encadrante
Mme. Stéphanie SZENKNECT, Ingénieure, CEA Marcoule - ICSM	Invitée
M. Philippe MOISY, Directeur de Recherche, CEA Marcoule	Invité

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Christophe Poinssot et Nicolas Dacheux pour avoir dirigé mes travaux de thèse, mais plus encore pour leur immenses qualités scientifiques et humaines qui ont grandement contribué à faire de ces trois années de travail une expérience aussi enrichissante scientifiquement qu'enthousiasmante sur un plan personnel. Plus particulièrement, je voudrais remercier Christophe Poinssot pour son investissement pédagogique, ses cours à l'ENSCM ayant été un déclencheur essentiel pour choisir la voie qui est désormais la mienne, pour m'avoir permis de réaliser ma première expérience dans le monde du nucléaire à l'INE et pour m'avoir renouvelé sa confiance dans le cadre de cette thèse. Je tiens également à remercier Nicolas Dacheux pour tous ses enseignements en tant que professeur, puis en tant que directeur de thèse, pour son investissement permanent au service de ses étudiants et pour tout le temps qu'il a consacré à ces travaux.

Je veux également remercier très chaleureusement Eléonore Welcomme et Stéphanie Szenknect qui ont encadré mes travaux, pour leur grande valeur scientifique, pour tout le temps qu'elles ont investi pour permettre le succès de ces travaux, leur gentillesse et leur attention. Plus particulièrement, je tiens à remercier Eléonore pour m'avoir ouvert en grand les portes d'ATALANTE, pour son intérêt permanent pour mon travail, pour avoir supporté mes initiatives de recherche et pour ne pas avoir craqué sur ma GMN. Je souhaite remercier Stéphanie pour son soutien malgré toutes les « bonnes et de mauvaises nouvelles » que j'ai pu lui rapporter d'ATALANTE, pour ne pas avoir désespéré lorsque mon sujet s'est écarté des problématiques de dissolution et pour ne pas m'avoir abandonné à Barcelone.

Je tiens également à remercier Philippe Moisy et Adel Mesbah pour s'être investis dans l'encadrement de ces travaux. Plus particulièrement, je voudrais remercier Philippe pour son soutien scientifique, ses immenses connaissances sur la chimie des actinides et sa gentillesse. Je souhaite remercier Adel pour tous ses conseils, pour m'avoir livré les secrets de la synthèse de la coffinite et ses connaissances en diffraction des rayons X.

Plus globalement je tiens à remercier l'ensemble de mon encadrement pour ces trois années formidables et pour m'avoir maintenu leur confiance tout au long de celle-ci, bien qu'il ait fallu en attendre les quatre derniers mois pour commencer à former PuSiO₄.

Je veux également remercier Nathalie Moncoffre et Christophe Volkringer pour avoir accepté de rapporter ces (très longs) travaux de thèse. Je remercie également vivement Jean Aupiais pour avoir accepté de diriger mon jury de thèse ainsi que Claire Le Naour et Thomas Vercoüter pour avoir bien voulu participer à celui-ci et évaluer ce travail.

Je voudrais aussi remercier Stéphane Grandjean, Méryl Brothier et Olivier Dugne pour avoir dirigé le SERA puis le SFMA et avoir apporté leur soutien à ces travaux. Plus spécialement je tiens à remercier Stéphane Grandjean pour toutes les connaissances qu'il a pu m'apporter comme enseignant, pour sa gentillesse et sa bienveillance et pour avoir été présent pour me sortir du faux pas dans lequel je m'étais fourré avec la FLS en oubliant de déclarer la

sortie de mon ordinateur (oups). Je voudrais également remercier Guillaume Bernard Granger pour sa gentillesse et pour l'intérêt scientifique qu'il a su porter aux différents thésards de notre service comme conseiller scientifique du SFMA.

Je souhaite remercier Stéphane Pellet-Rostaing d'avoir bien voulu m'accueillir au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, rendant possible une grosse partie de ces travaux de thèse.

Je tiens également à remercier Thibaud Delahaye (sans qui je n'aurai probablement jamais fait de silicates de Pu(III)) et Laurent Venault pour avoir dirigé le LCAR, puis le LPCA, pour leur investissement, leurs précieux conseils et leur bienveillance.

Je souhaite également remercier mes deux stagiaires, Thibault Kaczmarek et Fabien Vadot pour le travail formidable qu'ils ont tous deux réalisé, pour l'investissement qu'ils ont montré dans la réalisation de leurs sujets de recherche, pour avoir réussi à me supporter comme encadrant, pour avoir tous les deux contribué à débloquent mon sujet de thèse en étant les petites mains qui ont permis de tester des hypothèses que je n'aurais pas pu expérimenter sans leur concours et enfin (et surtout) pour leur amitié.

Je veux également remercier Virginie Brethenoux et Julie Hennuyer pour m'avoir supporté au L15 (et ça jusqu'au dernier jour), pour leur gentillesse et leur amitié, pour leur soutien permanent, pour tous le temps qu'elles m'ont consacré, pour m'avoir coaché dans l'univers impitoyable d'ATALANTE, pour les quelques 70 plaques DRX que nous avons pu sortir de boîte à gants (record à battre) et pour ne pas avoir craqué avec mes 42 fiches GMN (record à ne pas battre pour le bien de Julie).

Je tiens également à remercier tous les membres de mes deux labos d'accueil pour m'avoir accueilli avec autant de gentillesse. Ainsi, je souhaite remercier Bénédicte Arab-Chapelet, Aurélie Gauthé, Sébastien Picart (qui avant de m'offrir son amitié et ses précieux conseils en électrochimie fut sans le savoir une de mes principales références scientifiques lorsque l'élève de prépa que j'étais travaillait sur la polyaniline), Gilles Leturcq et Jean Philippe Gaillard pour tous les moments passer ensemble au 399. Je voudrais également remercier Nicolas Clavier et Laurent Claparède pour leur amitié et tout ce qu'ils m'ont apporté sur le plan scientifique. Je veux aussi remercier Mireille Guigue, Jackie Vermeulen, Sarah Mira, Emilie Russello, Nadia Regnard, Corinne Dumont, Isabelle Jobelin, Patrick Grangaud, Jean-Marc Pomarede, Jacques Dauby et Arnaud Leclerc pour tous les moments passés ensemble sur ATALANTE. Je tiens également à remercier Mireille Ramel, Martine Colson et Dorine Bruyant pour le soutien essentiel qu'elles ont apporté à ces travaux comme secrétaires du LCAR et du LPCA.

Je souhaite également remercier très chaleureusement tous ceux qui ont apporté leur soutien à ces travaux sur l'installation ATALANTE. En particulier, Christelle Tamain pour tout le temps qu'elle a pu me consacrer en me permettant de réaliser des analyses Raman et infrarouge au LN1, pour sa gentillesse, ses immenses connaissances scientifiques et son investissement permanent pour les thésards d'ATALANTE. Je veux également remercier

Eric Mendes pour m'avoir très gentiment ouvert les portes du L8, me donnant l'opportunité de réaliser mes premières expériences en Pu, pour sa gentillesse et les échanges scientifiques et non scientifiques que nous avons eu, ainsi que Sébastien Petit pour son soutien au L8 et nos nombreuses discussions jeu de société. Je tiens à remercier Thomas Dumas pour m'avoir permis de réaliser des analyses EXAFS sur mes échantillons, pour sa gentillesse et sa curiosité scientifique, ainsi que Pierre-Lorenzo Solari pour son accueil et sa disponibilité au cours de nos expériences sur SOLEIL. Je souhaite également remercier Philippe Coste, Marc Bataille et Laure Ramond pour m'avoir permis d'utiliser le four sans lequel je n'aurai jamais pu faire de PuSiO_4 et m'avoir permis de m'essayer à la télémanipulation. Je tiens à dire un grand merci à Gauthier Jouan et Jean-Robert Sevilla pour leur amitié et m'avoir permis de réaliser de superbes images MEB sur des poudres rarement coopératives. Je souhaite également remercier Romain Vauchy et Alexis Joly pour leur sympathie et pour leur aide pour réaliser les DRX sur mes échantillons en neptunium. Je voudrais aussi dire merci à Claude Berthon pour sa gentillesse et pour son expertise en RMN. Je veux également saluer Jacques Dauby et Corinne Dumont pour leur amitié et pour nous avoir permis à Thibault, Fabien et moi-même de réaliser autant d'expériences au LI1/LI2. Je tiens également à remercier Hafid Kabbouch pour son amitié, sa disponibilité et pour avoir sauvé tant de fois sauvé mes synthèses des coupures électriques. Enfin je souhaiterais adresser un remerciement particulier à Thierry Astier pour sa gentillesse, pour sa disponibilité et pour le travail (pas toujours salué à sa juste valeur) qu'il réalise pour notre sécurité avec les autres SPR d'ATALANTE.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour leur sympathie tout au cours de ces trois dernières années et pour le soutien qu'ils ont apporté au petit squatteur venu du centre que j'ai été. En particulier, je tiens à remercier Renaud Podor, Joseph Lautru et Victor Trillaud pour leur amitié et tout le temps que nous avons passé au MEB à regarder des silicates en forme de lentille, de bipyramide ou autres objets indéterminés. Je souhaite également remercier Jeremy Causse pour son amitié, pour les superbes manips que nous avons pu faire ensemble au SAXS et pour tout le temps qu'il a investi pour cette cellule hydrothermale qui finira bien par arriver un jour. Je veux également remercier Xavier Le Goff pour sa gentillesse et pour l'étude qu'il a réalisé au MET. Je souhaite également remercier Sandra et Jérôme Maynadié pour leur amitié et pour les manips RMN que nous avons réalisé ensemble, qui (bien qu'elles n'apparaissent pas dans cette thèse déjà beaucoup trop longue) apportent un nouveau regard sur l'étude des silicates d'actinide. Je voudrais également remercier Alban Jonchère pour son amitié, ses précieux conseils en spectroscopie infrarouge et Raman et sa présence qui m'a souvent évité d'être soir après soir le dernier à quitter l'ICSM. Je tiens également à remercier Bruno Corso pour sa gentillesse pour m'avoir permis de passer les quelques centaines de DRX que j'ai pu réaliser (684 selon la police, 800 d'après les syndicats). Je souhaite aussi remercier Cyrielle Rey pour son aide dans l'ensemble des expériences que j'ai pu réaliser en ATG et sur les fours de l'ICSM. Je voudrais également remercier Diane Rebiscoul, Hélène Arena, Xavier Deschanel et Henri-Pierre Brau pour tous nos échanges.

Je souhaite également remercier les membres du LFC, Sylvie Pillon, Laure Ramond, Jean-Philippe Bayle, Franck Doreau, Stéphane Vaudez et Julien Martinez, avec qui j'ai pu partager cette super favelas qu'est le 399, pour ces trois années passées à leur côté et leurs gentillesse. Je voudrais remercier Julien pour ses précieux conseils sur la précipitation d'oxydes d'actinide nanométriques qui m'ont grandement aidé dans mon étude.

Je voudrais également remercier les membres du LCLT, du LMPA et du LDMC, qui m'avaient accueilli comme stagiaire et pour leur amitié au long de ces années. Je souhaite tout particulièrement remercier Nicole Godon, Magaly Tribet, Patrick Jollivet, Stéphane Gin, Christophe Jegou, Loïc Marchetti et Pierre Frugier pour tout ce qu'ils m'ont apporté sur un plan scientifique et pour tous nos échanges. Je souhaite également adresser un petit clin d'œil à Sathya Narayanasamy qui m'a succédé sur ce formidable sujet qu'est l'altération du verre en phase vapeur.

Je voudrais également remercier l'ensemble des thésards et post-doc que j'ai eu la chance de côtoyer au LPCA et au LIME : Arnaud Deroche et Blaise Haidon (avec qui j'ai pu partager mon bureau, mon vestiaire et même un lit, entre autres expériences étranges réalisées en tout bien tout honneur), Gaël Loubert (promis on l'aura un jour notre bateau pirate), Severin Chaigne, Victor Trillaud (encore et toujours lui, même si selon certains ses images seraient « floues » ☺), Nicolas Hibert (vas-y Nico le L15 est à toi !), Thomas Dalger, Vincent Fiegel, Solène Bertolotto, Lénaïc Desfougères, Danwen Qin, Martin Leblanc, Théo Cordara, Julia Hidalgo, Jérémie Manaud, Marie Caisso, Clémence Gausse, Paul Parent, Amaury Costagliola, Jeremy Gracia, William Kerlin, Angel Caravaca et Delhia Alby. Je tiens également à faire un petit clin d'œil à ceux qui vont se lancer dans cette belle aventure qu'est la thèse, bon courage à Brandon Perrin (tu es désormais le respo cookie du 399), Malvina Massonnet (à ton tour de veiller sur le LIME aux heures où il n'y a plus personne), Thibault Kaczmarek (encore lui !) et Emeline Craff (même si ce n'est pas très beau de fuir comme ça le 399...).

Plus personnellement pour finir ces remerciements déjà bien trop long (et encore vous n'avez pas vu la suite de la thèse) je voudrais remercier la team des Shikis de l'ENSCM Florian, Sylvain, Xavier, Chris, Max, Damien, Laurine, Emeline, Camille et Anne ainsi que mes amis de lycée de de prépa, Nathan, Lucie, Margaux et Florian pour leur amitié inaltérable malgré la distance et le travail, qui nous permet de voir 2018 se finir avec une belle tétralogie de thèse (sans aucune cohérence les unes avec les autres).

Je tiens également à remercier Anne pour m'avoir soutenu au quotidien tout le long de cette thèse, pour son amour, pour avoir supporté tant bien que mal mon addiction au travail avec mes horaires « atypiques », mon caractère pas toujours facile et enfin pour avoir bien voulu être la première relectrice de tous mes articles et chapitres de thèse.

Enfin je voudrais remercier mes parents, ma sœur, ma famille sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour. Merci de m'avoir toujours soutenu et de m'avoir donné le goût du travail.

Table des matières

Introduction	1
Référence	7
I. État de l'art	9
I.1. Occurrence et applications	11
I.1.1. Silicates d'actinide naturels	11
I.1.2. Complexes, colloïdes et possibilités de formation en conditions de stockage géologique.....	13
I.1.3. Formation en conditions accidentelles dans le cycle du nucléaire	14
I.1.4. Utilisation comme matrices de stockage ou de transmutation.....	15
I.2. Structure cristallographique	16
I.2.1. Silicates de type zircon, α -MSiO ₄	16
I.2.2. Silicates de type huttonite, β -MSiO ₄	19
I.3. Synthèse des silicates d'actinide tétravalents.....	20
I.3.1. Synthèse des silicates de type zircon, α -MSiO ₄	20
I.3.2. Synthèse des silicates de type huttonite, β -MSiO ₄	22
I.4. Autres silicates d'actinides.....	23
I.4.1. Silicates d'actinides trivalents	23
I.4.2. Silicates d'actinides pentavalents et hexavalents	24
I.5. Chimie du silicium en phase aqueuse	25
I.5.1. Acide silicique et acide polysilicique	25
I.5.2. Interactions silicates-cations métalliques	27
I.5.3. Interactions silicates-fluorures.....	28
I.6. Choix d'éléments simulants du plutonium en vue de procéder à la synthèse de PuSiO ₄	29
I.6.1. Cas du zirconium et du hafnium.....	31
I.6.2. Cas du thorium, ThSiO ₄	33
I.6.3. Cas de l'uranium, USiO ₄	33
I.6.4. Cas du neptunium, NpSiO ₄	34
I.6.5. Cas du cérium, CeSiO ₄	34
Bilan et axes de recherche	35
Références	36

II. Synthèse hydrothermale du silicate de thorium, ThSiO₄.....	49
II.1. État de l'art.....	51
II.1.1. Synthèse hydrothermale de la thorite	51
II.1.2. Synthèse hydrothermale de l'huttonite	52
II.1.3. Données thermodynamiques.....	53
II.1.4. Complexes de silicates de thorium	54
II.1.5. Espèces colloïdales de silicate de thorium.....	54
II.2. Synthèse de ThSiO ₄ en absence d'ions carbonate.....	55
II.2.1. Mode opératoire.....	55
II.2.2. Étude de la synthèse de ThSiO ₄ en fonction du pH.....	56
II.2.3. Étude de la synthèse de ThSiO ₄ en fonction de la température du traitement hydrothermal.....	64
II.2.4. Étude de la synthèse de ThSiO ₄ en fonction de la concentration en thorium et silicium	68
II.2.5. Étude de la synthèse de ThSiO ₄ en fonction des précurseurs et du milieu de synthèse.....	71
II.2.6. Bilan sur la synthèse de ThSiO ₄ en absence d'ions carbonate et interdépendance des différents paramètres	73
II.3. Synthèse de ThSiO ₄ en milieu carbonate	77
II.3.1. Mode opératoire.....	77
II.3.2. Influence de la concentration en ions carbonate sur la synthèse de ThSiO ₄	78
II.3.3. Influence de la température du traitement hydrothermal lors de la synthèse de ThSiO ₄	83
II.3.4. Influence de de la concentration en thorium et en silicate lors de la synthèse de ThSiO ₄	87
II.3.5. Influence du pH sur la formation de ThSiO ₄	89
II.3.6. Bilan et interdépendance des différents paramètres sur la synthèse de ThSiO ₄ en milieu carbonate.....	91
II.4. Étude de la formation de ThSiO ₄ à basse température.....	95
Résumé	101
Références	103

III. Comparaison avec les systèmes U(IV)–silicate et Np(IV)–silicate.....	107
III.1. État de l'art sur le système U(IV)-silicate.....	109
III.1.1. Synthèse de la coffinite en conditions hydrothermales	109
III.1.2. Données thermodynamiques associées à la coffinite.....	111
III.1.3. Espèces silicate d'U(IV) en solution	111
III.2. Synthèse de USiO ₄ en absence d'ions carbonate	112
III.2.1. Essais de synthèse de USiO ₄ en absence d'ions carbonate.....	112
III.2.2. Comportement de l'uranium (IV) en milieu riche en ions silicate	116
III.3. Synthèse de USiO ₄ en milieu carbonate	118
III.3.1. Transposition du protocole optimisé pour ThSiO ₄	118
III.3.2. Synthèse en milieu carbonate avec incursion en milieu basique.....	119
III.4. État de l'art sur le système Np(IV)-silicate.....	122
III.4.1. Synthèse hydrothermale du silicate de neptunium	122
III.4.2. Espèces silicate de Np(IV) en solution.....	123
III.5. Expériences de synthèse de NpSiO ₄	123
III.5.1. Transposition des protocoles en milieu acide en absence d'ions carbonate...	124
III.5.2. Transposition des protocoles en milieu carbonate.....	125
III.5.3. Comportement du neptunium (IV) en milieu riche en ions silicate.....	126
Résumé	128
Références	130
IV. Synthèse hydrothermale du silicate de cérium, CeSiO₄	133
IV.1. État de l'art.....	135
IV.1.1. Synthèse hydrothermale de CeSiO ₄	135
IV.1.2. Données thermodynamiques.....	135
IV.1.3. Silicates de cérium (III)	136
IV.2. Expériences à partir de précurseurs en cérium (IV).....	137
IV.2.1. Essais de synthèse de CeSiO ₄ à partir de Ce ⁴⁺ en l'absence d'ions carbonate	137
IV.2.2. Essais de synthèse de CeSiO ₄ à partir de Ce ⁴⁺ en présence d'ions carbonate	140
IV.2.3. Essais de synthèse de CeSiO ₄ à partir de Ce ⁴⁺ en présence d'ions fluorures .	142
IV.3. Expériences à partir de précurseurs en cérium (III) en phase aqueuse	143
IV.3.1. Protocole de synthèse	143
IV.3.2. Études réalisées en milieu nitrique en fonction du pH initial du milieu de synthèse.....	143

IV.3.3. Impact de la température sur la synthèse de CeSiO_4	147
IV.3.4. Impact de la concentration en cérium et en silicate sur la formation de CeSiO_4	151
IV.3.5. Étude de la cinétique de formation de CeSiO_4	152
IV.3.6. Synthèses menées en milieu chlorhydrique	152
IV.3.7. Synthèses menées en présence d'ions carbonate	154
IV.3.8. Bilan sur la synthèse de CeSiO_4 à partir de précurseurs en Ce(III) en phase aqueuse	155
IV.4. Expériences à partir de précurseurs silicates de cérium (III) solides	163
IV.4.1. Synthèse de silicates de cérium (III).....	163
IV.4.2. Conversion des silicates de cérium (III) en silicate de cérium (IV)	167
IV.4.3. Bilan sur la synthèse de CeSiO_4 à partir de précurseurs silicatés de cérium (III)	174
Résumé	176
Références	178
V. Étude de la synthèse hydrothermale du silicate de plutonium, PuSiO_4	181
V.1. État de l'art.....	183
V.1.1. Silicates de plutonium (IV).....	183
V.1.2. Silicates de plutonium (III) et plutonium (VI).....	187
V.1.3. Silicate plutonium (VI).....	188
V.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en l'absence d'espèces complexantes	190
V.2.1. Stabilité de Pu(IV) en solution en présence d'espèces silicate.....	190
V.2.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en conditions hydrothermales et en l'absence de complexants	196
V.3. Synthèses de PuSiO_4 en présence d'espèces complexantes.....	205
V.3.1. Synthèses en milieu carbonate.....	205
V.3.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en présence d'ions fluorure	214
V.4. Synthèses de PuSiO_4 à partir de précurseurs en Pu(III).....	217
V.4.1. Synthèses à partir de précurseurs Pu(III) en phase aqueuse	217
V.4.2. Synthèses de silicates de plutonium (III).....	219
V.4.3. Préparation de PuSiO_4 à partir de phases silicatées de Pu(III)	223

V.4.4. Bilan sur la synthèse de silicate de plutonium (IV) à partir de précurseurs en plutonium (III)	234
V.5. Synthèses de PuSiO ₄ à partir de précurseurs en Pu(VI).....	235
V.5.1. Etude du Pu(VI) en solution en présence d'espèces silicatées	235
V.5.2. Synthèses à partir de précurseurs Pu(VI) en phase aqueuse.....	237
Résumé	242
Références	244
VI. Comparaison entre les différents systèmes : synthèse, conclusions et perspectives	249
VI.1. Comparaison entre les différents systèmes	252
VI.1.1. Similitudes et dissemblances entre les différents systèmes MSiO ₄	252
VI.1.2. Préparation de MSiO ₄ en l'absence d'ions complexants.....	253
VI.1.3. Formation de MSiO ₄ en présence d'ions complexant	255
VI.1.4. Formation de MSiO ₄ à partir de précurseurs M(III).....	256
VI.2. Extrapolation des résultats à la formation de PuSiO ₄ en conditions environnementales.....	260
VI.3. Perspectives d'étude.....	262
Références	265
Annexes.....	269
A. Techniques de caractérisation	271
A.1. Spectroscopie UV-visible	271
A.2. Spectroscopie infrarouge	272
A.3. Spectroscopie μ -Raman.....	272
A.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	273
A.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	275
A.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	275
A.7. Microscopie électronique à transmission (MET)	275
A.8. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). 276	
A.9. Analyse du carbone inorganique total (TIC)	276
A.10. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	277
A.11. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	278
B. Affinement des DRX sur poudre	279
B.1. Sélection des symétries et paramètres de maille initiaux	279

Table des matières

B.2.	Affinement par la méthode de Le Bail	280
B.3.	Affinement par la méthode de Rietveld.....	281
C.	Synthèse hydrothermale	282
D.	Préparation de solutions mère d'actinide	283
D.1.	Solution mère de Pu(III)	283
D.2.	Solutions mères de An(IV)	283
D.2.1.	Solutions de Th(IV)	283
D.2.2.	Solutions de U(IV).....	284
D.2.3.	Solutions de Np(IV).....	284
D.2.4.	Solutions de Pu(IV)	285
D.2.5.	Solutions de An(IV) en milieu carbonate	285
D.3.	Solution mère de Np(V).....	285
D.4.	Solution mère de Pu(VI).....	286
E.	Récapitulatif des synthèses par chapitre	287
E.1.	Synthèses en thorium.....	287
E.2.	Synthèses en uranium et en neptunium	289
E.3.	Synthèses en cérium	290
E.4.	Synthèses en plutonium	293
F.	Données thermodynamiques et modélisations de la spéciation des actinides en solution en présence d'ions silicate.....	295
G.	Diagrammes de spéciation du thorium en milieu carbonate	297
H.	Préparation d'hydroxydes d'actinide (IV)	300
I.	Traitement des spectres SAXS.....	302
	Références	304

Table des illustrations

Figure 1	Évolution de la radiotoxicité du combustible nucléaire après passage en réacteur [23]. ..4
Figure 2	Représentation schématique des interactions entre le plutonium et le milieu environnemental dans le cadre d'un stockage géologique direct, inspiré de [29].6
Figure I-1	Cristal de (Zr,U)SiO ₄ formé lors de la fusion du cœur du réacteur n°4 de la centrale de Tchernobyl [35].14
Figure I-2	Projection de la structure de type zircon depuis l'axe c.18
Figure I-3	Variation du volume de maille des phases silicatées de la famille des zircons en fonction du rayon ionique du cation M ⁴⁺ , en coordinence 8 (cf. Tableau I-3).18
Figure I-4	Projection de la structure de type huttonite depuis l'axe c.20
Figure I-5	Solubilité de SiO ₂ amorphe en fonction du pH de la solution d'après Elmer <i>et al.</i> [174] et Iler (et références incluses dans la publication) [173].26
Figure I-6	Solubilité de SiO ₂ amorphe en fonction de la température en conditions hydrothermales, sous pression autogène, d'après Iler [173].27
Figure I-7	Systèmes simulants retenus pour entreprendre la synthèse hydrothermale de PuSiO ₄ . ..35
Figure II-1	Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées à ThSiO ₄ et ThO ₂ (b) et taille de cristallites de ThSiO ₄ (c) déterminées par affinement par la méthode de Rietveld pour les échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de 4,2 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ pour différentes valeurs initiales de pH : pH _{initial} = 9,3 ①, 9,1 ②, 6,1 ③, 3,0 ④, 1,1 ⑤ ou C _{HNO₃} = 1 mol·L ⁻¹ ⑥. Les raies DRX associées à ThO ₂ sont pointées par un cercle tandis que celles caractéristiques de la thorite sont extraites de [39].58
Figure II-2	Affinement par la méthode de Rietveld pour l'échantillon de référence pour la synthèse de ThSiO ₄ en absence d'ions carbonate ; groupe d'espace I4 ₁ /amd, a = 7,1439(1) Å, c = 6,3183(1) Å, V = 322,46(1) Å ³58
Figure II-3	Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de 4,2 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ pour différentes valeurs initiales de pH : pH _{initial} = 9,3 ①, 9,1 ②, 6,1 ③, 3,0 ④, 1,1 ⑤ ou C _{HNO₃} = 1 mol·L ⁻¹ ⑥.60
Figure II-4	Analyse thermogravimétrique couplée avec de la spectroscopie de masse obtenue pour l'échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures), en considérant une concentration initiale en thorium et en silicium de 4,2 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ et un pH initial égal à 1.62
Figure II-5	Observations par MEB réalisées sur les échantillons synthétisés en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) en considérant des concentrations initiales en silicium et en thorium de 4,2 × 10 ⁻² mol·L ⁻¹ et pour différentes acidités initiales C _{HNO₃} = 0,3 mol·L ⁻¹ (ThSiO ₄) (a), pH _{initial} = 1,1 (ThSiO ₄) (b), 3,0 (ThSiO ₄) (c), 6,1 (ThSiO ₄) (d), 9,1 (ThSiO ₄ + ThO ₂) (e) et 9,3 (ThO ₂) (f).63

- Figure II-6** Diffractogrammes RX (a), fractions massiques de ThSiO₄ et de ThO₂ (b) et tailles de cristallite de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement par la méthode de Rietveld pour les échantillons synthétisés en considérant des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1, et en effectuant un traitement hydrothermal durant 24 heures à T = 160°C (7), 170°C (8), 180°C (9), 210°C (10) et 250°C (5). Les pics de diffraction associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies associées à la thorite ont été extraites de [39].65
- Figure II-7** Rendement de précipitation du silicium en fonction de la température du traitement hydrothermal (durée fixée à 24 heures) obtenus pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1.66
- Figure II-8** Spectres Raman enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales en considérant des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à une valeur initiale de pH égale à 1, après 24 heures de traitement à T = 160°C (7), 170°C (8), 180°C (9), 210°C (10) et 250°C (5).68
- Figure II-9** Diffractogrammes RX (a), fractions massiques de ThSiO₄ et de ThO₂ (b) et taille de cristallites de la phase thorite (c) déterminées par affinement Rietveld dans le cas des échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) en considérant une valeur initiale de pH égale à 1 et des concentrations initiales en thorium et en silicium de $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (11), $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (12), $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (13), $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5) et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (14) avec Si/Th = 1,03. Les raies DRX associées à ThO₂ sont pointées par un cercle et celles associées à la thorite sont extraites de [39]. .69
- Figure II-10** Variation du rendement de précipitation du silicium en fonction des concentrations initiales en thorium et en silicium au sein de la solution pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales à T = 250°C durant 24 heures et en considérant une valeur initiale de pH égale à 1.70
- Figure II-11** Spectres Raman obtenus pour des échantillons traités durant 24 heures à T = 250°C en conditions hydrothermales en considérant une valeur de pH_{initial} égale à 1 et pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (11), $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (12), $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (13), $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5) et de $2,1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (14).71
- Figure II-12** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons de ThSiO₄ préparés en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) à une valeur initiale de pH égale à 1 à partir d'un mélange de solutions (5) et à partir d'un mélange de Th(OH)₄ et de SiO₂ (15). Les raies caractéristiques de la thorite sont extraites de [39].72
- Figure II-13** Observations par MEB réalisées sur l'échantillon de thorite préparé en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) à une valeur initiale de pH égale à 1 à partir d'un mélange de Th(OH)₄ et de SiO₂.73

- Figure II-14** Domaine d'existence de la thorite ThSiO_4 , obtenue en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$ durant 24 heures), en fonction du pH initial et de la concentration relative en thorium et en silicium du milieu réactionnel. ThSiO_4 obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacktriangledown) ; SiO_2 obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacksquare) ; ThO_2 obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacktriangle) et obtention d'un mélange constitué de ThSiO_4 et de ThO_2 (\blacklozenge).74
- Figure II-15** Diffractogrammes RX enregistrés sur des échantillons préparés à une valeur initiale de pH égale à 3, à partir de solutions concentrées à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en thorium et en silicium, et pour différentes durées à température ambiante ⑩, 40°C ⑪, 60°C ⑫ et 90°C ⑬. Les raies DRX associées à la phase thorite sont extraites de [39].75
- Figure II-16** Variation de la solubilité du thorium et du silicium en fonction du pH (a) et domaine d'existence des complexes à base de silicate de thorium (b) déterminés à température ambiante par simulation sur PHREEQC 2 en considérant des concentrations totales de thorium et de silicium égales à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 76
- Figure II-17** Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées à ThSiO_4 et à ThO_2 (b) et taille de cristallites de ThSiO_4 (c) déterminées par affinement Rietveld sur les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures), pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à une valeur initiale de pH égale à 8,7, et en considérant des concentrations initiales d'hydrogénocarbonate de sodium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑭, $6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑮, $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑯, $2,1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑰, $4,2 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑱ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑲. Les raies caractéristiques de ThO_2 sont pointées par un cercle tandis que celles de la thorite ont été extraites de [39].79
- Figure II-18** Observations par MEB d'échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures), avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations d'hydrogénocarbonate de sodium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), $2,1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), $4,2 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f).80
- Figure II-19** Spectres Raman enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures), avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations initiales d'hydrogénocarbonate de sodium égales à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑳, $6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉑, $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉒, $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉓, $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉔ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉕.81
- Figure II-20** Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées aux phases ThSiO_4 et ThO_2 (b) et taille de cristallites de ThSiO_4 (c) déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 en conditions hydrothermales durant 24 heures à $T = 120^\circ\text{C}$ ㉖, 150°C ㉗, 180°C ㉘, 210°C ㉙ et 250°C ㉚. Les raies DRX associées au support métallique sont identifiées par un astérisque tandis que celles associées à la phase thorite ont été extraites de [39].84

- Figure II-21** Spectres Raman (a) et IR (b) enregistrés pour des échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7, à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à $T = 120^\circ\text{C}$ (26), 150°C (27), 180°C (28), 210°C (29) et 250°C (24).86
- Figure II-22** Résultats d'analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse obtenus sur les échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$, à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à 120°C (a), 150°C (b) et 250°C (c).87
- Figure II-23** Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées aux phases ThSiO_4 et ThO_2 (b) et taille des cristallites de ThSiO_4 (c) déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures), avec $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations en thorium et silicates de $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Th}} = 8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (30), $4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (31), $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (32), $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (24) et $C_{\text{Th}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (33). Les raies DRX associées au support métallique sont identifiées par un astérisque, celles caractéristiques de ThO_2 sont pointées par un cercle et celles des phases thorite et huttonite sont extraites de [39]......88
- Figure II-24** Variation du rendement de précipitation du silicium en fonction de la concentration initiale en thorium et en silicium au sein de la solution pour des traitements hydrothermaux réalisés pendant 14 heures à $T = 250^\circ\text{C}$, avec $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$89
- Figure II-25** Diffractogrammes RX (a) et fractions massiques associées aux phases ThSiO_4 et ThO_2 (b) déterminées par affinement Rietveld dans le cas des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à des valeurs initiales de pH égales à : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,1$ (34), $10,5$ (35), $12,0$ (36), $12,5$ (37) ou $13,2$ (38). Les raies DRX caractéristiques du support métallique sont identifiées par un astérisque, celles de ThO_2 sont pointées par un cercle et celles de la thorite et de l'huttonite sont extraites de [39].90
- Figure II-26** Domaine d'existence de la thorite ThSiO_4 en fonction de la concentration en thorium et en silicium et de la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel (traitement hydrothermal réalisé à $T = 250^\circ\text{C}$ pendant 24 heures et avec $\text{pH} = 8,7$) : ThSiO_4 obtenue en tant que phase pure (▼), ThO_2 obtenue en tant que phase pure (▲) et formation de mélanges constitués de ThSiO_4 et de ThO_2 (◆).92
- Figure II-27** Variation des solubilités du thorium et du silicium représentées à température ambiante en fonction du pH, en considérant des concentrations en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en NaHCO_3 de $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f). Résultats obtenus par simulation à l'aide du programme PHREEQC 2.95

Figure II-28	Pics de diffraction RX de la thorite observés par SAXS (mesures réalisées à la longueur d'onde de Mo et ramenées aux angles de diffraction pour la longueur d'onde du Cu) pour des traitements réalisés à 60°C avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de 0,21 mol·L ⁻¹ (rapport molaire Si/Th = 1,03), pH _{initial} = 3,0 (a) et pH _{initial} = 6,2 (b). Pics de Bragg associés à la thorite extraits de [39].....	97
Figure II-29	Figures de diffusion (a) et de diffraction (b) obtenues par SAXS lors du traitement d'une solution contenant du thorium et du silicium avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de 0,21 mol·L ⁻¹ (rapport molaire Si/Th = 1,03), pH _{initial} = 3,0 et à T = 40°C. Pics de Bragg associés à la thorite extraits de [39].....	98
Figure II-30	Évolution de la taille moyenne des colloïdes de silicate de thorium, modélisés sous la forme de cylindres (R ≈ 0,6 nm), à pH _{initial} = 3,0 et à température ambiante.	99
Figure II-31	Observations par MET réalisées pour des échantillons de thorite préparés par traitement à 60°C à partir de solutions de thorium et de silicium C _{Si} ≈ C _{Th} = 0,21 mol·L ⁻¹ , pH _{initial} = 3,0 (après 51 jours) (a) ou pH _{initial} = 6,2 (après 101 jours) (b).....	100
Figure III-1	Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 10 jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium de 0,21 mol·L ⁻¹ et pour différentes valeurs initiales de pH : pH _{initial} = 7,8 ①, 6,4 ②, 3,1 ③ et 0,4 ④. Les raies DRX caractéristiques de USiO ₄ et de UO ₂ sont respectivement extraites de [37] et [38].....	113
Figure III-2	Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 10 jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium de 0,21 mol·L ⁻¹ et pour différentes valeurs initiales de pH : pH _{initial} = 7,8 ①, 6,4 ②, 3,1 ③ et 0,4 ④.....	114
Figure III-3	Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon préparé à partir d'un mélange d'hydroxyde d'uranium (IV) et de silice nanométriques, traité en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) en considérant des concentrations en uranium et en silicium égales à 0,21 mol·L ⁻¹ et une valeur initiale en pH égale à 1,0 ⑤. Les raies DRX caractéristiques de USiO ₄ et de UO ₂ sont respectivement extraites de [37] et [38].....	115
Figure III-4	Spectre infrarouge enregistré pour un échantillon préparé à partir d'un mélange d'hydroxyde d'uranium (IV) et de silice nanométriques, traité en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) en considérant des concentrations en uranium et en silicium égales à 0,21 mol·L ⁻¹ et une valeur initiale en pH égale à 1,0 ⑤.....	116
Figure III-5	Spectres UV-visible obtenu lors de la préparation d'une solution de U(IV) en milieu Na ₂ SiO ₃ 2 mol·L ⁻¹ et reporté dans la littérature pour les colloïdes à base de silicates d'uranium (IV) [33]. Les signaux ont été normalisés à des fins de comparaison (absorbance à λ = 649 nm de 0,60 pour ce travail contre 0,03 dans la littérature [33]).	117

- Figure III-6** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩. Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].....118
- Figure III-7** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩.....119
- Figure III-8** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19], en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑫ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑬. Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].120
- Figure III-9** Résultats d'affinement Rietveld obtenus pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19] en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et une concentration en ions carbonate de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪. USiO_4 : groupe d'espace $I4_1/amd$, $a = 6,9897(2) \text{ \AA}$, $c = 6,2596(2) \text{ \AA}$, $V = 305,82(1) \text{ \AA}^3$, $42 \pm 1 \text{ mass.}\%$; UO_{2+x} : groupe d'espace $Fm3m$, $a = 5,4324(7) \text{ \AA}$, $V = 160,32(4) \text{ \AA}^3$, $58 \pm 1 \text{ mass.}\%$ 121
- Figure III-10** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19], en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑫ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑬.122
- Figure III-11** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et différentes acidités initiales : pH = 3,6 ⑭ et 1,2 ⑮. Les raies DRX associées à l'or, utilisé comme étalon interne, sont pointées par un rond et extraites de [51] tandis que celles caractéristiques de NpO_2 sont extraites de [52].....124
- Figure III-12** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et différentes acidités initiales : pH = 3,6 ⑭ et 1,2 ⑮.....125

- Figure III-13** Spectres Raman enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon les protocoles mis en place pour la synthèse de la thorite (16) et la synthèse de la coffinite (17). Spectres de NpO_2 et de $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)$ respectivement extraits de [53] et [54].126
- Figure III-14** Spectres UV-visible obtenu lors de la préparation d'une solution de Np(IV) en milieu Na_2SiO_3 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et reportés dans la littérature pour les colloïdes de silicate de Np(IV) (a) [48] et (b) [49], et pour des colloïdes de NpO_2 [49].127
- Figure IV-1** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en milieu nitrique en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différents pH initiaux : $\text{pH}_{\text{initial}} = 10,5$ (1), $8,7$ (2), $6,9$ (3), $4,1$ (4), $3,9$ (5) ou $2,4$ (6). Les raies DRX associées à CeSiO_4 et à CeO_2 sont extraites de [2] et [29].138
- Figure IV-2** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours), en milieu nitrique, en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs de pH initial : $\text{pH}_{\text{initial}} = 10,5$ (1), $8,7$ (2), $6,9$ (3), $4,1$ (4), $3,9$ (5) ou $2,4$ (6).139
- Figure IV-3** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$ pour une concentration initiale en ions carbonate de : $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (7), $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (8), $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (9) et de $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10). Les pics de diffraction associés au support métallique utilisé sont identifiés par un astérisque. Les raies DRX associées à CeSiO_4 et CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].140
- Figure IV-4** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$ et pour une concentration initiale en ions carbonate égale à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (7), $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (8), $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (9) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10).141
- Figure IV-5** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) avec des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une concentration en ions fluorure de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes acidités initiales : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initiale}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (11), $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,0$ (12) et $3,0$ (13). Les raies DRX associées à CeSiO_4 , à CeO_2 et à CeF_3 sont respectivement extraites de [2], [29] et [39].142
- Figure IV-6** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique, avec une concentration initiale en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 12,3$ (14), $10,1$ (15), $9,0$ (16), $8,4$ (17), $7,0$ (18), $5,1$ (19), $3,2$ (20) ou $1,3$ (21). Les pics de diffraction associés au support sont identifiées par un astérisque tandis que celles associées à CeSiO_4 et CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].144

- Figure IV-7** Fractions massiques associées à CeSiO_4 et à CeO_2 déterminées par la méthode de Rietveld pour les diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH.....145
- Figure IV-8** Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique et en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 12,3$ ⑭, $10,1$ ⑮, $9,0$ ⑯, $8,4$ ⑰, $7,0$ ⑱, $5,1$ ⑲, $3,2$ ⑳ ou $1,3$ ㉑.....146
- Figure IV-9** Observation par MEB d'un échantillon synthétisé en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant une concentration initiale en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à $8,2$147
- Figure IV-10** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ une valeur initiale de pH comprise entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 8$ pour différentes températures : $T = 90^\circ\text{C}$ ㉒, 130°C ㉓, 150°C ⑰, 170°C ㉔, 210°C ㉕ et 250°C ㉖. Les raies DRX associées à CeSiO_4 et CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].....148
- Figure IV-11** Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales ($t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH comprise entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 8$ et différentes températures : $T = 90^\circ\text{C}$ ㉒, 130°C ㉓, 150°C ⑰, 170°C ㉔, 210°C ㉕ et 250°C ㉖.148
- Figure IV-12** Diffractogrammes RX enregistré pour des échantillons préparés par traitement à 90°C pendant 10 jours, en considérant un milieu nitrique, des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des valeurs initiales de pH variables : $\text{pH}_{\text{initial}} = 9,7$ ㉗, $7,8$ ㉘, $7,0$ ㉙ et $6,6$ ㉚. Les pics de diffraction RX associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 et de CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].149
- Figure IV-13** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 7 à l'issue d'un traitement thermique de 210 jours à 40°C ㉛ et de 52 jours à 60°C ㉜. Les pics de diffraction RX associés au support sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX associées caractéristiques de CeSiO_4 et de CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].150
- Figure IV-14** Variation des paramètres de maille de CeSiO_4 relevés en fonction de la température de synthèse. Paramètres de maille obtenus à l'issue du traitement de CeSiO_4 à 1000°C reportés comme référence (en pointillés).151

- Figure IV-15** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) lors de synthèses réalisées en milieu chlorhydrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,5$ avant ⑳ et après lavage en milieu nitrique ㉓. Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (composé isostructural à $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$) sont respectivement extraites de [2], [29] et [44].....153
- Figure IV-16** Observation par MEB d'un échantillon synthétisé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu chlorhydrique en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH de 6,8..154
- Figure IV-17** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH de 8,7 et différentes concentrations en ions carbonate : $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉔ et $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ㉕. Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 , de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ et de la burbankite naturelle $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,Sr,Ba,Ln})_3(\text{CO}_3)_5$ sont respectivement extraites de [2], [29], [46] et [47].155
- Figure IV-18** Résultat d'affinement Rietveld pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.....156
- Figure IV-19** Spectre d'absorption XANES au seuil L_{III} du cérium pour un échantillon de CeSiO_4 préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.157
- Figure IV-20** Oscillations EXAFS obtenue au seuil L_{III} du cérium obtenues pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}$ (a) et transformée de Fourier correspondante (b) pour un échantillon de CeSiO_4 préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.....158
- Figure IV-21** Spectres infrarouge (a) et Raman (b) enregistrés dans le cas d'un échantillon de CeSiO_4 préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.159
- Figure IV-22** Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour un échantillon de CeSiO_4 préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.160
- Figure IV-23** Spectres UV-visible pour une solution de $\text{Ce}(\text{IV})$ en milieu HNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une solution de $\text{Ce}(\text{IV})$ en milieu Na_2SiO_3 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$162

- Figure IV-24** Résultats d'affinement Rietveld des diffractogrammes RX obtenus pour $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, Ce_2SiO_5 , $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, A- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et G- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$164
- Figure IV-25** Diffractogramme RX enregistrés pour des échantillons préparés par précipitation ammoniacale d'un mélange de CeO_2 et de SiO_2 (37) suivie d'un traitement de 9 h à 800°C sous atmosphère réductrice, pour des rapports molaires Ce:Si égaux à 1:1 (38) et à 14:9 (39). Les pics de diffraction RX associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX caractéristiques de G- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de CeO_2 sont respectivement extraites de [15], [15] et [29].....165
- Figure IV-26** Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant une concentration initiale $C_{\text{Ce}^{\text{III}}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 13,3 (40). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 et de CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].166
- Figure IV-27** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours), en milieu nitrique, à partir de mélanges constitués de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de Na_2SiO_3 , en considérant des concentrations en cérium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 11,0$ (41), $7,0$ (42), $6,1$ (43), $4,3$ (44), $2,0$ (45), $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initiale}} = 0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (46) et $1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (47). Les pics de diffraction RX associés au support sont identifiés par un astérisque tandis que ceux caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].....168
- Figure IV-28** Observations par MEB d'un échantillon de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ préparé à haute température ($T = 1350^\circ\text{C}$, $t = 9$ heures, $\text{Ar} - 4\% \text{ H}_2$) (a) et d'un échantillon de CeSiO_4 obtenu par conversion de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours, milieu nitrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$ (42))......170
- Figure IV-29** Résultat d'affinement Rietveld du diffractogrammes RX enregistré pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours, milieu nitrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$) à partir d'un mélange de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de Na_2SiO_3171
- Figure IV-30** Figures de diffraction obtenues au SAXS pour un échantillon synthétisé à $T = 60^\circ\text{C}$, en milieu nitrique, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$ à partir d'un mélange précurseur $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O} + 1,67 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ avec une concentration relative en cérium et en silicium de $0,45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.172
- Figure IV-31** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons obtenus par conversion en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours, milieu chlorhydrique) de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$ (48), $4,6$ (49) et $2,0$ (50). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].....173
- Figure IV-32** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons obtenus par conversion en conditions hydrothermales de G- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($T = 150^\circ\text{C}$, milieu chlorhydrique) après 7 jours (a) et 21 jours (b) et pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,2$ (51) et (54), $3,3$ (52) et (55), $2,2$ (53) et $2,1$ (56). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de G- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].....173

Figure V-1	Coefficients d'absorption molaire déterminés pour les complexes de silicate de plutonium formés en milieu acide et pour $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ d'après [13, 14].	185
Figure V-2	Spectre infrarouge reporté par Krot et al. pour des précipités du type $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec $y = 0,88$) [17] et comparaison au spectre caractéristique de la phase SiO_2 amorphe.	186
Figure V-3	Suivi pH-métrique (a) et par spectroscopie UV-visible (b) lors de l'ajout d'une solution de Na_2SiO_3 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans 3 mL d'une solution de Pu(IV) à $0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Spectres de Pu(IV) dans HNO_3 1M, de $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [14] et de $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ [14] utilisés comme références.	191
Figure V-4	Spectres UV-visible obtenus lors de la préparation d'une solution colloïdale de silicate de Pu(IV), d'une solution colloïdale de PuO_2 (présence de PuO_2^{2+} en impureté à $\lambda = 830 \text{ nm}$) [28], du complexe $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [14] et d'une solution de Pu^{4+} en milieu nitrique.	192
Figure V-5	Spectre d'absorption XANES au seuil L_{III} du plutonium (a) et dérivée première de l'absorbance (b) enregistrés sur une solution de Pu(IV) en présence d'ions silicate en milieu fortement alcalin.	193
Figure V-6	Oscillations EXAFS au seuil L_{III} du plutonium obtenue pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}$ (a) et transformée de Fourier correspondante (b) obtenues sur une solution colloïdale de silicate de plutonium. Meilleur ajustement obtenu selon le modèle basé sur la structure de PuSiO_4 .	194
Figure V-7	Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés à $T = 150^\circ\text{C}$ en conditions hydrothermales en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des valeurs initiales de pH variables : $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,8$ ①, $6,2$ ②, $2,6$ ③, $1,9$ ④ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⑤. Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].	197
Figure V-8	Echantillons de $\text{PuO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ obtenus à l'issue du traitement hydrothermal réalisé à 150°C en milieu nitrique avec $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⑤ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 8,8$ ①.	197
Figure V-9	Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons traités à $T = 150^\circ\text{C}$ en conditions hydrothermales avec $C_{\text{Pu}} = 0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des valeurs initiales de pH variables : $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,8$ ①, $6,2$ ②, $2,6$ ③, $1,9$ ④ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⑤. Spectre Raman de référence de PuO_2 extrait de [42]. Spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].	199
Figure V-10	Spectres d'absorption XANES au seuil L_{III} du plutonium enregistrés pour des échantillons de PuO_2 et de SiO_2 formés en conditions hydrothermales en milieux acide ④ et basique ①.	200
Figure V-11	Oscillations EXAFS (a) et transformées de Fourier correspondantes (b) obtenues au seuil L_{III} du plutonium pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}$ pour des échantillons de PuO_2 et SiO_2 formés en conditions hydrothermales en milieux acide ④ et basique ①.	201

- Figure V-12** Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales à 150°C, en considérant une concentration initiale en plutonium de 0,21 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 13,1 ⑥. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].204
- Figure V-13** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales à T = 150°C en considérant une concentration initiale en plutonium de 0,21 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 13,1 ⑥. Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO₂ et pour CeSiO₄ (cf. IV.3.8.1) et au spectre Raman reporté pour PuO₂ dans [42].204
- Figure V-14** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole décrit par Keller lors de la synthèse de PuSiO₄ [4, 5] en conditions hydrothermales à 150°C ⑦ et à 237°C ⑧. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].206
- Figure V-15** Echantillons de PuO₂ et de SiO₂ obtenus à l'issue du traitement hydrothermal à 150°C (⑦) et 237°C (⑧) selon le protocole décrit par Keller [4, 5].206
- Figure V-16** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole décrit par Keller lors de la synthèse de PuSiO₄ [4, 5] avant et après traitement en conditions hydrothermales à 150°C ⑦ et à 237°C ⑧. Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO₂ amorphe et pour CeSiO₄ (cf. IV.3.8.1) au spectre Raman de référence de PuO₂ [42] et au spectre infrarouge de PuO₂·ySiO₂·xH₂O [17].207
- Figure V-17** Spectre UV-visible enregistré au sein du milieu de synthèse (⑦) après centrifugation et avant traitement hydrothermal. Comparaison avec le spectre reporté pour Pu(CO₃)₅⁶⁻ à pH = 8,3 [44] et le spectre d'une solution de Pu(IV) en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹.208
- Figure V-18** Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon préparé selon le protocole développé lors de la synthèse de ThSiO₄ après traitement en conditions hydrothermales à 237°C ⑦. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].209
- Figure V-19** Spectre infrarouge enregistré pour un échantillon préparé selon le protocole développé lors de la synthèse de ThSiO₄ après traitement hydrothermal à 237°C ⑦, comparaison au spectre de SiO₂ amorphe et au spectre de PuO₂·ySiO₂·xH₂O [17].209
- Figure V-20** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés selon le protocole optimisé pour préparer la coffinite, à l'issue d'un traitement hydrothermal à 150°C ⑩ et 237°C ⑪. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].210
- Figure V-21** Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole optimisé pour préparer la coffinite, à l'issue d'un traitement hydrothermal à 150°C ⑩ et 237°C ⑪. Comparaison au spectre enregistré pour SiO₂ amorphe et au spectre de PuO₂·ySiO₂·xH₂O [17].211

- Figure V-22** Spectre UV-visible du milieu de synthèse (12) avant traitement en conditions hydrothermales enregistré après centrifugation. Comparaison avec les spectres reportés pour le $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ à $\text{pH} = 8,3$ [44], pour $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [14] et au spectre enregistré pour une solution de Pu(IV) dans HNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$212
- Figure V-23** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales : (13) à 237°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuO_2) ; (12) à 150°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) ; (14) à 150°C en milieu saturé en ions carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 3,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ajoutés après une incursion en milieu basique à $\text{pH} = 11,0$. Les raies DRX associées à PuO_2 , à PuSiO_4 , à $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ et à $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement extraites de [40], [4, 5], [46] et [47].....213
- Figure V-24** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales : (13) à 237°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuO_2) ; (12) à 150°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) ; (14) à 150°C en milieu saturé en ions carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 3,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ajoutés après une incursion en milieu basique à $\text{pH} = 11,0$. Comparaison aux spectres Raman de PuO_2 et de $\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectivement extraits de [42] et [45].214
- Figure V-25** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales : (15) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (16) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 3,0$; (17) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (18) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 2,7$. Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 , de PuSiO_4 , de PuF_4 et de $\text{Na}_7\text{Pu}_6\text{F}_{31}$ sont respectivement extraites de [40], [4, 5], [50] et [51].216
- Figure V-26** Echantillons obtenus à l'issue d'un traitement hydrothermal : (15) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{PuO}_2\cdot\text{SiO}_2$) ; (16) $T = 150^\circ\text{C}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 3,0$ ($\text{PuO}_2\cdot\text{SiO}_2$) ; (17) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{PuF}_4 + \text{SiO}_2$) ; (18) $T = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 2,7$ ($\text{Na}_7\text{Pu}_6\text{F}_{31} + \text{PuO}_2 + \text{SiO}_2$).....216
- Figure V-27** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales à $T = 150^\circ\text{C}$, en considérant des concentrations initiales en NH_2OH de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que des valeurs initiales de pH de 4,4 (19) et 8,0 (20). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].218
- Figure V-28** Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales à $T = 150^\circ\text{C}$ en considérant des concentrations initiales en NH_2OH de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que des valeurs initiales de pH de 4,4 (19) et 8,0 (20).219

- Figure V-29** Diffractogrammes RX enregistrés pour les silicates de plutonium (III) synthétisés par traitement thermique à 1350°C sous Ar – 4% H₂ à partir de mélanges de PuO₂ et de SiO₂, Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) et Pu₂Si₂O₇ (22). Les raies DRX caractéristiques de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, de G-Ce₂Si₂O₇ et de PuO₂ sont respectivement extraites de [52], [52] et [40].220
- Figure V-30** Echantillons de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) et de Pu₂Si₂O₇ (22) préparés par traitement à 1350°C sous atmosphère réductrice.221
- Figure V-31** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés dans le cas des silicates de plutonium (III) préparés par traitement thermique à 1350°C sous Ar – 4% H₂ à partir de mélanges constitués de PuO₂ et de SiO₂ : Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) et Pu₂Si₂O₇ (22). Comparaison aux spectres enregistrés pour Ce_{4,67}(SiO₄)₃O et G-Ce₂Si₂O₇ (cf. IV.4.1).222
- Figure V-32** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 7 jours) à partir de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) pour plusieurs valeurs initiales de pH : pH_{initial} = 1,1 (23), 1,8 (24), 3,9 (25) et 7,2 (26). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5]. 224
- Figure V-33** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 7 jours) à partir de Pu₂Si₂O₇ (22) pour plusieurs valeurs initiales de pH : pH_{initial} = 0,9 (27), 3,9 (28) et 8,0 (29). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].224
- Figure V-34** Echantillon de Pu₂Si₂O₇ (22) préparé par traitement thermique à haute température sous atmosphère réductrice et échantillons obtenus à l'issue de son traitement en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 7 jours) pour différentes valeurs initiales de pH : pH_{initial} = 0,9 (27), 3,9 (28) et 8,0 (29).225
- Figure V-35** Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons soumis à des tests de dissolution à 60°C : à pH_{initial} = 1,9 dans le cas de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (30) et à pH_{initial} = 1,7 dans le cas de Pu₂Si₂O₇ (31). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].226
- Figure V-36** Echantillons obtenus par dissolution à 60°C de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (30) et de Pu₂Si₂O₇ (31). 226
- Figure V-37** Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 20 jours) à partir de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) pour pH_{initial} = 4,0 (32). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].227
- Figure V-38** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 20 jours) à partir de Pu₂Si₂O₇ (22) pour différentes valeurs initiales de pH : pH_{initial} = 2,0 (33), 3,6 (34) et 7,6 (35). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5]. 227
- Figure V-39** Diffractogrammes RX enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 14 jours) à partir de Pu₂Si₂O₇ (22) en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,4 (36). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].228

- Figure V-40** Résultats d'affinement Rietveld obtenus pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 14$ jours), en milieu chlorhydrique, à partir de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (22) et en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,4 (36). Les raies DRX associés au support métallique sont identifiées par un astérisque.229
- Figure V-41** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (21) en considérant une valeur initiale de pH égale à 4,0 (32). Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO_2 et CeSiO_4 (cf. IV.3.8.1). Spectre Raman de référence pour PuO_2 extrait de [42] et spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].230
- Figure V-42** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (22) en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,6 (33). Comparaison aux spectres de SiO_2 et de CeSiO_4 (cf. IV.3.8.1). Spectre Raman de PuO_2 extrait de [42] et spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].231
- Figure V-43** Echantillon obtenu par traitement de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (21) en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) en considérant une valeur initiale de pH égale à 4,0 (32).233
- Figure V-44** Observations par MEB d'un échantillon de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ préparé par traitement à 1350°C pendant 9 heures sous atmosphère réductrice (22) (a) et d'un échantillon obtenu par traitement de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) en milieu chlorhydrique et à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,4$ (36).233
- Figure V-45** Spectre UV-visible enregistré pour une solution à $\text{pH} = 4,0$ obtenue par ajout d'une solution de Na_2SiO_3 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à une solution acide de Pu(VI). Comparaison aux spectres de PuO_2^{2+} et Pu^{4+} en milieu HNO_3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$236
- Figure V-46** Spectres UV-visible enregistrés pour une solution de Pu(VI) préparée en milieu Na_2SiO_3 ($\text{pH} = 13,2$), pour des colloïdes de PuO_2 (présence de PuO_2^{2+} en impureté à $\lambda = 830 \text{ nm}$) [28], pour une solution de Pu(IV) préparée en milieu Na_2SiO_3 ($\text{pH} = 13,2$) et pour une solution de PuO_2^{2+} préparée en milieu nitrique ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).237
- Figure V-47** Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,6$ (40), $5,8$ (41) et $8,1$ (42). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 , de PuSiO_4 et de $(\text{PuO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement extraites de [40], [4, 5] et [24, 25].238
- Figure V-48** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,6$ (40), $5,8$ (41) et $8,1$ (42). Spectre Raman de PuO_2 extrait de [42] et spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].239

- Figure V-49** Spectre UV-visible enregistré pour le milieu de synthèse correspondant à l'échantillon ④ avant traitement en conditions hydrothermales et à l'issue de l'étape de centrifugation. Comparaison aux spectres de Pu(VI) en milieu carbonate [59] et au spectre d'une solution de Pu(VI) en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹.240
- Figure V-50** Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 13 jours) en considérant une concentration initiale en plutonium égale à 0,21 mol·L⁻¹ et en milieu carbonate 1 mol·L⁻¹ ④. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂, de PuSiO₄ et de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O sont respectivement extraites de [40], [4, 5] et [24, 25].240
- Figure V-51** Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 13 jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de 0,21 mol·L⁻¹ et en milieu carbonate 1 mol·L⁻¹ ④. Spectres Raman de PuO₂ et de Na₃(PuO₂)(CO₃)₂·xH₂O respectivement extraits de [42] et [45]. Spectre infrarouge de Na₃(PuO₂)(CO₃)₂·xH₂O ⑫ utilisé comme comparaison et spectre de PuO₂·ySiO₂·xH₂O extrait de [17].241
- Figure VI-1** Schéma représentatif des différentes méthodes de synthèse mises en œuvre pour la formation de MSiO₄ sur la base des résultats obtenus dans cette étude et d'après les données reportées dans la littérature [1-4].252
- Figure VI-2** Diagrammes de spéciation obtenus pour Am(III) (a) et Th(IV) (b) en présence d'ions silicate, déterminés à température ambiante à l'aide du logiciel Phreeqc 2 en considérant des concentrations en Am (ou Th) et en ions silicate égales à 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹.258
- Figure G-1** Diagrammes de spéciation du thorium en milieu carbonate représentés à température ambiante en fonction du pH en considérant des concentrations en thorium et en silicium de 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ et une concentration en NaHCO₃ de 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ (a), 8,4 × 10⁻² mol·L⁻¹ (b), 0,21 mol·L⁻¹ (c), 0,42 mol·L⁻¹ (d), 0,84 mol·L⁻¹ (e) et 2,1 mol·L⁻¹ (f). Résultats obtenus par simulation à l'aide du programme PHREEQC 2.299

Index des tableaux

Tableau I-1	Points isoélectriques pour les oxydes d'actinide, les colloïdes de silicate d'actinide (IV) et la silice, d'après [24].	14
Tableau I-2	Positions atomiques dans les silicates du groupe zircon (groupe d'espace $I4_1/amd$). ..	16
Tableau I-3	Paramètres et volume de maille reportés pour les silicates de type zircon.	17
Tableau I-4	Paramètres et volume de maille reportés pour les silicates de structure huttonite.	20
Tableau I-5	Constantes thermodynamiques associées aux espèces silicates en solution.	25
Tableau I-6	Principaux degrés d'oxydation, rayons ioniques et constantes thermodynamiques pour le plutonium (IV) et les éléments analogues en solution aqueuse.	30
Tableau II-1	Données thermodynamiques de formation des silicates de thorium et des oxydes à partir des éléments pris dans leur état standard.	53
Tableau II-2	Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour $ThSiO_4$ (en l'absence d'ions carbonate).	60
Tableau II-3	Paramètres et volumes de maille obtenus dans le cas des échantillons de $ThSiO_4$ obtenus à l'issue d'un traitement hydrothermal réalisé à différentes températures durant 24 heures en considérant des concentrations initiales en silicium et en thorium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1. Pertes de masse associées déterminées par analyse thermogravimétrique.	67
Tableau II-4	Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour $ThSiO_4$ (voie carbonate).	82
Tableau II-5	Paramètres de maille de la thorite déterminés par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes RX des échantillons synthétisés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à différentes températures. Pertes de masse associées déterminées par analyse thermogravimétrique.	85
Tableau II-6	Paramètres de maille de la thorite déterminés par affinement Rietveld pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NaHCO_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH. Pertes de masse correspondantes obtenues par analyse thermogravimétrique.	91
Tableau III-1	Données thermodynamiques relatives à la formation des silicates d'uranium à partir des éléments pris dans leur état standard d'après [20].	111
Tableau IV-1	Données thermodynamiques relatives à la formation du silicate de cérium (IV).	136
Tableau IV-2	Constantes de complexation reportées pour les complexes limites Ce-carbonate et An-carbonate à 25°C . $An^{4+} + n CO_3^{2-} = An(CO_3)_n^{4-n}$ (β_n°)	141
Tableau IV-3	Paramètres de maille déterminés pour $CeSiO_4$ dans les différentes conditions de synthèse mises en œuvre au cours de ce travail.	156

Tableau IV-4	Paramètres structuraux déterminés pour CeSiO_4 . Valeurs fixées lors de l'ajustement marquées par un astérisque.	158
Tableau IV-5	Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour CeSiO_4 et valeurs reportées pour les phases silicatées analogues de structure de type zircon.	159
Tableau IV-6	Conditions de synthèse des silicates de cérium (III) : Ce_2SiO_5 , $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	163
Tableau IV-7	Paramètres de maille déterminés par affinement par la méthode de Rietveld des silicates de cérium (III) : Ce_2SiO_5 , $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et comparaison aux valeurs reportées dans la littérature.	164
Tableau V-1	Données thermodynamiques associées à la formation de PuSiO_4	184
Tableau V-2	Distances interatomiques attendues pour les silicates de référence, ThSiO_4 , USiO_4 , CeSiO_4 et PuSiO_4	194
Tableau V-3	Paramètres structuraux déterminés pour les colloïdes de silicate de Pu(IV) et valeurs reportées dans la littérature pour les espèces analogues. Valeurs fixées lors de l'ajustement marquées par un astérisque.	195
Tableau V-4	Paramètres structuraux déterminés pour les mélanges de PuO_2 et SiO_2 obtenus en conditions hydrothermales en milieu acide (④) et basique (①) et comparaison à ceux attendus pour PuO_2 et PuSiO_4 . Les valeurs fixées lors des ajustements sont pointées par un astérisque tandis que celles fixées à partir des paramètres déterminés pour PuO_2 en milieu acide le sont par un dièse.	202
Tableau V-5	Conditions de synthèse de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	220
Tableau V-6	Paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld pour $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et comparaison aux valeurs reportées dans la littérature.	221
Tableau V-7	Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées sur les spectres Raman et infrarouge pour la phase PuSiO_4 . Comparaison aux analogues de la famille des zircons.	232
Tableau VI-1	Constantes thermodynamiques relatives à l'hydrolyse et à la complexation par les ions silicate pour le cérium et les actinides trivalents et tétravalents. Valeurs issues d'une extrapolation données entre parenthèses.	257
Tableau B-1	Paramètres des mailles pris comme référence pour les silicates et oxydes des éléments d'intérêt.	279
Tableau F-1	Constantes d'équilibre à $T = 25^\circ\text{C}$ et $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'après [19-21].	296

Introduction

En raison des activités nucléaires humaines, civiles ou militaires, différents sites à travers le monde ont été contaminés par des éléments actinide et plus particulièrement par du plutonium. Par conséquent, la compréhension de la chimie de cet élément dans ces conditions environnementales constitue un enjeu pour évaluer les risques associés à sa mobilité et envisager une décontamination. Toutefois, la spéciation du plutonium dans ces conditions environnementales est encore aujourd'hui assez mal comprise. L'étude des sites de Los Alamos, [1, 2], de Savannah River [3], du Nevada Test Site [4] ou de Maïak [5] a en particulier révélé que le plutonium était beaucoup plus mobile dans les aquifères que ne le laissaient présager les premiers modèles environnementaux, probablement en raison de la formation d'espèces colloïdales encore mal caractérisées. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, l'étude des interactions entre les éléments actinide et les espèces présentes dans la géosphère (spéciation en solution, adsorption aux interfaces, précipitation de phases secondaires) constitue un préalable essentiel à l'établissement de modèles plus représentatifs.

Les espèces silicatées étant omniprésentes dans l'environnement, leurs interactions potentielles avec les éléments actinides (dont le plutonium) sont à considérer dans le cadre d'une évaluation globale de leur comportement environnemental. L'importance de considérer ces interactions pour estimer le comportement à long terme des actinides s'appuie notamment sur l'observation de silicates de thorium et d'uranium (IV) d'origine naturelle en conditions réductrices et riches en ions silicate [6, 7]. Compte tenu de grandes similitudes entre les propriétés des différents actinides tétravalents, la formation de silicate de plutonium (IV) pourrait par conséquent également être attendue dans des conditions comparables. Par ailleurs, la formation de phases silicatées à base d'uranium a également été observée en conditions accidentelles, notamment au sein du corium formé lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl [8-16].

Néanmoins, la formation de complexes silicatés en phase aqueuse ou de silicates d'actinide à l'état solide n'est que très peu renseignée, en particulier dans le cas des éléments transuraniens. L'absence de données fiables concernant ces phases conduit généralement à négliger ces espèces dans les modèles prédictifs du comportement environnemental des actinides. Cette lacune s'explique en particulier par les difficultés rencontrées dans la synthèse de ces phases silicatées, y compris dans le cas de phases se formant naturellement, comme c'est le cas de $USiO_4$ ou de $ThSiO_4$ [17].

La question du comportement environnemental du plutonium se pose également directement dans le cadre de problématiques liées à la gestion des déchets nucléaires, qu'il

s'agisse de plutonium militaire issu des accords de désarmement nucléaire [18, 19] ou de celui présent au sein des déchets issus des activités nucléaires civiles. Si, pour le second cas, le choix d'un stockage en milieu géologique semble être privilégié par l'ensemble des acteurs de la filière nucléaire, la nature du site de stockage envisagé et la forme sous laquelle ces déchets sont immobilisés ne fait pas l'objet d'un consensus : de nombreux pays envisagent un stockage direct des assemblages alors que d'autres, comme la France, le Japon, le Royaume-Uni et la Russie, mettent en œuvre le retraitement de leur combustibles usés afin de procéder à un stockage dans des matrices spécifiques.

En France, 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) produisent 72,3% des besoins en électricité [20]. Suite à leur passage en réacteur (3 ans, taux de burn-up de 33 GWJ/t), les assemblages de combustibles UOx, initialement constitués d'oxyde d'uranium enrichi à 3,5% en ^{235}U , contiennent en moyenne 95,5% d'uranium (dont 1,0% de ^{235}U), 1,0% de plutonium, 3,4% de produits de fission et 0,1% d'actinides mineurs [21]. La gestion actuelle de ces déchets consiste à retraiter les combustibles irradiés pour récupérer les éléments valorisables (uranium et plutonium), pour produire du combustible MOx et à ne stocker comme « déchets ultimes » que les produits de fission, les produits d'activation et les actinides mineurs. Ce choix permet de préserver les ressources naturelles en uranium en réduisant de 17% les quantités de combustible primaire mises en jeu, d'amoindrir les volumes de déchets stockés et de réduire drastiquement la radiotoxicité du colis de déchet à long terme du stockage (**Figure 1**) [22]. Toutefois, le comportement du plutonium en conditions de stockage se doit d'être étudié, notamment dans le cadre d'isotopies dégradées ou à titre de comparaison avec l'hypothèse d'un stockage direct prônée par plusieurs pays.

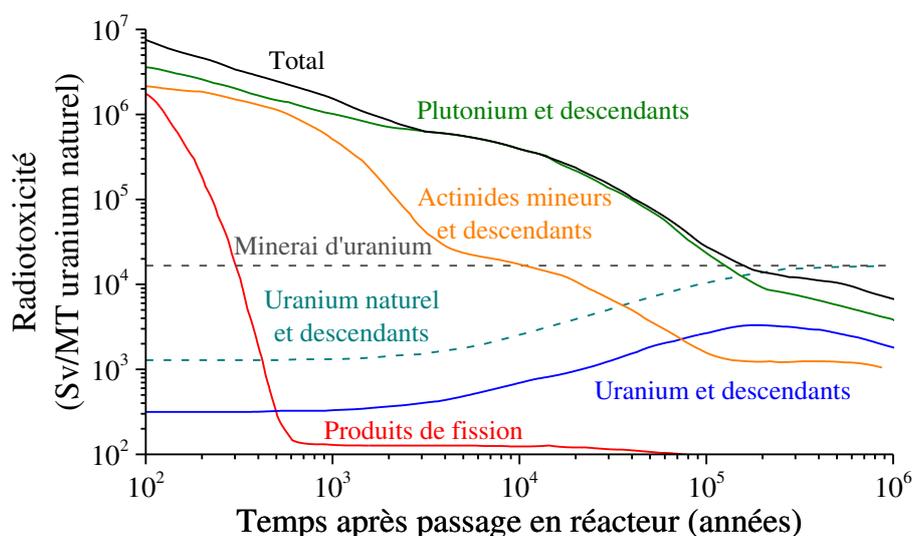


Figure 1 Évolution de la radiotoxicité du combustible nucléaire après passage en réacteur [23].

Les modalités de gestion des déchets en aval du cycle nucléaire et la recherche sur les solutions de stockage s'inscrivent dans le cadre de la loi Bataille du 30 Décembre 1991 [24] puis de la loi de programmation du 28 Juin 2006 [25] et de loi sur la création d'une installation de stockage réversible en couche géologique profonde du 26 Juillet 2016 [26]. Ce concept de stockage prévoit l'entreposage en milieu géologique profond sur le site de Bure (Meuse/Haute-Marne) des déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL) correspondant aux gaines de combustibles et aux résidus des opérations de retraitement, stockés sous forme d'enrobés bitumeux ou de produits compactés, et des déchets de haute activité (HA) correspondant aux produits de fission, aux produits d'activation et aux actinides mineurs, immobilisés sous forme de matrices vitreuses (verre R7T7) [27].

La sûreté du stockage repose sur le concept multi-barrières : les matrices de conditionnement étant placées dans des containers en acier inoxydable, eux même placés au sein de sur-containers. Ces derniers seront disposés dans des galeries de stockage ouvragées (présentant un espacement visant à réduire l'impact thermique du stockage sur les propriétés des roches environnantes en maintenant une température inférieure à 90°C au voisinage des colis de déchets) creusées à 490 m de profondeur dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (couche géologique relativement épaisse, peu perméable et présentant de faibles coefficients de diffusion). Le site retenu ne doit pas présenter de ressources minérales d'intérêt, il se doit d'être éloigné des principaux aquifères et être peu sensible aux événements géologiques et climatiques [28]. Cette conception vise à repousser autant que possible le moment où les matrices de conditionnement entreront en contact avec l'eau du site de stockage (afin de permettre la décroissance des isotopes radioactifs de durée de vie courte voire moyenne), à ralentir le relâchement des radionucléides dans l'environnement et à limiter leur mobilité afin d'atténuer l'impact du stockage sur l'environnement et les populations. Dans l'hypothèse d'un stockage des déchets nucléaires, sans opération de recyclage, les combustibles nucléaires usés pourraient soit être stockés directement, soit être conditionnés après retraitement au sein de matrices de stockage spécifiques (vitreuses ou céramiques). Les matrices riches en éléments actinide seraient alors vraisemblablement traitées selon un concept similaire à celui envisagé pour le stockage des déchets de haute activité (**Figure 2**).

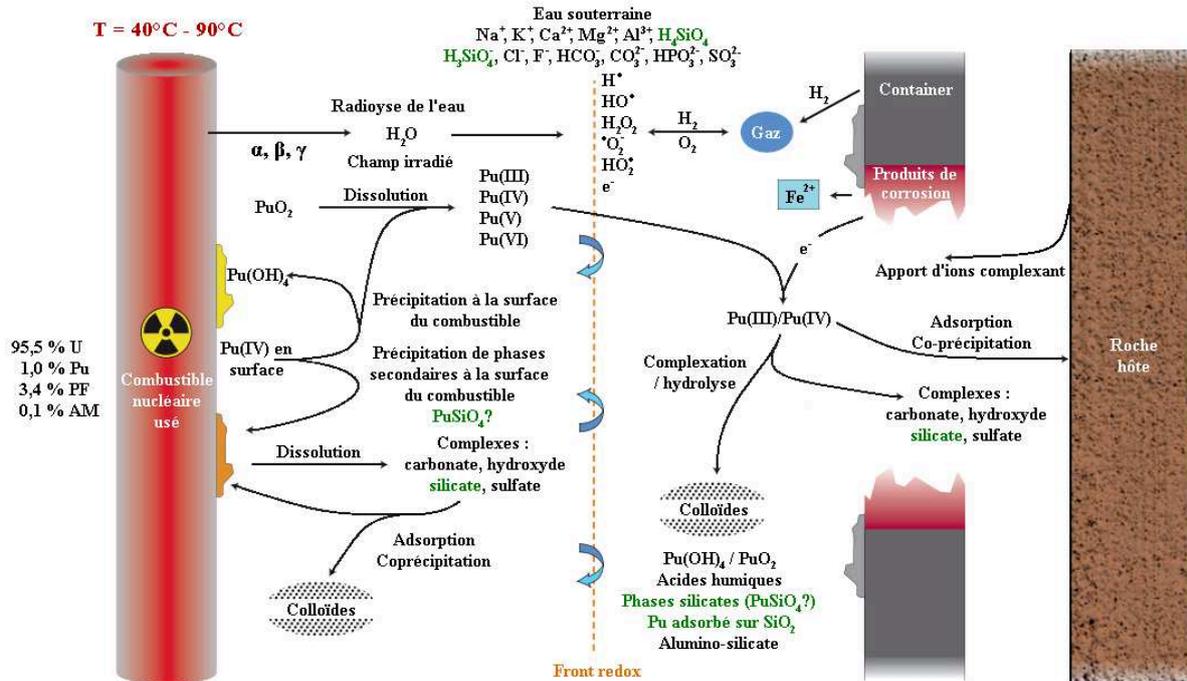


Figure 2 Représentation schématique des interactions entre le plutonium et le milieu environnemental dans le cadre d'un stockage géologique direct, inspiré de [29].

Afin de contribuer à la compréhension des interactions entre les espèces silicatées et le plutonium, ce travail vise à apporter des informations essentielles sur les conditions de formation du silicate de plutonium (IV), PuSiO_4 , afin de permettre l'étude des propriétés thermodynamiques associées et d'évaluer sa possible formation en conditions de stockage. Après un premier chapitre consacré à l'état de l'art des connaissances sur les différents silicates d'actinide puis à la méthodologie mise en œuvre, ce travail s'appuiera sur l'étude d'analogues chimiques du plutonium pour orienter les expériences à développer sur cet élément. Les trois premiers chapitres expérimentaux seront donc consacrés à l'étude de la synthèse de ThSiO_4 , de USiO_4 et de CeSiO_4 en tant qu'analogues de PuSiO_4 . Le cinquième chapitre s'intéressera plus particulièrement aux conditions de formation de PuSiO_4 et proposera des conditions adaptées à son obtention. Enfin, un dernier chapitre portera sur la comparaison entre les différentes méthodes employées pour préparer PuSiO_4 et tentera d'apporter une meilleure compréhension globale de la chimie des actinides en présence d'ions silicate.

Référence

1. W. R. Penrose, W. L. Polzer, E. H. Essington, D. M. Nelson and K. A. Orlandini, *Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region*. Environmental science & technology, 1990. **24**, 228-234.
2. R. C. Marty, D. Bennett and P. Thullen, *Mechanism of plutonium transport in a shallow aquifer in Mortandad Canyon, Los Alamos National Laboratory, New Mexico*. Environmental science & technology, 1997. **31**, 2020-2027.
3. D. I. Kaplan, P. M. Bertsch, D. C. Adriano and K. A. Orlandini, *Actinide association with groundwater colloids in a coastal plain aquifer*. Radiochimica Acta, 1994. **66-67**, 181-187.
4. A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith and J. L. Thompson, *Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site*. Nature, 1999. **397**, 56-59.
5. A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev and B. F. Myasoedov, *Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak production association, Russia*. Science, 2006. **314**, 638-641.
6. J. Janeczek and R. C. Ewing, *Coffinitization - a mechanism for the alteration of UO₂ under reducing conditions*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1992. **257**, 497-504.
7. OECD-NEA and IAEA, *Uranium 2011: Resources, Production and Demand*. 2012.
8. E. B. Anderson, B. E. Burakov and E. M. Pazukhin, *High-Uranium Zircon from "Chernobyl Lavas"*. Radiochimica Acta, 1993. **60**, 149-151.
9. B. E. Burakov, *A study of high-uranium technogenous zircon (Zr,U)SiO₄ from Chernobyl lavas in connection with the problem of creating a crystalline matrix for high-level active waste disposal*. Proceedings of International Conference SAFE WASTE-93, 1993. **2**, 19-28.
10. B. E. Burakov, E. B. Anderson, B. Y. Galkin, E. M. Pazukhin and S. I. Shabalev, *Study of Chernobyl "hot" particles and fuel containing masses: implications for reconstructing the initial phase of the accident*. Radiochimica Acta, 1994. **65**, 199-202.
11. B. E. Burakov, E. E. Strykanova and E. B. Anderson, *Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl "lava"*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1997. **465**, 1309-1311.
12. B. E. Burakov, E. B. Anderson, S. I. Shabalev, E. E. Strykanova, S. V. Ushakov, M. Trotabas, J. Y. Blanc, P. Winter and J. Duco, *The behavior of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1997. **465**, 1297-1308.
13. T. Geisler, B. E. Burakov, V. Zirlin, L. Nikolaeva and P. Pöml, *A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl "lava"*. European Journal of Mineralogy, 2005. **17**, 883-894.
14. P. Pöml, B. Burakov, T. Geisler, C. T. Walker, M. L. Grange, A. A. Nemchin, J. Berndt, R. O. C. Fonseca, P. D. W. Bottomley and R. Hasnaoui, *Micro-analytical uranium isotope and chemical investigations of zircon crystals from the Chernobyl "lava" and their nuclear fuel inclusions*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **439**, 51-56.
15. I. Vlasova, A. Shiryaev, B. Ogorodnikov, B. Burakov, E. Dolgoplova, R. Senin, A. Averin, Y. Zubavichus and S. Kalmykov, *Radioactivity distribution in fuel-containing materials (Chernobyl "lava") and aerosols from the Chernobyl "Shelter"*. Radiation Measurements, 2015. **83**, 20-25.

16. A. A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B. E. Burakov, B. I. Ogorodnikov, V. O. Yapaskurt, A. A. Averin, A. V. Pakhnevich and Y. V. Zubavichus, *Physico-chemical properties of Chernobyl lava and their destruction products*. Progress in Nuclear Energy, 2016. **92**, 104-118.
17. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, $USiO_4$, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687-6696.
18. G. H. W. Bush and M. Gorbachev, *Treaty between the United States of America and the Union of Soviet Socialist Republics on the reduction and limitation of strategic offensive arms (START I)*. July 31, 1991: Moscow, Russia.
19. G. H. W. Bush and B. Yeltsin, *Treaty between the United States of America and the Russian Federation on further reduction and limitation of strategic offensive arms (START II)*. January 3, 1993: Moscow, Russia.
20. IAEA. *Power Reactor Information System (PRIS)*. 2018; <https://pris.iaea.org/pris/>.
21. IAEA, *Nuclear fuel cycle information system*. 2009. IAEA-TECDOC-1613
22. C. Poinssot, C. Rostaing, S. Grandjean and B. Boullis, *Recycling the actinides, the cornerstone of any sustainable nuclear fuel cycles*. Procedia Chemistry, 2012. **7**, 349-357.
23. E. Gonzales, B. C. Na, M. Salvatores, C. H. Zimmerman, F. Varaine, A. D'Angelo, M. Schikorr, J. C. Kuijper, P. Coddington and Y. H. Kim, *Physics and safety of transmutation systems - A status report*. Nuclear Energy Agency, 2006. 6090
24. *Loi n° 91-1381 du 30 Décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs*. 1991.
25. *Loi n° 2006-739 du 28 Juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*. 2006.
26. *Loi n° 2016-1015 du 25 Juillet 2016 précisant les modalités de création d'une installation de stockage réversible en couche géologique profonde des déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue*. 2016.
27. ANDRA and Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, *Inventaire national des matières et déchets radioactifs - Rapport de synthèse 2015*. 2015.
28. ANDRA, *Dossier 2005 Argile - Evaluation de sûreté du stockage géologique*. 2005.
29. R. C. Ewing, *Long term storage of spent nuclear fuel*. Nature Materials, 2015. **14**, 252-257.

Chapitre I : État de l'art

Le silicium est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre (derrière l'oxygène). Représentant 25,7% en masse de celle-ci, il est de fait omniprésent dans la plupart des milieux sous forme de SiO_2 (silice amorphe, quartz, cristobalite...), d'espèces colloïdales ou de phases silicatées. Cette famille constitue le plus important des groupes de minéraux sur Terre (90% de la masse de l'écorce terrestre, principalement sous la forme d'aluminosilicates). Parmi les éléments pouvant s'associer aux silicates pour former des phases cristallines, se trouvent les actinides tétravalents qui conduisent à des silicates de formule brute AnSiO_4 . Dans des conditions ambiantes, ces actinides (IV) peuvent adopter deux types de structures cristallographiques différentes :

- une structure tétragonale, de type zircon, de groupe d'espace $I4_1/amd$ et souvent désignée comme $\alpha\text{-AnSiO}_4$ (pour $\text{An} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{Pa}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ et Am^{IV}) [1, 2] ;
- une structure monoclinique, de type huttonite, de groupe d'espace $P2_1/n$ et souvent désignée comme $\beta\text{-AnSiO}_4$ (pour $\text{An} = \text{Th}^{\text{IV}}$ et Pa^{IV}) [1, 3].

I.1. Occurrence et applications

I.1.1. Silicates d'actinide naturels

Le thorium et l'uranium étant les seuls actinides naturels, leurs silicates respectifs sont les seuls à avoir été observés dans la géosphère. En 1828, en Norvège, Morten Thrane Esmark découvrit la thorite, ThSiO_4 [4], la première phase reportée contenant du thorium. La forme huttonite du silicate de thorium fut découverte bien plus tard par Hutton, en 1950 en Nouvelle-Zélande [3, 5]. La coffinite, USiO_4 , a, quant à elle, été découverte en 1955 dans un échantillon naturel collecté en 1951 aux États Unis par Riley, Stieff et Stern [6]. À l'échelle mondiale, plus d'une trentaine de sites ont été identifiés en tant que gisements de thorite, de coffinite ou de solutions solides d'uranothorite [7], rendant ces phases relativement courantes. En particulier, la coffinite, malgré sa découverte tardive, constitue la seconde source naturelle d'uranium tétravalent de par son occurrence [8].

Bien que les silicates de thorium et d'uranium soient souvent associés sur les mêmes sites, il a parfois été observé que la coffinite pouvait cristalliser de façon disjointe et que la datation géochronologique de ces roches conduisait à des résultats suggérant la formation de thorite antérieurement à celle de la coffinite [9]. Cette différence a pu être expliquée par des mécanismes de formation différents, la thorite étant considérée comme un minéral primaire, formé lors du refroidissement de fluides magmatiques alors que la coffinite constituerait

plutôt une phase secondaire uranifère cristallisant en conditions hydrothermales dans des milieux réducteurs et riches en silicate (cette recristallisation pouvant se produire à l'issue du transport de l'uranium sous forme d'uranium (VI), plus mobile [10]).

Ce mécanisme de synthèse de la coffinite, observé le plus souvent à partir de UO_2 , a pu être observé sur différents sites naturels comme Palamottu (Finlande) [11], Oklo (Gabon) [12, 13] et Cigar Lake (Canada) [13]. Il a été qualifié de « coffinitisation » [14]. Par conséquent, l'équation de formation de la coffinite altération de l'oxyde d'uranium a été proposé comme correspondant à la **Réaction I-1** [14].



De plus, les échantillons naturels présentent généralement des bandes caractéristiques de liaisons O–H en spectroscopie infrarouge [6, 15, 16]. L'interprétation la plus communément admise pour expliquer ce phénomène consiste à considérer l'existence d'une substitution partielle des groupements SiO_4^{4-} par des ions OH^- au sein de la structure du zircon, cette substitution pouvant être liée soit à la cristallisation imparfaite des phases silicates en conditions environnementales, soit à des dégâts d'irradiation allant jusqu'à la métamictisation de telles phases. De façon formelle, cette substitution donne lieu à l'écriture générale $\text{An}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ (avec $0 \leq x \leq 4$) [15] pour décrire de telles phases silicatées naturelles. Une autre interprétation proposée pour justifier la présence de telles bandes sur les spectres d'absorption infrarouge consiste à envisager l'hydratation en surface des espèces silicates, associée à l'insertion de molécules d'eau dans les lacunes de la structure de type zircon (parfois écrite sous la forme $\text{AnSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec $0 \leq n \leq 2$) [10, 14].

La prise en compte de la présence d'eau ou de groupements hydroxyde au sein de la structure a conduit Janeczek et Ewing [14] à proposer une réaction de « coffinitisation » impliquant la formation de coffinite « hydratée » à partir d'uraninite sur-stœchiométrique, à savoir (**Réaction I-2**) :



I.1.2. Complexes, colloïdes et possibilités de formation en conditions de stockage géologique

Les résultats reportés pour la coffinite ont donné lieu à de nombreuses études concernant le comportement des actinides en présence d'ions silicate, à des pH correspondant à ceux pouvant être rencontrés en conditions environnementales et à température ambiante. Ces études ont permis d'observer la formation de colloïdes à base de silicates d'actinide (IV) en présence de NaHCO_3 dans le cas du thorium [17-21], de l'uranium [20-23] et du neptunium [20, 21, 24, 25]. Les caractérisations par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) menées sur ces colloïdes ont en particulier permis de démontrer que ceux-ci adoptaient une structure s'approchant de celle des silicates AnSiO_4 [18, 24]. D'autre part, les colloïdes de silicates d'actinide (IV) présentent un point isoélectrique beaucoup plus bas que les oxydes d'actinide correspondants (**Tableau I-1**). Une conséquence directe de cette baisse du point isoélectrique réside dans une augmentation de la mobilité des actinides dans l'environnement sous cette forme. En effet, ces colloïdes présentent une charge de surface négative dans des conditions environnementales alors que celle des colloïdes d'oxyde d'actinide est faiblement positive voire nulle et associée à une faible mobilité.

Outre ces colloïdes, des complexes de silicate d'actinide, $\text{An}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$, formés en milieu acide, ont également été reportés dans la littérature dans le cas du thorium, du neptunium et du plutonium [26-29]. À ces formes complexées à bas pH s'ajoute l'observation de complexes An-silicate ou An-hydroxyde-silicate à plus haut pH, comme ceux décrits dans le cas du plutonium, ces espèces ayant un fort impact sur la solubilité des actinides dans ces conditions [17, 29, 30]. Dans le cas du thorium, l'espèce $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3^{2-}$ a été suspectée comme pouvant se former en conditions basiques [31].

Tableau I-1 Points isoélectriques pour les oxydes d'actinide, les colloïdes de silicate d'actinide (IV) et la silice [24].

Composé	Description	Milieu de travail	pH _{PIE}	Référence
Oxydes				
ThO ₂	Oxyhydroxyde	NaHCO ₃ 0,05 M	8,1	[18]
NpO ₂	Nanocristaux	NaHCO ₃ 0,05 M	8,0	[24]
PuO ₂	Oxyhydroxyde	-	8,6	[32]
Colloïdes				
Silicate de Th(IV)	Si:Th = 10:1	NaHCO ₃ 0,05 M	4,6	[18]
Silicate de U(IV)	Si:U = 3:1	NaHCO ₃ 0,1 M	4,4	[22]
Silicate de Np(IV)	Si:Th = 9:1	NaHCO ₃ 0,05 M	2,6	[24]
SiO ₂	-	-	2,0	[33]
SiO ₂	Aldrich (Ludox ≈ 12 nm)	NaHCO ₃ 0,05 M	2,4	[18]
SiO ₂	Merck	NaCl 0,01 M	< 3	[34]

I.1.3. Formation en conditions accidentelles dans le cycle du nucléaire

Suite à la fusion du cœur et au percement de la cuve du réacteur 4 de la centrale de Tchernobyl en 1986, il a été observé que la réaction entre le corium, les gaines en zircaloy et les matériaux de structure (sable, béton), avait conduit à la formation de phases de type zircon contenant de l'uranium, i.e. $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ (avec $0,05 \leq x \leq 0,1$) [35-43] (**Figure I-1**).

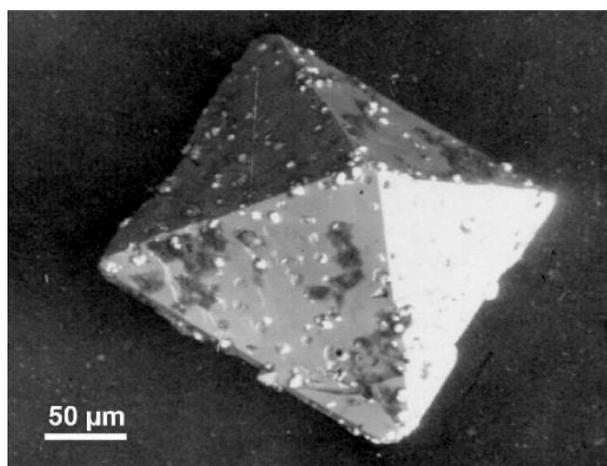


Figure I-1 Cristal de $(Zr,U)SiO_4$ formé lors de la fusion du cœur du réacteur n°4 de la centrale de Tchernobyl [35].

Ces phases ont été retrouvées au sein de l'ensemble des types de laves observées à Tchernobyl, y compris dans celles dont le refroidissement a été quasi-instantané au contact de l'eau [35]. L'hypothèse retenue pour expliquer la formation de telles phases est que ces silicates se sont formés dans le corium par cristallisation à haute température alors que la température du corium était inférieure à 1660–1700°C [39]. La formation de $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ a également été observée au cours d'expériences effectuées sur du corium artificiel [44]. Dans ces conditions, le devenir du plutonium demeure incertain même s'il a été estimé qu'il a dû adopter un comportement proche de celui de l'uranium et pourrait avoir formé des solutions solides avec UO_2 ou les phases de type zircon [45, 46].

I.1.4. Utilisation comme matrices de stockage ou de transmutation

Dans le cadre des études réalisées sur la formation de matrices cristallines pour le stockage des déchets nucléaires, les structures de type zircon ou hafnon ont été envisagées comme des matrices potentielles d'immobilisation des actinides [47] et en particulier du plutonium dans le cadre des accords START (Strategic Arms Reduction Treaty) [48, 49] entre les États Unis et l'URSS puis la Russie, visant à réduire les stocks d'ogives nucléaires de ces deux pays. Ces matrices ont été retenues du fait de bonnes propriétés en terme de durabilité chimique et capacité d'incorporation des actinides au sein de leur structure [50, 51]. Cela a donné lieu à de nombreuses études de synthèse de solutions solides $(Zr,Pu)SiO_4$ et $(Hf,Pu)SiO_4$ à haute température à partir de mélanges d'oxydes et/ou en milieu sel fondu [52-69].

Comme évoqué par la suite (cf. **I.2.1**), le taux d'incorporation du plutonium au sein de telles matrices est limité à des valeurs inférieures à 7-10 mass.% [64, 68]. Pour des taux supérieurs, une démixtion progressive de l'oxyde de plutonium est observée. Ce phénomène constitue une double difficulté pour la préparation de telles matrices de stockage. D'une part, ce taux maximal d'incorporation est plus faible que celui relevé pour d'autres matrices (verres, ciments, monazites,...). D'autre part, cette démixtion de l'oxyde de plutonium précédemment décrite rend difficile la prévision du comportement des zircons dopés en plutonium.

Une autre limite au stockage dans des matrices de type zircon pourrait être la rapide métamictisation de telles matrices suite à leur irradiation interne [54, 55, 66, 70] ce qui

pourrait induire une accélération de leur vitesse de dissolution [71]. Cependant même si la vitesse de dissolution des zircons est augmentée d'un facteur 100 suite à son amorphisation, celle-ci demeure relativement faible, permettant aux zircons de répondre aux critères de durabilité chimique en tant que matrices de stockage [72].

Enfin, il est également important de signaler que les matrices de type zircon ont également été envisagées comme de potentielles matrices de transmutation pour les actinides, compte tenu de leurs propriétés chimiques [73, 74].

I.2. Structure cristallographique

I.2.1. Silicates de type zircon, α -MSiO₄

La famille des silicates du groupe zircon, α -MSiO₄, est constituée des silicates de zirconium, de cérium, de hafnium, de thorium, de protactinium, d'uranium, de neptunium, de plutonium et d'américium [1, 75]. Dans ces silicates, le silicium et le cation M occupent des positions fixées par la théorie des groupes, alors que la position occupée par les atomes d'oxygène peut varier (**Tableau I-2**). Dans cette structure, les cations M sont octacoordinés par des atomes d'oxygène qui s'organisent sous forme de dodécaèdres irréguliers [MO₈] tandis que le silicium se trouve en coordinance 4 ; les atomes d'oxygène l'entourant s'organisent sous forme de tétraèdres réguliers isolés (ces atomes d'oxygène n'étant pas partagés avec un autre atome de silicium).

Tableau I-2 Positions atomiques dans les silicates du groupe zircon (groupe d'espace I4₁/amd).

Atome	Site	Symétrie ponctuelle	Coordonnées	Coordinance
M	4a	$\bar{4}2m$	0 $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{8}$	8
Si	4b	$\bar{4}2m$	0 $\frac{3}{4}$ $\frac{5}{8}$	4
O	16h	m	0 x y	3

Dans la maille de type zircon, les dodécaèdres [MO₈] alternent avec les tétraèdres [SiO₄] le long de l'axe c (**Figure I-2**). Le volume de maille évolue linéairement avec le rayon ionique du cation M⁴⁺ (**Tableau I-3** et **Figure I-3**). Il est également important de noter que si les atomes d'oxygène autour de l'atome de silicium s'organisent selon une structure régulière

avec une unique distance caractéristique, l'environnement de l'atome M est constitué de deux groupes de quatre atomes d'oxygène pouvant être décrit comme deux tétraèdres interpénétrés [76], l'un étiré le long de l'axe c , MO_4^c , et le second compressé suivant cet axe, MO_4^c [77]. Les quatre atomes d'oxygène des tétraèdres MO_4^c sont partagés deux à deux avec deux atomes de silicium, alors que les quatre atomes d'oxygène des tétraèdres MO_4^c sont partagés avec quatre atomes de silicium différents. Par ailleurs, tout atome d'oxygène d'un tétraèdre MO_4^c centré sur un atome M constitue également un oxygène d'un tétraèdre MO_4^c centré sur un atome de M voisin (et inversement).

Tableau I-3 Paramètres et volume de maille reportés pour les silicates de type zircon.

$MSiO_4$	Paramètres et volume de maille			Rayon ionique de M^{4+} (Å) [78]	Référence
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)		
HfSiO ₄	6,5725 (7)	5,9632 (4)	257,60 (7)	0,83	[79]
	6,580 (2)	5,980 (6)	258,9 (4)	0,83	[80]
	6,582 (2)	5,9702 (1)	258,6 (2)	0,83	[81]
ZrSiO ₄	6,607 (1)	5,982 (1)	261,1 (1)	0,84	[82]
	6,607 (4)	5,9898 (2)	261,5 (3)	0,84	[81]
AmSiO ₄	6,87 (1)	6,20 (6)	292,6 (5)	0,95	[1]
PuSiO ₄	6,906 (6)	6,221 (6)	296,6 (5)	0,96	[1]
CeSiO ₄	6,9564 (3)	6,1953 (4)	299,80 (5)	0,97	[75]
NpSiO ₄	6,950 (7)	6,243 (6)	301,5 (6)	0,98	[1]
USiO ₄	6,981 (4)	6,250 (5)	304,5 (3)	1,00	[83]
	6,994 (5)	6,263 (6)	306,3 (4)	1,00	[1]
	7,0135 (4)	6,2669 (6)	308,26 (3)	1,00	[84]
	6,9841 (3)	6,2606 (3)	305,38 (4)	1,00	[85]
	6,9879 (1)	6,2614 (1)	305,75 (1)	1,00	[86]
PaSiO ₄	7,068 (7)	6,288 (6)	314,1 (6)	1,01	[1]
ThSiO ₄	7,128 (4)	6,314 (3)	320,8 (4)	1,05	[83]
	7,1328 (2)	6,3188 (6)	321,48 (1)	1,05	[87]
	7,135 (5)	6,318 (6)	321,6 (8)	1,05	[1]
	7,148 (1)	6,309 (1)	322,8 (7)	1,05	[7]

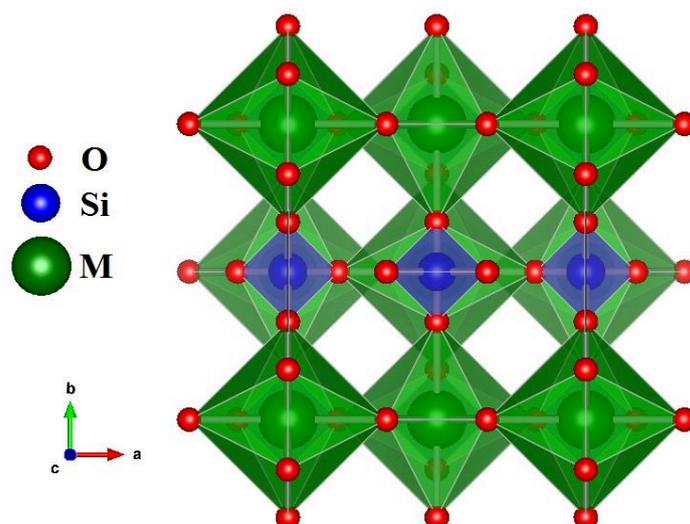


Figure I-2 Projection de la structure de type zircon depuis l'axe c.

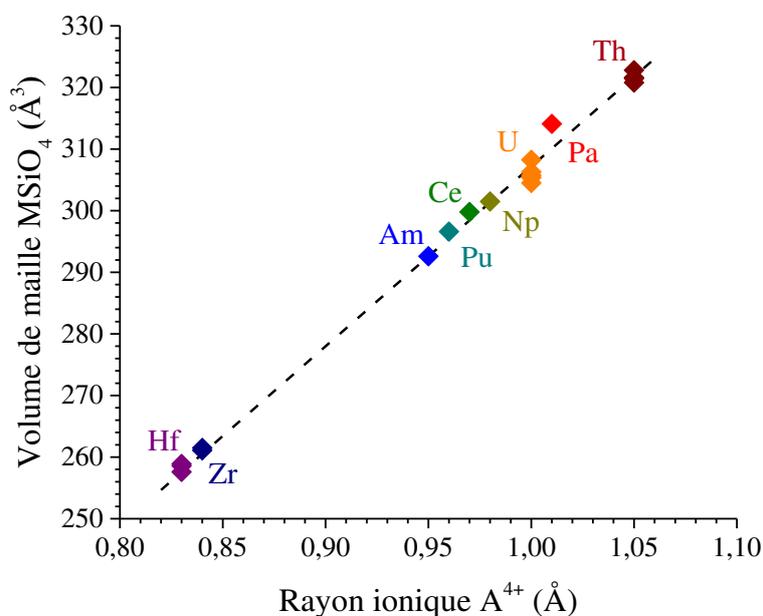


Figure I-3 Variation du volume de maille des phases silicatées de la famille des zircons en fonction du rayon ionique du cation M⁴⁺, en coordination 8 (cf. **Tableau I-3**).

Le caractère isostructural de ces silicates autorise la formation d'une large variété de solutions solides de structure zircon entre les différents éléments concernés. Ces solutions solides ont été observées dans l'environnement, notamment avec l'intégration de hafnium au sein des zircons à des teneurs généralement comprises entre 0,15 et 22 mass.% [88-90], ainsi que celle d'uranium, de thorium et de cérium à des teneurs respectivement comprises entre 5 et 4000 ppm, 2 et 2000 ppm et 3 et 160 ppm [88, 91, 92]. Par ailleurs, il a été démontré que le zircon et le hafnion formaient une solution solide idéale de formule (Zr,Hf)SiO₄ [93-95].

Il en est de même pour les solutions solides d'uranothorite (Th,U)SiO₄ [7, 83, 96, 97]. Cependant, du fait de la différence importante de rayons ioniques entre le zirconium et le hafnium d'une part, et le cérium et les actinides d'autre part, ces deux groupes ne semblent pas *a priori* former de solutions solides idéales [68, 98-100]. Ainsi, les limites de solubilité pour le plutonium, le cérium, l'uranium et le thorium dans le zircon ont pu être respectivement évaluées à 7-10 mass.%, 7 ± 1 mass.%, 4 ± 1 mass.% et $2 \pm 0,5$ mass.% [68, 99, 100]. Toutefois, la détermination de telles limites de solubilité demeure difficile puisque des taux d'incorporation plus importants, correspondant à des états métastables, peuvent être atteints, conduisant *in fine* à la formation de phases oxyde.

D'autre part, il a été observé que les silicates de structure zircon pouvaient former des solutions solides avec les germanates isostructuraux de type β -MGeO₄ (des solutions solides idéales ayant été reportées pour α -Zr(Si,Ge)O₄ [101] et α -Th(Si,Ge)O₄ [1, 102]).

I.2.2. Silicates de type huttonite, β -MSiO₄

Dans les silicates de structure huttonite, β -MSiO₄ (groupe d'espace P2₁/n), le silicium et le cation M n'occupent *a priori* pas de positions prédéfinies par la théorie des groupes, occupant respectivement un unique site 4e dans la maille. Les atomes d'oxygène présents au sein de la maille occupent pour leur part quatre sites 4e différents.

Dans cette structure, les atomes de silicium forment des tétraèdres irréguliers [SiO₄] (avec quatre distances Si-O différentes), tandis que les atomes M sont coordonnés par neuf atomes d'oxygène s'organisant en quatre atomes d'oxygène axiaux (liés deux à deux avec deux atomes de silicium) et cinq atomes d'oxygène équatoriaux (chacun lié à un atome de silicium différent) formant des polyèdres irréguliers [MO₉] [87, 103] (**Figure I-4** et **Tableau I-4**).

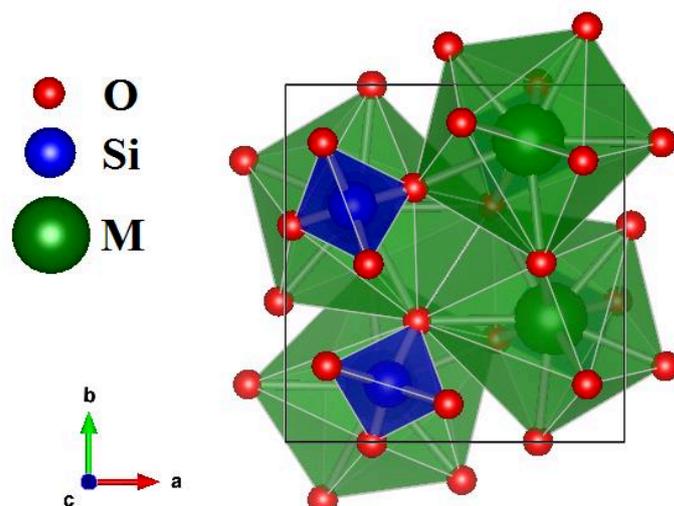


Figure I-4 Projection de la structure de type huttonite depuis l'axe c.

Tableau I-4 Paramètres et volume de maille reportés pour les silicates de structure huttonite.

MSiO ₄	Paramètres de maille				Référence
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	
ThSiO ₄	6,80 (3)	6,96 (3)	6,54 (3)	104,55 (10)	[3]
	6,77 (1)	6,98 (1)	6,51 (1)	104,47 (12)	[1]
	6,784 (2)	6,974 (3)	6,500 (3)	104,92 (3)	[87]
PaSiO ₄	6,73 (4)	6,92 (4)	6,45 (5)	104,50 (15)	[1]

L'insertion de cations tétravalents, autres que le thorium au sein de la structure de β -ThSiO₄ n'a pas été reportée dans la littérature. Néanmoins, l'huttonite est connue pour former des solutions solides idéales avec d'autres composés isostructuraux, en particulier la monazite (Th_{1-x}Ln_x)(Si_{1-x}P_x)O₄ [104-106].

I.3. Synthèse des silicates d'actinide tétravalents

I.3.1. Synthèse des silicates de type zircon, α -MSiO₄

La synthèse des silicates de structure type zircon est généralement réalisée selon l'une des trois voies de synthèse suivantes :

- traitement thermique à haute température (entre 1200 et 1750°C) d'un mélange d'oxydes (obtenus par mélange direct ou par voie sol-gel). Cette voie de synthèse a été reportée pour $ZrSiO_4$ [107], $HfSiO_4$ [108] et $ThSiO_4$ [109] ;
- synthèse par diffusion en milieu sel fondu, généralement utilisée pour la préparation de monocristaux, comme cela a été décrit pour $ZrSiO_4$ [110], $HfSiO_4$ [79] et $ThSiO_4$ [111] ;
- traitement par voie hydrothermale qui correspond à la voie de synthèse de référence pour $ZrSiO_4$ [112], $CeSiO_4$ [113], $HfSiO_4$ [114], $ThSiO_4$ [115], $PaSiO_4$ [1], $USiO_4$ [116], $NpSiO_4$ [1], $PuSiO_4$ [1] et $AmSiO_4$ [1].

La synthèse de silicates de structure zircon par traitement à haute température à partir d'un mélange d'oxydes est la première voie de synthèse à avoir été explorée. Cette synthèse a été reportée pour $ZrSiO_4$ pour des températures comprises entre 1250°C [117] et 1673°C (décomposition en ZrO_2 et SiO_2) [118], et pour $HfSiO_4$ entre 1100°C [119] et 1747°C [120] (décomposition en HfO_2 et SiO_2). En revanche, la formation de α - $ThSiO_4$ par traitement thermique à haute température à partir d'un mélange d'oxydes est controversée. En effet, bien que cette voie de synthèse ait été décrite dans la littérature [121], les températures de formation de α - $ThSiO_4$ reportées sont supérieures à la température de transition de phase α - $ThSiO_4 \rightarrow \beta$ - $ThSiO_4$ (i.e. $T > 1250^\circ C$ [1]). La formation de $PaSiO_4$ n'a jamais été étudiée dans de telles conditions mais souffre probablement des mêmes limitations que celle du silicate de thorium. D'autre part, la température de formation peut être fortement abaissée dans le cas d'une cristallisation à partir de liaisons M-O-Si déjà existantes (mélange précurseurensemencé [117] ou précurseur silicate à l'état métamicté [122] (i.e. état amorphe)).

Les protocoles de croissance de cristaux en milieu sel fondu constituent une amélioration par rapport aux protocoles impliquant le traitement thermique de mélange d'oxydes car ils favorisent la mobilité des réactifs dans le milieu de synthèse. Cette modification a pour conséquence d'abaisser la température apparente de la phase silicate et de favoriser la croissance de monocristaux. La formation de α - $ThSiO_4$ est, par exemple, reportée de façon certaine par cette voie de synthèse [111, 123]. D'autre part, ce procédé de formation se prête aisément à l'insertion d'autres cations tétravalents, tels que le neptunium ou le plutonium, au sein de la structure cristalline [124-126].

Cependant ces voies de synthèses par traitement à haute température ne permettent pas la synthèse de l'ensemble des phases silicatées, en particulier pour PuSiO_4 . En effet, les études réalisées à haute température à partir d'un mélange de PuO_2 et de SiO_2 n'ont jamais permis d'observer la formation du silicate, que ce soit sous air ou sous atmosphère réductrice [127-129]. L'hypothèse avancée par Keller pour expliquer l'absence de formation de MSiO_4 (pour $M = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ et Am) consiste à dire que leur température de formation théorique serait supérieure à leur température de décomposition [1]. Cette interprétation peut être étayée à partir des données thermodynamiques déterminées pour USiO_4 [130] et calculées pour CeSiO_4 et PuSiO_4 [98, 131-135] qui démontrent que ces silicates sont thermodynamiquement instables par rapport aux mélanges d'oxydes cristallisés respectifs (i.e. MO_2 et SiO_2).

La synthèse par voie hydrothermale constituant la seule méthode ayant permis de fabriquer l'ensemble des silicates d'actinides, celle-ci sera plus amplement décrite dans les chapitres dédiés à l'étude des différents analogues sélectionnés dans le cadre de ce travail.

I.3.2. Synthèse des silicates de type huttonite, $\beta\text{-MSiO}_4$

La formation d'huttonite a été décrite pour la première fois en 1950 par Pabst pour des échantillons naturels de silicate de thorium [3, 5]. Elle correspond à une transition de phase irréversible de la thorite vers une structure, plus dense, à haute température et sous pression [136-138]. La formation d'huttonite synthétique a été obtenue pour la première fois par Karkhanavala en 1956 par traitement thermique à 1500°C à partir d'un mélange compacté de ThO_2 et de SiO_2 [139]. Les études successives menées par Frondel [115], Harris [140], Mumpton [99] et Keller [1] ont permis d'abaisser la température de formation de l'huttonite autour de 1250°C . La température de transition de la thorite en huttonite a été déterminée par Finch par croissance de monocristaux de ThSiO_4 en milieu sel fondu à 1225°C [111]. Cette valeur est proche de celle obtenue par la suite par Seydoux [136], situant la transition à 1210°C .

L'étude réalisée par Frondel a également permis d'observer la formation d'huttonite par voie hydrothermale, par traitement de gels de ThO_2 et de SiO_2 en milieu faiblement basique ou dans l'eau à 700°C (1000 bars). La formation d'huttonite est également décrite comme étant possible dès 300°C (70 bars) par traitement du gel dans l'eau.

En 1963, Keller a observé que la formation de PaSiO_4 de structure huttonite était également possible par traitement thermique à 1250°C d'un mélange constitué de PaO_2 et

de SiO_2 [1]. En revanche, une telle transition n'a pas été observée dans le cas de l'uranium, du neptunium et du plutonium. L'hypothèse défendue par Keller [1] est que la formation de $\beta\text{-MSiO}_4$ à haute température et sous pression atmosphérique dans le cas de ces actinides pourrait intervenir à des températures supérieures à celle associées à la décomposition de telles phases silicatées, conduisant ainsi à la formation d'un mélange de MO_2 et de SiO_2 .

Par ailleurs, le traitement de USiO_4 sous haute pression ($P > 15$ GPa) ne conduit pas à une transition vers une structure de type huttonite mais à une transition de phase réversible vers une structure de type scheelite, de groupe d'espace $I4_1$ [141]. Cette transition de phase a également été observée dans le cas de ZrSiO_4 [142-145] et de HfSiO_4 [146]. Cependant, ces phases ne pouvant pas être observées à pression atmosphérique et à température ambiante, elles ne seront pas discutées, par la suite, dans ce document.

I.4. Autres silicates d'actinides

Outre les silicates d'actinides tétravalents, d'autres phases silicatées impliquant des actinides présents à d'autres degrés d'oxydation sont reportées dans la littérature.

I.4.1. Silicates d'actinides trivalents

La formation de silicates d'actinides trivalents a été reportée, pour la première fois, par De Alleluia et Keller [127, 147]. Parmi ces silicates on peut distinguer :

- les silicates binaires, de formules brutes $\text{An}^{\text{III}}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (avec $\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}$ ou Cm [147]), de structure de type apatitique (groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$), et $\text{G-An}^{\text{III}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (avec $\text{An} = \text{Pu}$ [129] ou Am [147]), de structure pyrochlore (orthorhombique, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$) ;
- les silicates ternaires, de formules brutes $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}^{\text{III}}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{An}^{\text{III}}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (avec $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}$ ou Na ; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ou Ba ; $\text{An}^{\text{III}} = \text{Pu}, \text{Am}$ ou Cm), ou $\text{Sr}_3\text{An}^{\text{III}}_6(\text{SiO}_4)_6$ (avec $\text{An}^{\text{III}} = \text{Pu}$ ou Am), de structure de type apatitique [147].

L'ensemble de ces silicates a été préparé par traitement à haute température (entre 1100°C et 1800°C) et sous atmosphère réductrice dans le cas du plutonium. Les tentatives de synthèse d'analogues impliquant l'uranium ou le neptunium se sont révélées infructueuses [147].

La préparation de silicates d'américium a également été réalisée par précipitation de l'américium en présence de métasilicate de sodium en phase aqueuse à $\text{pH} = 2 - 4$ [148], cependant aucune information n'est disponible au sujet de la cristallinité du silicate obtenu dans de telles conditions.

L'étude des silicates trivalents en solution a également permis d'observer la formation de complexes du type $\text{An}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2+}$ (pour $\text{An} = \text{Am}$ [149, 150] ou Cm [150, 151]) et $\text{Cm}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_2^+$ [150, 152] ainsi que des complexes de polysilicates [150, 153, 154].

I.4.2. Silicates d'actinides pentavalents et hexavalents

La formation de silicates d'actinide (VI) de formule brute $(\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été reportée dans le cas de l'uranium [155-157], du neptunium [158] et du plutonium [158, 159]. Les silicates d'uranium et de neptunium sont reportés comme adoptant une même structure orthorhombique (groupe d'espace Fddd) alors que le silicate de plutonium (VI) adopterait une structure tétragonale (groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{amd}$) [158].

Comme dans le cas des silicates d'actinide trivalents, plusieurs silicates d'actinides (VI) et d'éléments alcalins ou alcalino-terreux sont reportés dans la littérature. Les plus communs sont les silicates d'uranium tels que la weeksite, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et son équivalent à base de sodium, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la boltwoodite, $\text{K}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)$ et son équivalent à base de sodium, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, la sklodowskite, $\text{Mg}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'uranophane, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et la haiweeite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{12})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [159-162]. Des silicates de potassium et d'actinide (VI) de formule $\text{K}[(\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont également reportés dans le cas du neptunium et du plutonium [163]. L'ensemble de ces silicates d'actinides (VI) ont été obtenus par synthèse en conditions hydrothermales.

Par ailleurs, des études menées en phase aqueuse sur le $\text{Np}(\text{V})$ en présence d'ions silicate ont également permis d'observer la formation du complexe $(\text{NpO}_2)\text{OSi}(\text{OH})_3$ [164, 165] tandis que d'autres, réalisées sur $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Np}(\text{VI})$ et $\text{Pu}(\text{VI})$, ont conduit à l'observation des complexes $(\text{AnO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OSi}(\text{OH})_3)^+$ et $(\text{AnO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2)$ [28, 154, 166-169].

I.5. Chimie du silicium en phase aqueuse

I.5.1. Acide silicique et acide polysilicique

La solubilité de la silice en phase aqueuse est relativement complexe et très fortement dépendante du milieu considéré, notamment du pH et de la température en raison de la chimie de l'acide silicique.

Le silicium est impliqué dans plusieurs acides faibles dont l'acide orthosilicique, H_4SiO_4 et l'acide métasilicique, H_2SiO_3 . Ces deux formes acides sont en équilibre dynamique en phase aqueuse (**Tableau I-5**), ce qui peut amener à les désigner sous la forme théorique $\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Néanmoins, dans la plupart des études réalisées sur les espèces silicates en solution, les auteurs ont fait le choix, pour des raisons pratiques, de ne considérer que l'une des formes de l'acide silicique (ce choix dépendant généralement des espèces silicatées formées en solution au cours de ces études). L'acide orthosilicique, qui prédomine pour des solutions diluées et pour des pH compris entre 3 et 9 est l'option la plus souvent privilégiée.

Tableau I-5 Constantes thermodynamiques associées aux espèces silicates en solution.

Réaction	Constante d'équilibre	Référence
$\text{SiO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = 6,43$	[170]
$\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = 6,47$	[170]
$\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = -9,84$	[171]
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = -13,30$	[171]
$\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = -10,00$	[172]
$\text{HSiO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\log(K^\circ) = -11,99$	[172]

Néanmoins ces propriétés ne sont valables que pour de faibles concentrations, au-delà d'une concentration d'environ $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [173], l'acide silicique présente une forte propension à polymériser selon un mécanisme de type SN2. Cette polymérisation est catalysée par H_3O^+ en milieu acide ($\text{pH} < 2$) et par HO^- en milieu plus alcalin ($\text{pH} > 2$) (la valeur $\text{pH} = 2$ correspondant au point isoélectrique relevé pour les colloïdes de SiO_2 , cf. **Tableau I-1**). Dans un premier temps, cette polymérisation a pour conséquence,

d'entraîner la formation d'espèces regroupées sous la désignation d'acides polysiliciques dont la tendance à polymériser est supérieure à celle de l'acide silicique (les protons des espèces polymériques étant plus acides que celles des espèces monomériques). Dans un second temps, la formation de particules colloïdales de SiO_2 intervient. Elle est suivie par des phénomènes d'agglomération et de sédimentation. En milieu acide ($\text{pH} < 2$), la solubilité de SiO_2 diminue avec la concentration en acide [174] (**Figure I-5**).

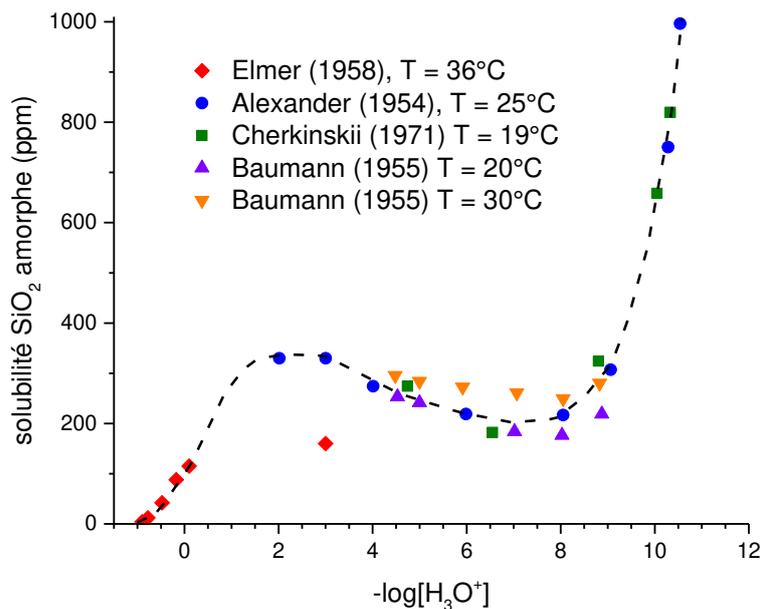


Figure I-5 Solubilité de SiO_2 amorphe en fonction du pH de la solution d'après Elmer *et al.* [174] et Iler (et références incluses dans la publication) [173].

En milieu plus alcalin ($\text{pH} > 2$), il a été montré que la vitesse de polymérisation des silicates augmentait rapidement avec le pH jusqu'à un optimum situé entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 9$ [173, 175-177] (plus faible si l'on considère des interactions entre espèces polymériques que celles entre espèces monomériques [177]).

Pour des valeurs de pH plus élevées, la solubilité apparente de SiO_2 augmente du fait de la stabilité des espèces anioniques en solution (formes déprotonées de l'acide silicique et des acides polysiliciques, cf. **Tableau I-5**). Cette réactivité présente un impact direct sur la solubilité de l'acide silicique, et *a fortiori* de la silice en solution (**Figure I-5**).

Lorsque l'on considère la solubilité apparente d'une phase solide SiO_2 en phase aqueuse, la nature de cette phase SiO_2 , amorphe ou cristalline (quartz, tridymite, cristobalite,

coésite, stishovite, keatite), influence grandement la valeur obtenue : la silice amorphe étant plus soluble que les phases cristallines [173].

La température a également un fort impact sur la solubilité de SiO_2 en phase aqueuse. Les études réalisées en conditions hydrothermales entre 0 et 500°C , sous pression autogène, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un maximum de solubilité entre 200 et 300°C [173] (**Figure I-6**), cette température correspondant à celle pour laquelle SiO_2 commence à cristalliser sous forme de quartz en conditions hydrothermales (la solubilité du quartz étant plus faible que celle de la silice amorphe).

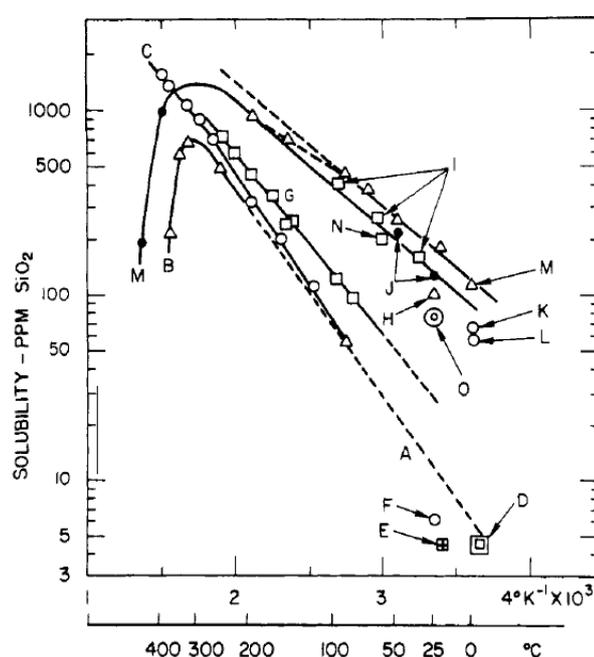


Figure I-6 Solubilité de SiO_2 amorphe en fonction de la température en conditions hydrothermales, sous pression autogène, d'après Iler [173].

I.5.2. Interactions silicates-cations métalliques

En solution, les acides siliciques et polysiliciques sont susceptibles de réagir avec la plupart des ions métalliques de manière plus ou moins marquée. Parmi ces ions, l'aluminium présente une réactivité importante qui modifie très fortement les propriétés du silicium en solution en diminuant la solubilité de la silice dans les milieux riches en aluminium mais aussi en défavorisant la formation d'espèces polysiliciques de hauts degrés de polymérisation par la formation préférentielle des complexes aluminosilicates [173]. Cette interaction joue un rôle important dans l'environnement compte tenu de l'abondance de l'aluminium.

Ces interactions entre les acides siliciques et les ions métalliques correspondent *a priori* à la sorption de cations à la surface de la silice (dont la charge de surface est négative au-delà de $\text{pH} = 2$) et se retrouve pour de nombreux cations (dont Be, Fe, Ga, Gd et Y) qui jouent également cet effet retardateur sur la dissolution de la silice dans une gamme de pH donnée [173]. À cette réactivité de surface, il convient d'ajouter la possibilité, pour de nombreuses espèces métalliques, de former des phases solides ou colloïdales avec les ions silicate (Be_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Cu_2SiO_4 , Co_2SiO_4 , ThSiO_4 , USiO_4 ...) [18, 20-24] ainsi que la formation de complexes métal-silicate en solution que ce soit dans le cas des métaux de transition ($\text{Co}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^+$ [178], $\text{Ni}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^+$ [179]...), des éléments du groupe des lanthanides ($\text{Eu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2+}$ [150, 153, 180], $\text{Eu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_2^+$ [180]...) ou du groupe des actinides ($\text{Am}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2+}$ [149, 150], $\text{Cm}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2+}$, $\text{Th}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [27], $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3^{2-}$ [17, 31], $\text{Np}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [26, 28], $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [26, 29], $\text{NpO}_2(\text{OSi}(\text{OH})_3)$ [164, 169], $\text{UO}_2(\text{OSi}(\text{OH})_3)^+$ [166-168], $\text{PuO}_2(\text{OSi}(\text{OH})_3)^+$ [181]). Cette complexation peut avoir une forte influence sur la solubilité du cation métallique considéré en solution. Dans le cas des actinides tétravalents, cet effet se traduit notamment par une forte augmentation de la solubilité de ThO_2 et de PuO_2 en présence d'ions silicate à $\text{pH} > 11$ [17, 29-31].

D'une manière générale, les complexes métal-silicate présentent une tendance forte à précipiter à des pH légèrement inférieurs à ceux pour lesquels les hydroxydes métalliques précipitent eux même en absence de silicium en solution [182].

I.5.3. Interactions silicates-fluorures

Les ions fluorure présentent un fort impact sur la solubilité de la silice en solution. À pH neutre et à faible concentration, le fluor s'adsorbe à la surface de la silice et en augmente l'hydrophobicité [183]. À plus forte concentration ou en milieu acide, la solubilité de la silice est fortement accrue [184] par la formation d'espèces pour lesquelles les groupements hydroxyde de l'acide silicique sont substitués par des ions fluorure ; l'espèce majoritaire correspondant à cette substitution étant SiF_6^{2-} , ou d'espèces hydroxofluorées, $[\text{SiF}_{6-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ (avec x compris entre 1 et 2) [185].

Ces complexes sont généralement décrits comme cinétiquement inertes du fait de la faible vitesse à laquelle les ions fluorure peuvent être échangés. Néanmoins, leur réactivité n'est pas nulle comme cela a pu être montré lors de la synthèse de Zn_2SiO_4 [186], de ZrSiO_4

et de ThSiO_4 en conditions hydrothermales [115, 187-192]. Cependant, comme cela sera détaillé ultérieurement (**I.6.1.1**), ces conditions de synthèse sont susceptibles de conduire à la substitution de groupements silicate par des ions fluorure au sein de telles espèces.

I.6. Choix d'éléments simulants du plutonium en vue de procéder à la synthèse de PuSiO_4

Les principales difficultés associées aux synthèses impliquant le plutonium résident sur les faibles quantités de matière disponibles limitant les possibilités de réaliser des études multiparamétriques exhaustives, sur l'impact de la radiolyse sur la formation et la stabilité de phases cristallines, ainsi que sur les contraintes de sécurité et de radioprotection liées à l'utilisation d'un tel radioélément. L'ensemble de ces contraintes rend plus délicate la mise en œuvre des synthèses et des analyses nécessaires à la caractérisation des intermédiaires réactionnels et des solides ultimes obtenus. Dans ces conditions, l'étude de systèmes analogues d'un point de vue chimique, pouvant être plus aisément mis en œuvre, a donc constitué un préalable à l'étude des phases plutonifères.

Dans le cas de PuSiO_4 , l'étude des silicates d'éléments tétravalents, isostructuraux, synthétisés par voie hydrothermale, peut constituer une étude représentative du comportement du silicate de plutonium. Le choix des éléments analogues repose également sur le fait que ces éléments présentent une chimie en solution proche de celle du plutonium tétravalent vis-à-vis de la complexation (en particulier vis-à-vis de l'hydrolyse qui constitue une contrainte majeure dans le cas du plutonium) et du redox (le plutonium pouvant être présent en solution aqueuse principalement aux degrés d'oxydation (III), (IV) et (VI)) (**Tableau I-6**). Aucun simulant ne constituant un élément analogue idéal, le choix d'utiliser plusieurs analogues a été retenu afin d'encadrer le comportement du plutonium. Notre choix a porté sur le cérium, l'uranium et le thorium.

Tableau I-6 Principaux degrés d'oxydation, rayons ioniques et constantes thermodynamiques pour le plutonium (IV) et les éléments analogues en solution aqueuse.

Élément	Principaux états redox en solution	Rayon ionique de ${}^{\text{VIII}}\text{M}^{4+}$ (Å) [78]	Constantes thermodynamiques sur l'hydrolyse $\text{M}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ ($\log\beta^\circ_n$) [197-200]				$\Delta_f G^\circ_{298\text{K}}$ (MSiO_4) (kJ/mol) [97, 130-133, 193]	$\Delta_f G^\circ_{298\text{K}}$ (MO_2) (kJ/mol) [193-196]
			$\log\beta^\circ_1$	$\log\beta^\circ_2$	$\log\beta^\circ_3$	$\log\beta^\circ_4$		
Hf	IV	0,83	$13,8 \pm 0,5$	$25,7 \pm 0,3$	$36,2 \pm 0,9$	$45,5 \pm 0,8$	- 1973,4	- $1061,1 \pm 1,3$
Zr	IV	0,84	$14,3 \pm 0,1$	$28,8 \pm 0,1$	$42,7 \pm 0,1$	56,5	- $1919,7 \pm 3,1$	- $1042,9 \pm 1,7$
Pu	III/IV/VI	0,96	$14,6 \pm 0,2$	$28,6 \pm 0,3$	$39,7 \pm 0,4$	$48,1 \pm 0,9$	-1854,4	- $998,1 \pm 1,0$
Ce	III/IV	0,97	14,8	28,0	40,5	51,9	- 1874,6	- $1025,4 \pm 1,9$
Np	IV/V/VI	0,98	$14,5 \pm 0,2$	$28,3 \pm 0,3$	$39,2 \pm 1,0$	$47,7 \pm 1,1$	-	- $1021,73 \pm 2,5$
U	IV/VI	1,00	$13,6 \pm 0,2$	$26,9 \pm 1,0$	$37,3 \pm 1,0$	$46,0 \pm 1,4$	- $1867,6 \pm 3,2$	- $1031,8 \pm 1,0$
Th	IV	1,05	$11,8 \pm 0,2$	$22,0 \pm 0,6$	$31,0 \pm 1,0$	$38,5 \pm 1,0$	- 2044 ± 11	- $1169,0 \pm 3,5$
Si								- $856,3 \pm 1,0$

I.6.1. Cas du zirconium et du hafnium

Le zirconium et le hafnium présentent tous les deux un degré d'oxydation (IV) stable en solution. Ils forment des silicates thermodynamiquement stables par rapport aux mélanges d'oxydes correspondants. Cependant, le rayon ionique des cations Zr^{4+} et Hf^{4+} est bien plus faible que celui de Pu^{4+} [78]. Il en résulte une chimie de coordination *a priori* assez éloignée de celle du plutonium. Pour cette raison, le choix de ces silicates en tant qu'analogues du silicate de plutonium n'a pas été retenu pour la suite de cette étude. Néanmoins, les données disponibles dans la littérature sur la synthèse hydrothermale de $ZrSiO_4$ et $HfSiO_4$ ont été compilées et complétées dans le cadre d'études préliminaires afin de servir de « guide » potentiel pour les autres systèmes.

I.6.1.1. $ZrSiO_4$

Depuis la première synthèse de $ZrSiO_4$ par von Chrustchoff [112] à partir d'un mélange de ZrO_2 et SiO_2 en conditions hydrothermales sous pression autogène, de nombreux travaux ont porté sur la synthèse du zircon [99, 114, 115, 187-192, 201-209]. La voie de synthèse communément retenue pour l'obtention de $ZrSiO_4$ consiste à préparer un gel constitué de ZrO_2 et de SiO_2 puis à le traiter en conditions hydrothermales. Peu d'auteurs apportent cependant des informations sur l'influence de la concentration des différents réactifs et du pH du milieu réactionnel sur l'obtention du zircon (le milieu étant néanmoins considéré comme acide). Des résultats obtenus par Valero [187] concernant la synthèse de $ZrSiO_4$ en conditions hydrothermales à 200°C pendant 6 à 29 jours, à partir d'un milieu contenant les concentrations suivantes : $[Zr] = [Si] = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ont permis de constater que la formation de $ZrSiO_4$ cristallisé intervenait en milieu acide ($\text{pH}_{\text{initial}} = 2$) et en milieu basique ($\text{pH}_{\text{initial}} = 9$) mais qu'une phase amorphe était obtenue pour des valeurs de pH intermédiaires (typiquement vers $\text{pH}_{\text{initial}} = 6,5$). De plus, la synthèse de $ZrSiO_4$ était fortement limitée d'un point de vue cinétique dans de telles conditions.

Dans le cadre de l'étude préliminaire menée ici, nous avons observé que le silicate de zirconium était finalement obtenu sur un large domaine d'acidités (i.e. de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 10$), en conditions hydrothermales à 250°C pendant 1 à 20 jours et avec $[Zr] = [Si] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Contrairement aux expériences réalisées par Valero, la formation de $ZrSiO_4$ a donc été observée pour un pH initial proche de la neutralité. Cependant ces silicates apparaissent moins bien cristallisés que ceux obtenus pour de plus hautes ou plus basses valeurs de pH. En rapprochant ces résultats de ceux obtenus par Valero

[187], il est probable que du zircon nanométrique soit obtenu dans ces conditions, plutôt qu'une phase amorphe.

Les résultats obtenus par Frondel *et al.* ont permis de constater que la vitesse de cristallisation de $ZrSiO_4$ était accélérée en présence d'ions fluorure [115]. Ce résultat a été complété par l'étude de Valero sur la synthèse de $ZrSiO_4$ [187] ce qui a permis d'observer que la synthèse du silicate était favorisée en milieu acide en présence d'ions fluorure en considérant un rapport molaire tel que $0,6 \leq F/Zr \leq 2$ ($[Zr] = [Si] = 0,15$ M). La mise en œuvre de synthèses à plus faibles concentrations en ions fluorure ($F/Zr = 0,1$) n'a pas conduit à des améliorations visibles tandis que des traitements entrepris à des concentrations plus élevées en ions fluorure ($F/Zr > 4$) n'ont pas conduit à la formation de la phase silicatée, le zirconium demeurant en solution. L'hypothèse retenue pour expliquer la formation du zircon dans de telles conditions expérimentales est que l'ajout d'ions fluorure permettrait de mobiliser plus facilement le silicium et le zirconium dans les conditions de synthèse. En revanche, dans le cas de trop fortes concentrations en ions fluorure, la stabilisation en solution d'espèces du type ZrF_6^{2-} ou SiF_6^{2-} constituerait une limite à sa formation.

Cependant, l'un des défauts majeurs liés aux synthèses en présence d'ions fluorure est de causer des défauts cristallins dans la maille de type zircon en raison de la substitution de groupements SiO_4^{4-} par des ions fluorure ou hydroxyde [115, 187].

1.6.1.2. HfSiO₄

La synthèse hydrothermale du silicate d'hafnium a été beaucoup moins étudiée que celle du zircon. Les seules synthèses hydrothermales ont été reportées par Caruba *et al.* à 800°C [114] et par McNeil *et al.* à 850°C [81].

L'étude préliminaire menée dans le cadre de ce travail nous a permis de constater que la synthèse hydrothermale du hafnon était possible pour les conditions suivantes : $[Hf] = [Si] = 0,2$ mol·L⁻¹, durées allant de 1 à 7 jours, à des températures entre 150°C et 250°C, sur une gamme d'acidités comprise entre $[H^+] = 1,5$ mol·L⁻¹ et pH = 1,5 (pour des traitements réalisés à 150, 200 et 250°C). La formation d'oxyde a été observée pour des traitements réalisés à plus haut pH (pH > 2). Cette différence entre les gammes de pH favorables à la formation du hafnon et du zircon peut s'expliquer par les constantes d'hydrolyse des deux cations. L'hydrolyse du hafnium favorisée à pH plus faible que celle du zirconium deviendrait alors limitante par rapport à la formation du silicate.

I.6.2. Cas du thorium, ThSiO_4

Bien que présentant un rayon ionique plus grand, le thorium possède une chimie de coordination relativement proche de celle du plutonium (IV). En particulier ces deux cations tétravalents forment le même type de complexes $\text{An}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ en présence d'espèces silicatées [26, 27, 29]. Le fait que cet élément ne présente qu'un seul degré d'oxydation stable en solution aqueuse permet de le considérer comme un analogue permettant d'étudier la chimie du plutonium (IV) en l'absence de tout effet du redox. Néanmoins il convient de préciser que l'hydrolyse du thorium est bien moins pénalisante que celle du plutonium et que le silicate de thorium étant thermodynamiquement stable par rapport à un mélange de ThO_2 et de SiO_2 [98], sa formation est probablement possible dans un domaine de conditions plus large que celui du silicate de plutonium. Les données de la littérature sur la chimie du système Th-silicate et la synthèse hydrothermale du silicate de thorium, ainsi que les résultats obtenus dans le cadre de notre étude, seront abordés plus spécifiquement dans le chapitre II.

I.6.3. Cas de l'uranium, USiO_4

L'uranium (IV) possède un rayon ionique relativement proche de celui du plutonium (IV) et une chimie de coordination très similaire. De plus cet élément possède deux degrés d'oxydation stables, U(IV) et U(VI), qui pourraient servir d'analogues au Pu(IV) et au Pu(VI). Par ailleurs, il a également été montré que le silicate d'uranium était métastable vis-à-vis d'un mélange de UO_2 et de SiO_2 [130] comme cela est également supposé dans le cas du plutonium [98].

Toutefois, il est important de signaler que le potentiel standard du couple redox $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ ($E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+})_{298,15\text{ K}} = 0,2673 \pm 0,0012 \text{ V/ENH}$ [210]) est plus faible que dans le cas du couple du plutonium ($E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+})_{298,15\text{ K}} = 0,983 \pm 0,004 \text{ V/ENH}$ [210]) ce qui conduit à une plus grande propension de l'uranium à s'oxyder comparativement au plutonium. L'une des conséquences de cette différence est qu'alors que les expériences en Pu(IV) sont généralement réalisées en milieu nitrique, les études en U(IV) nécessitent l'ajout d'agents anti-nitreux, tels que l'hydrazine, au sein du milieu réactionnel afin d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV). Toutefois, cette difficulté est généralement contournée dans le cas des études menées sur l'uranium (IV) en se plaçant dans des milieux moins pénalisants vis-à-vis de l'oxydation de l'uranium (IV), en particulier en milieu chlorhydrique (cf. III.1). Les résultats concernant la synthèse hydrothermale du silicate d'uranium seront abordés dans le

chapitre **III**. La synthèse de USiO_4 par voie hydrothermale ayant été relativement bien renseignée dans la littérature, ce chapitre s'attachera principalement à apporter des résultats permettant d'alimenter une comparaison entre les différents systèmes étudiés qui sera développée au sein du chapitre **VI**.

I.6.4. Cas du neptunium, NpSiO_4

Le neptunium (IV) présente un rayon ionique très proche de celui du plutonium (IV) ainsi qu'une chimie de coordination comparable, incluant la formation d'un complexe $\text{An}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ similaire à celui observé pour le plutonium [26, 28, 29]. Néanmoins le neptunium (IV) a une forte tendance à s'oxyder en neptunium (V) ($E^\circ(\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+})_{298,15\text{ K}} = 0,604 \pm 0,007 \text{ V/ENH}$ [210]) ce qui n'est pas, en soit, représentatif du plutonium. En outre, le neptunium (IV) est difficile à stabiliser en milieu nitrique en raison de son oxydation par l'acide nitreux. De plus, les contraintes liées à la manipulation du neptunium sont similaires à celles associées à la manipulation du plutonium. En conséquence, le neptunium a été étudié dans le cadre de ce travail en tant qu'élément d'intérêt plutôt qu'en tant que simulant réel du plutonium (IV). Les données de la littérature ainsi que les résultats obtenus sur le système Np(IV)-silicate seront abordés au chapitre **III**.

I.6.5. Cas du cérium, CeSiO_4

Le cérium (IV) présente un rayon ionique quasi similaire à celui du plutonium (IV) ainsi qu'une chimie de coordination et une tendance à l'hydrolyse très comparables. De plus, cet élément possède, tout comme le plutonium, un couple redox (IV/III). Les calculs *ab initio* réalisés pour les systèmes silicatés prévoient également que, comme dans le cas du silicate de plutonium, le silicate de cérium est thermodynamiquement instable par rapport à un mélange de CeO_2 et de SiO_2 [98].

Le cérium présente néanmoins des limites en terme de représentativité par rapport au plutonium. En effet, Ce(IV) présente une tendance plus forte à la réduction que celle de Pu(IV) , en raison d'un potentiel standard plus élevé ($E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V/ENH}$ [211] contre $E^\circ(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) = 1,047 \pm 0,003 \text{ V/ENH}$ [210]). En outre la chimie du cérium (III) n'est pas toujours considérée comme représentative de celle du plutonium (III). Les résultats obtenus dans le cas de Ce(IV) , plus particulièrement lors de l'étude multiparamétrique menée pour synthétiser la phase CeSiO_4 seront abordés dans le chapitre **IV**.

Bilan et axes de recherche

Le silicate de plutonium (IV), PuSiO_4 , ayant une structure de type zircon, isostructurale avec celle des autres silicates d'éléments tétravalents MSiO_4 (avec $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$ et Am), la possibilité de réaliser des solutions solides entre le silicate de plutonium et les autres phases silicatées ont permis d'envisager l'utilisation des zircons comme matrices de stockage. Parallèlement, l'existence de silicates d'actinides naturels (ThSiO_4 et USiO_4) et l'observation de l'impact des silicates sur la mobilité des actinides sous forme colloïdale soulèvent des interrogations quant au rôle des silicates sur le comportement du plutonium en conditions de stockage ou en conditions accidentelles.

Bien que la synthèse de PuSiO_4 ait été reportée par voie hydrothermale, très peu de données sont disponibles sur les conditions de formation de cette phase et aucune donnée thermodynamique n'a été déterminée expérimentalement. Il apparaît alors difficile de prédire l'éventuelle formation de phases silicatées pour cet élément ainsi que son devenir dans des conditions environnementales.

Par conséquent, l'objet de cette étude est de déterminer les conditions de formation du silicate de plutonium, en se basant, dans un premier temps, sur la synthèse par voie hydrothermale d'analogues représentatifs du comportement du plutonium (IV). Ainsi, le thorium, l'uranium et le cérium (**Figure I-7**) ont été retenus avant de réaliser une transposition et une optimisation des conditions de synthèse sur le plutonium lui-même. La préparation d'un échantillon monophasé de PuSiO_4 en quantité pondérable est, en effet, un préalable indispensable à la détermination de données thermodynamiques associées.

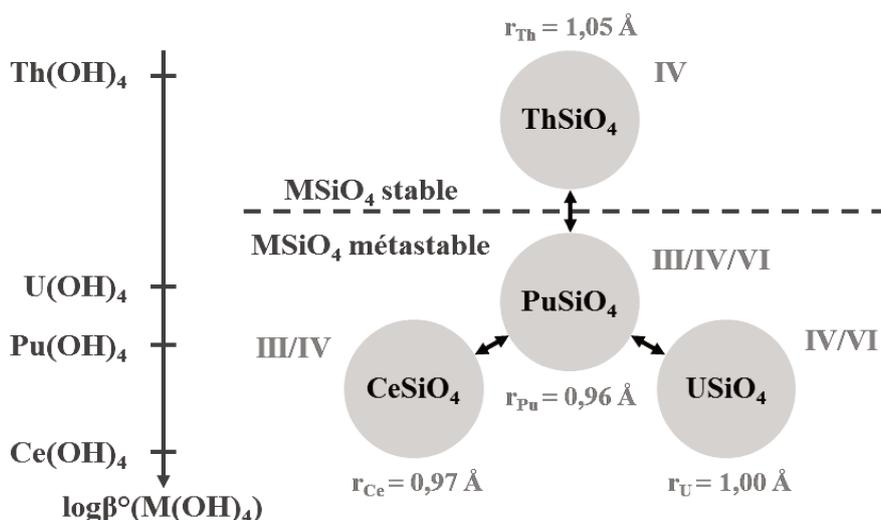


Figure I-7 Systèmes simulants retenus pour entreprendre la synthèse hydrothermale de PuSiO_4 .

Références

1. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO_4 der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41-48.
2. J. A. Speer, *The actinide orthosilicates*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1980. **5**, 113-135.
3. A. Pabst and C. O. Hutton, *Huttonite, a new monoclinic thorium silicate*. American Mineralogist, 1951. **36**, 60-65.
4. J. J. Berzelius, *Untersuchung eines neuen Minerals und einer darin enthaltenen zuvor unbekanntes Erde*. Annalen der Physik und Chemie, 1829. **92**, 385-415.
5. A. Pabst, *Monoclinic thorium silicate*. Nature, 1950. **166**, 157.
6. L. R. Stieff, T. W. Stern and A. M. Sherwood, *Preliminary description of coffinite - a new uranium mineral*. Science, 1955. **121**, 608-609.
7. D. T. Costin, *Solutions solides d'uranothorite : de la préparation à la dissolution*. 2012, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
8. OECD-NEA and IAEA, *Uranium 2011: Resources, Production and Demand*. 2012.
9. C. M. Pointer, J. R. Ashworth and R. A. Ixer, *The zircon-thorite mineral group in metasomatized granite, Ririwai, Nigeria I. Geochemistry and metastable solid solution of thorite and coffinite*. Mineralogy and Petrology, 1988. **38**, 245-262.
10. A. P. Deditius, S. Utsunomiya and R. C. Ewing, *The chemical stability of coffinite, $USiO_4 \cdot nH_2O$; $0 < n < 2$, associated with organic matter: a case study from Grants uranium region, New Mexico, USA*. Chemical Geology, 2008. **251**, 33-49.
11. C. Pomiès, B. Hamelin, J. Lancelot and R. Blomqvist, *$^{207}Pb/^{206}Pb$ and $^{238}U/^{230}Th$ dating of uranium migration in carbonate fractures from the Palmottu uranium ore (southern Finland)*. Applied Geochemistry, 2004. **19**, 273-288.
12. J. Geoffroy, *Etude microscopique des minerais uranifères d'Oklo*. The Oklo Phenomenon - Proceedings of a Symposium, Libreville 23-27 June 1975, 1975, 133-149.
13. J. Janeczek and R. C. Ewing, *Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions*. Journal of Nuclear Materials, 1992. **190**, 157-173.
14. J. Janeczek and R. C. Ewing, *Coffinitization - a mechanism for the alteration of UO_2 under reducing conditions*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1992. **257**, 497-504.
15. C. Frondel, *Hydroxyl substitution in thorite and zircon*. United State Department of the Interior Geological Survey, 1953. **Trace Elements Investigation Report 327**.
16. L. R. Stieff, T. W. Stern and A. M. Sherwood, *Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral*. United State Department of the Interior Geological Survey report, 1955.
17. V. Peretroukhine, C. Riglet-Martial, H. Capdevila, V. Calmon, P. Bienvenu and I. Laszak, *Effect of soluble silicates on the solubility of thorium(IV) hydrous oxide*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2002. **Supplement**, 516-519.
18. C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A. C. Scheinost and H. Zänker, *Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013. **103**, 197-212.
19. C. Riglet-Martial, I. Laszak, L. Bion and P. Vitorge, *Competition carbonate-silicate sur la complexation des actinides en milieu argileux riche en silice*. CEA, 2000. **Note Technique**, SAMRA 01-0012
20. H. Zänker and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides : A brief review*. Journal of Contaminant Hydrology, 2014. **157**, 87-105.

21. H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler and A. Ikeda-Ohno, *Oxyhydroxy silicate colloids: a new type of waterborne actinide(IV) colloids*. Chemistry Open, 2016. **5**, 174-182.
22. I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard and H. Zänker, *Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011. **75**, 352-367.
23. I. Ulbricht, *Bildung von Kolloiden des tetravalenten Urans unter Einfluss von Silikat in neutralen und schwachalkalischen wässrigen Systemen*. 2010, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
24. R. Husar, *Investigation into the formation of nanoparticles of tetravalent neptunium in slightly alkaline aqueous solution*. 2015, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
25. R. Husar, S. Weiss, C. Hennig, R. Hübner, A. Ikeda-Ohno and H. Zänker, *Formation of Neptunium(IV) – Silica Colloids at Near-Neutral and Slightly Alkaline pH*. Environmental science & technology, 2015. **49**, 665-671.
26. A. B. Yusov, A. M. Fedosseev and C. H. Delegard, *Hydrolysis of Np(IV) and Pu(IV) and their complexation by aqueous Si(OH)₄*. Radiochimica Acta, 2004. **92**, 869-881.
27. M. P. Jensen, *Competitive complexation studies of europium(III) and uranium(VI) complexation by aqueous orthosilicic acid*. 1994, Ph.D. Thesis. Florida State University: Tallahassee, FL, United States.
28. A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, *Reaction of Np(IV) with orthosilicic acid, Si(OH)₄, in acid solutions*. Radiochemistry, 2004. **46**, 115-120.
29. E. M. Pazukhin, A. S. Krivokhatskii and E. G. Kudryatsev, *Possible formation of Pu(IV) complexes with silicic acid*. Soviet Radiochemistry, 1990. **32**, 26-32.
30. V. P. Shilov and A. M. Fedoseev, *Solubility of Pu(IV) in Weakly Alkaline Solutions (pH 9-14) Containing Silicate Anions*. Radiokhimiya, 2003. **45**, 491-494.
31. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
32. A. I. Abdel-fattah, D. Zhou, H. Boukhalfa, S. Tarimala, S. D. Ware and A. A. Keller, *Dispersion Stability and Electrokinetic Properties of Intrinsic Plutonium Colloids: Implications for Subsurface Transport*. Environmental science & technology, 2013. **47**, 5626-5634.
33. R. J. Silva and H. Nitsche, *Actinide environmental chemistry*. Radiochimica Acta, 1995. **70-71**, 377-396.
34. A. Jada, A. Ait Chaou, Y. Bertrand and O. Moreau, *Adsorption and surface properties of silica with transformer insulating oils*. Fuel, 2002. **81**, 1227-1232.
35. E. B. Anderson, B. E. Burakov and E. M. Pazukhin, *High-Uranium Zircon from "Chernobyl Lavas"*. Radiochimica Acta, 1993. **60**, 149-151.
36. B. E. Burakov, *A study of high-uranium technogenous zircon (Zr,U)SiO₄ from Chernobyl lavas in connection with the problem of creating a crystalline matrix for high-level active waste disposal*. Proceedings of International Conference SAFE WASTE-93, 1993. **2**, 19-28.
37. B. E. Burakov, E. B. Anderson, B. Y. Galkin, E. M. Pazukhin and S. I. Shabalev, *Study of Chernobyl "hot" particles and fuel containing masses: implications for reconstructing the initial phase of the accident*. Radiochimica Acta, 1994. **65**, 199-202.
38. B. E. Burakov, E. E. Strykanova and E. B. Anderson, *Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl "lava"*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1997. **465**, 1309-1311.

39. B. E. Burakov, E. B. Anderson, S. I. Shabalev, E. E. Strykanova, S. V. Ushakov, M. Trotabas, J. Y. Blanc, P. Winter and J. Duco, *The behavior of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1997. **465**, 1297-1308.
40. T. Geisler, B. E. Burakov, V. Zirlin, L. Nikolaeva and P. Pöml, *A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl "lava"*. European Journal of Mineralogy, 2005. **17**, 883-894.
41. P. Pöml, B. Burakov, T. Geisler, C. T. Walker, M. L. Grange, A. A. Nemchin, J. Berndt, R. O. C. Fonseca, P. D. W. Bottomley and R. Hasnaoui, *Micro-analytical uranium isotope and chemical investigations of zircon crystals from the Chernobyl "lava" and their nuclear fuel inclusions*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **439**, 51-56.
42. I. Vlasova, A. Shiryaev, B. Ogorodnikov, B. Burakov, E. Dolgopolova, R. Senin, A. Averin, Y. Zubavichus and S. Kalmykov, *Radioactivity distribution in fuel-containing materials (Chernobyl "lava") and aerosols from the Chernobyl "Shelter"*. Radiation Measurements, 2015. **83**, 20-25.
43. A. A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B. E. Burakov, B. I. Ogorodnikov, V. O. Yapaskurt, A. A. Averin, A. V. Pakhnevich and Y. V. Zubavichus, *Physico-chemical properties of Chernobyl lava and their destruction products*. Progress in Nuclear Energy, 2016. **92**, 104-118.
44. C. Journeau, *L'étalement du corium : hydrodynamique, rhéologie et solidification d'un bain d'oxydes à haute Température*. 2006, Ph.D. Thesis. Université d'Orléans: Orléans, France.
45. S. Bogatov, A. Borovoi and S. Gavrilov, *Plutonium in damage nuclear fuel at the Chernobyl NPP accident*. Plutonium Futures - The Science, 2000, 251.
46. E. M. Pazukhin, *Interaction of lava-like fuel-containing masses with structural concrete in the active phase of the Chernobyl accident*. Radiochemistry, 2008. **50**, 324-331.
47. W. Lutze and R. C. Ewing, *Radioactive waste forms for the future*. 1988.
48. G. H. W. Bush and M. Gorbachev, *Treaty between the United States of America and the Union of Soviet Socialist Republics on the reduction and limitation of strategic offensive arms (START I)*. July 31, 1991: Moscow, Russia.
49. G. H. W. Bush and B. Yeltsin, *Treaty between the United States of America and the Russian Federation on further reduction and limitation of strategic offensive arms (START II)*. January 3, 1993: Moscow, Russia.
50. W. Lutze, R. C. Ewing, K. B. Helean and W. L. Gong, *Zircon: a host phase for the disposal of weapons plutonium*. University of New Mexico report, 1999.
51. R. C. Ewing, *The design and evaluation of nuclear-waste forms: clues from mineralogy*. The Canadian Mineralogist, 2001. **39**, 697-715.
52. B. E. Burakov and E. B. Anderson, *Development of crystalline ceramic for immobilization of TRU wastes in V. G. Khlopin Radium Institute*. Proceedings of International Conference NUCEF'98, 1990, 295-306.
53. W. J. Weber, *Self-radiation damage and recovery in Pu-doped zircon*. Radiation effects and Defects in Solids, 1991. **115**, 341-349.
54. W. J. Weber, *Radiation-induced amorphization in complex silicates*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1992. **65**, 88-92.
55. W. J. Weber, *Alpha-decay-induced amorphization in complex silicate structures*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**, 1729-1738.
56. B. E. Burakov, E. B. Anderson, B. Y. Galkin, V. A. Starchenko and V. G. Vasiliev, *The crystalline host-phase for immobilization of weapons plutonium and waste actinides*. Disposal of weapons plutonium, 1996, 85-89.

57. B. E. Burakov, E. B. Anderson, V. S. Rovsha, S. V. Ushakov, R. C. Ewing, W. Lutze and W. J. Weber, *Synthesis of zircon for immobilization of actinides*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1996. **412**, 33-39.
58. W. J. Weber, R. C. Ewing and A. Meldrum, *The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides*. Journal of Nuclear Materials, 1997. **250**, 147-155.
59. E. B. Anderson, B. E. Burakov and L. J. Jardine, *Synthesis of Pu-Doped Ceramic*. Lawrence Livermore National Laboratory, 1998.
60. J. A. Fortner, Y. Badyal, D. C. L. Price, J. M. Hanchar and W. J. Weber, *Structural analysis of a completely amorphous ^{239}Pu -doped zircon by neutron diffraction*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1998.
61. W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance and S. J. Zinkle, *Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium*. Journal of Materials Research, 1998. **13**, 1434-1484.
62. B. D. Begg, N. J. Hess, W. J. Weber, S. D. Conradson, M. J. Schweiger and R. C. Ewing, *XAS and XRD study of annealed ^{238}Pu - and ^{239}Pu -substituted zircons ($\text{Zr}_{0.92}\text{Pu}_{0.08}\text{SiO}_4$)*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **278**, 212-224.
63. B. E. Burakov, E. B. Anderson, M. V. Zamoryanskaya, E. V. Nikolaeva, E. E. Strykanova and M. A. Yagovkina, *Investigation of zircon/zirconia ceramics doped with ^{239}Pu and ^{238}Pu* . Global 2001 International Conference on: "back-end of the fuel cycle: from research to solutions", 2001.
64. B. E. Burakov, E. B. Anderson, M. V. Zamoryanskaya, M. A. Yagovkina and E. E. Strykanova, *Synthesis and study of ^{239}Pu -doped ceramics based on zircon (Zr,Pu) SiO_4 , and hafnon (Hf,Pu) SiO_4* . Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2001. **663**, 307-313.
65. B. E. Burakov, J. M. Hanchar, M. V. Zamoryanskaya, V. M. Garbuzov and V. A. Zirlin, *Synthesis and investigation of Pu-doped single crystal zircon, (Zr,Pu) SiO_4* . Radiochimica Acta, 2002. **90**, 95-97.
66. R. C. Ewing, A. Meldrum, L. M. Wang, W. J. Weber and L. R. Corrales, *Radiation effects in zircon*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 388-425.
67. J. M. Hanchar, B. E. Burakov, E. B. Anderson and M. V. Zamoryanskaya, *Investigation of single crystal zircon (Zr,Pu) SiO_4 doped with ^{238}Pu* . Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2003. **757**, 215-226.
68. J. M. Hanchar, B. E. Burakov, M. V. Zamoryanskaya, V. M. Grabuzov, A. A. Kitsay and V. A. Zirlin, *Investigation of Pu incorporation into zircon single crystal*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2004. **824**, 225-230.
69. T. Geisler, B. Burakov, M. Yagovkina, V. Garbuzov, M. Zamoryanskaya, V. Zirlin and L. Nikolaeva, *Structural recovery of self-irradiated natural and ^{238}Pu -doped zircon in an acidic solution at 175°C*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **336**, 22-30.
70. M. Zhang, E. K. H. Salje, I. Farnan, A. Graeme-Barber, P. Daniel, R. C. Ewing, A. M. Clark and H. Leroux, *Metamictization of zircon : Raman spectroscopic study*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**, 1915-1925.
71. R. C. Ewing, R. F. Haaker and W. Lutze, *Leachability of zircon as a function of alpha dose*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1982. **11**, 389-396.
72. W. J. Weber, R. C. Ewing and W. Lutze, *Performance assessment of zircon as a waste form for excess weapons plutonium under deep borehole burial conditions*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1996. **412**, 25-32.

73. M. Burghartz, H. Matzke, C. Léger, G. Vambenepe and M. Rome, *Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **273**, 544-548.
74. H. Kleykamp, *Selection of materials as diluents for burning of plutonium fuels in nuclear reactors*. Journal of Nuclear Materials, 1999. **275**, 1-11.
75. J. M. S. Skakle, C. L. Dickson and F. P. Glasser, *The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂*. Powder diffraction, 2000. **15**, 234-238.
76. H. Nyman, B. G. Hyde and S. Anderson, *Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisphenoids*. Acta Crystallographica, 1984. **B40**, 441-447.
77. S. Rios, T. Malcherek, E. K. H. Salje and C. Domeneghetti, *Localized defects in radiation-damaged zircon*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 2000. **56**, 947-952.
78. R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A., 1976. **32**, 751-767.
79. J. A. Speer and B. J. Cooper, *Crystal structure of synthetic hafnon, HfSiO₄, comparison with zircon and the actinide orthosilicates*. American Mineralogist, 1982. **67**, 804-808.
80. J. Fuhrmann and J. Pickardt, *Bildung von HfSiO₄-einkristallen durch chemische Transportreaktion*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1986. **532**, 171-174.
81. A. G. McNeil, R. L. Linnen and R. L. Flemming, *Hydrothermal synthesis of columbite-(Mn), Tantalite-(Mn), hafnon and zircon at 800-850°C and 200 MPa*. The Canadian Mineralogist, 2015. **53**, 1073-1081.
82. K. Robinson, G. V. Gibbs and P. H. Ribbe, *The structure of zircon: a comparison with garnet*. The American Mineralogist, 1971. **56**, 782-790.
83. L. H. Fuchs and E. Gebert, *X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 243-248.
84. V. Pointeau, A. P. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Synthesis and characterization of coffinite*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **393**, 449-458.
85. S. Labs, *Secondary uranium phases of spent nuclear fuel - coffinite, USiO₄, and studtite, UO₄·4H₂O - Synthesis, characterization, and investigations regarding phase stability*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2015. **267**.
86. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, USiO₄, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687-6696.
87. M. Taylor and R. C. Ewing, *The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite*. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **34**, 1074-1079.
88. P. W. O. Hoskin and U. Schaltegger, *The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003. **53**, 27-62.
89. J. R. Ballard, J. M. Palin and I. H. Campbell, *Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyrycopper deposits of northern Chile*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2002. **144**, 347-364.
90. P. Uher and P. Cerny, *Zircon in hercynian granitic pegmatites of the Western Carpathians, Slovakia*. Geologica Carpathica, 1998. **49**, 261-270.
91. L.H. Ahrens, R.D. Cherry and A.J. Erlank, *Observations on the Th-U relationship in zircons from granitic rocks and from kimberlites*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1967. **31**, 2379-2387.

92. H. Gorz, *Microprobe studies of inclusions and compilation of minor and trace elements in zircons from the literature*. *Chemie der Erde*, 1974. **33**, 326-357.
93. S. S. Ramakrishnan, K. V. G. K. Gokhale and E. C. Subbarao, *Solid solubility in the system zircon-hafnon*. *Materials Research Bulletin*, 1969. **4**, 323-327.
94. P. W. O. Hoskin and K. A. Rodgers, *Raman spectral shift in the isomorphous series $(Zr_{1-x}Hf_x)SiO_4$* . *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1996. **33**, 1111-1121.
95. A. Cota, B. P. Burton, P. Chain, E. Pavon and M. D. Alba, *Solution properties of the system $ZrSiO_4$ - $HfSiO_4$: a computational and experimental study*. *The Journal of physical chemistry C*, 2013. **117**, 10013-10019.
96. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of $Th_{1-x}U_xSiO_4$ solid solutions*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118, 2014. **118**, 302-307.
97. S. Szenknect, D. T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge and N. Dacheux, *From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of $USiO_4$* . *Inorganic Chemistry*, 2013. **52**, 6957-6968.
98. E. D. A. Ferriss, R. C. Ewing and U. Becker, *Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions*. *American Mineralogist*, 2010. **95**, 229-241.
99. F. A. Mumpton and R. Roy, *Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961. **21**, 217-238.
100. S. V. Ushakov, W. L. Gong, M. M. Yagovkina, K. B. Helean, W. Lutze and R. C. Ewing, *Solid solutions of Ce, U, and Th in zircon*. *Ceramic Transactions*, 1999. **93**, 357-363.
101. M. Hirano, H. Morikawa and M. Inagaki, *Direct synthesis of new zircon-type $ZrGeO_4$ and $Zr(Ge,Si)O_4$ solid solutions*. *Journal of American Ceramic Society*, 2002. **85**, 1915-1920.
102. C. Keller, *Über die Festkörperchemie der Actiniden-oxide*. Karlsruhe Kernforschungszentrum report, 1964. **KFK 225**.
103. R. J. Finch and J. M. Hanchar, *Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003. **53**, 1-25.
104. Peiffert C. and Cuney M., *Hydrothermal synthesis of the complete solid solution between monazite ($LaPO_4$) and huttonite ($ThSiO_4$) at 780°C and 200 MPa*. *Journal of Conference Abstracts "Stabilisation des déchets et environnement: vers la définition d'objectifs de stabilisation des déchets industriels par la prise en compte de l'impact potentiel sur la santé et l'environnement"*, 1999. **4**, 522.
105. H. Förster and D. E. Harlov, *Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy*. *Mineralogical Magazine*, 1999. **63**, 587-594.
106. G. J. McCarthy, W. B. White and D. E. Pfoertsch, *Synthesis of nuclear waste monazites, ideal actinide hosts for geologic disposal*. *Materials Research Bulletin*, 1978. **13**, 1239-1245.
107. M. H. Sainte Claire Deville and H. Caron, *Nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques*. *Annales de chimie et de physique*, 1865. **2**, 104-108.
108. C. E. Curtis, L. M. Doney and J. R. Johnson, *Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954. **37**, 458-465.
109. L. Troost and L. Ouvrard, *Sur les silicates de thorine*. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1887. **105**, 255-258.

110. P. Hautefeuille and A. Perrey, *Sur la synthese du zircon*. Comptes rendu de l'Académie des Sciences, 1888. **107**, 1000-1001.
111. C. B. Finch, L. A. Harris and G. W. Clark, *The thorite → huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals*. The American Mineralogist, 1964. **49**, 782-785.
112. K. von Chrustschoff, *On the artificial production of zircon in the wet way*. Jahrbuch für Mineralogie, 1892. **2**.
113. C. L. Dickson and F. P. Glasser, *Cerium(III, IV) in cement Implications for actinide (III, IV) immobilisation*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**, 1619-1623.
114. R. Caruba, A. Baumer and G. Turco, *Nouvelles synthèses hydrothermales du zircon : substitutions isomorphiques; relation morphologie-milieu de croissance*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975. **39**, 11-26.
115. C. Frondel and R. L. Collette, *Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite*. The American Mineralogist, 1957. **42**, 759-765.
116. H. R. Hoekstra and L. H. Fuchs, *Synthesis of coffinite - USiO₄*. Science, 1956. **123**, 105.
117. G. Vilmin, S. Komarneni and R. Roy, *Lowering crystallization temperature of zircon by nanoheterogeneous sol-gel processing*. Journal of Materials Chemistry, 1987. **22**, 3556-3560.
118. A. Kaiser, M. Lobert and R. Telle, *Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**, 2199-2211.
119. A. Vasquez, J. D. Rodgers, A. Maciel and E. R. Fraga, *Nuclear quadrupole interaction in hafnon*. Revista Brasileira de Fisica, 1973. **3**, 311-315.
120. A. Meldrum, S. J. Zinkle, L. A. Boatner and R. C. Ewing, *A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite*. Nature, 1998. **395**, 56-58.
121. F. Bertaut and A. Durif, *Etude des germanates de zirconium, cérium et thorium*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 1954. **238**, 2173-2175.
122. A. Meldrum, S. J. Zinkle, L. A. Boatner and R. C. Ewing, *Heavy-ion irradiation effects in the ABO₄ orthosilicates: decomposition, amorphization, and recrystallization*. Physical Review B, 1999. **59**, 3981-3992.
123. L. H. Fuchs, *Formation and properties of synthetic thorite crystals*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 367-368.
124. M. P. Lahalle, J. C. Krupa, R. Guillaumont and C. Rizzoli, *Optical spectroscopy of Np⁴⁺ (5f₃) ion diluted in ThSiO₄ and ThO₂ crystalline hosts*. Journal of the Less-Common Metals, 1986. **122**, 65-73.
125. I. Poirot, W. Kot, G. Shalimoff, N. Edelstein, M. M. Abraham, C. B. Finch and L. A. Boatner, *Optical and EPR investigations of Np⁴⁺ in single crystals of ZrSiO₄*. Physical Review B, 1988. **37**, 3255-3264.
126. I. S. Poirot, W. K. Kot, N. M. Edelstein, M. M. Abraham, C. B. Finch and L. A. Boatner, *Optical study and analysis of Pu⁴⁺ in single crystals of ZrSiO₄*. Physical Review B, 1989. **39**, 6388-6394.
127. I. B. de Alleluia, U. Berndt and C. Keller, *Silicates of tervalent transuranium elements*. Revue de Chimie Minérale, 1983. **20**, 441-448.
128. S. Nakamichi, M. Kato, T. Sunaoshi, T. Uchida, K. Morimoto, M. Kashimura and Y. Kihara, *The phase state at high temperatures in the MOX-SiO₂ system*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **389**, 191-196.
129. T. Uchida, S. Nakamichi, T. Sunaoshi, K. Morimoto, M. Kato and Y. Kihara, *Phase states in the Pu-Si-O ternary system*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2010. **9**.

130. S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H. P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R. C. Ewing and N. Dacheux, *First experimental determination of the solubility constant of coffinite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016. **181**, 36-53.
131. R. L. Putnam, *Formation energetics of ceramic waste materials for the disposal of surplus weapons plutonium*. 1999, Ph.D. Thesis. Princeton University: Princeton, NJ, United States.
132. R. L. Putnam, U. F. Gallegos, B. B. Ebbinghaus, A. Navrotsky, K. B. Helean, S. V. Ushakov, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates and M. A. Williamson, *Formation energetics of ceramic phases related to surplus plutonium disposition*. *Ceramic Transactions*, 2001. **102**.
133. M. A. Williamson, J. C. Huang and R. L. Putnam, *Fundamental thermodynamics of actinide-bearing mineral waste forms*. U.S. Department of Energy, 2000. LA-UR-01-0387
134. H. Xu and Y. Wang, *Use of linear free energy relationship to predict Gibbs free energies of formation of pyrochlore phases (CaMTi₂O₇)*. *Journal of Nuclear Materials*, 1999. **275**, 216-220.
135. H. Xu and Y. Wang, *Prediction of Thermodynamic property of Pu-zircon and Pu-pyrochlore*. *Plutonium Futures - The Science*, 2000, 363.
136. A. M. Seydoux and J. M. Montel, *Experimental determination of the Thorite-Huttonite phase transition*. EUG IX, Terra Nova 9 Abstract, Supplement, 1997. **1**, 421.
137. L. Mazeina, S. V. Ushakov, A. Navrotsky and L. A. Boatner, *Formation enthalpy of ThSiO₄ and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005. **69**, 4675-4683.
138. D. E. Harlov, R. Wirth and C. J. Hetherington, *The relative stability of monazite and huttonite at 300-900°C and 200-1000 MPa: metasomatism and the propagation of metastable mineral phases*. *American Mineralogist*, 2007. **92**, 1652-1664.
139. M. D. Karkhanavala, *The syntheses of huttonite and monazite*. *Current Science*, 1956. **25**, 166-167.
140. L. A. Harris, *Preliminary study of the phase equilibria diagram of ThO₂-SiO₂*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959. **42**, 74-77.
141. J. D. Bauer, S. Labs, S. Weiss, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, V. Milman, A. Perlov, H. Curtius, D. Bosbach, H. Zänker and B. Winkler, *High-pressure phase transition of coffinite, USiO₄*. *The Journal of physical chemistry C.*, 2014. **119**, 25141-25149.
142. R. M. Hazen and L. M. Finger, *Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure*. *American Mineralogist*, 1979. **64**, 196-201.
143. K. Kusaba, Y. Syono, M. Kikuchi and K. Fukuoka, *Shock behavior of zircon: phase transition to scheelite structure and decomposition*. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985. **72**, 433-439.
144. E. Knittle and Q. Williams, *High-pressure Raman spectroscopy of ZrSiO₄: observation of the zircon to scheelite transition at 300 K*. *American Mineralogist*, 1993. **78**, 245-252.
145. A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, S. A. T. Redfern and J. M. Pruneda, *Infrared and Raman spectra of ZrSiO₄ experimentally shocked at high pressures*. *Mineralogical Magazine*, 2004. **68**, 801-811.
146. B. Manoun, R. T. Downs and S. K. Saxena, *A high-pressure Raman spectroscopic study of hafnon, HfSiO₄*. *American Mineralogist*, 2006. **91**, 1888-1892.
147. I. B. de Alleluia, *Festkörperchemische Untersuchungen zum System Uranoxid-Dysprosiumoxid un über Silikate der dreiwertigen Transurane (Pu, Am, Cm)*. 1979, Ph.D. Thesis. Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe: Karlsruhe, Germany.

148. C. Cimetière, J. Desroches and C. Routier. *Procédé de fabrication d'une source alpha et source obtenue par l'application dudit procédé*. (CEA) Commissariat à l'Energie Atomique, France, 1971, **69.17456**.
149. W. Wadsak, E. Hrnccek and K. Irlweck, *Formation of americium(III) complexes with aqueous silicic acid*. *Radiochimica Acta*, 2000. **88**, 61-64.
150. P. Thakur, D. K. Singh and G. R. Choppin, *Polymerization study of $o\text{-Si(OH)}_4$ and complexation with Am(III) , Eu(III) and Cm(III)* . *Inorganica Chimica Acta*, 2007. **360**, 3705-3711.
151. E. Steinle, T. Fanghänel and R. Klenze, *Complexing of Cm(III) with monosilicic acid*. FZK report, 1997. **FZKA-6036**, 143-152.
152. P. J. Panak, M. A. Kim, R. Klenze, J. I. Kim and T. Fanghänel, *Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid*. *Radiochimica Acta*, 2005. **93**, 133-139.
153. Z. Wang, A. R. Felmy, Y. X. Xia, O. Qafoku, W. Yantasee and H. Cho, *Complexation of Cm(III)/Eu(III) with silicates in basic solutions*. *Radiochimica Acta*, 2005. **93**, 741-748.
154. G. R. Choppin, P. Pathak and P. Thakur, *Polymerization and complexation behavior of silicic acid: a review*. *Main Group Metal Chemistry*, 2008. **31**, 53-72.
155. W. L. Marshall and J. S. Gill, *A synthetic uranyl silicate hydrate*. *Journal of the American Chemical Society*, 1957. **79**, 1300-1301.
156. H. Moll, W. Matz, G. Schuster, E. Brendler, G. Bernhard and H. Nitsche, *Synthesis and characterization of uranyl orthosilicate $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . *Journal of Nuclear Materials*, 1995. **227**, 40-49.
157. H. Moll, G. Geipel, W. Matz, G. Bernhard and H. Nitsche, *Solubility and speciation of $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous systems*. *Radiochimica Acta*, 1996. **74**, 3-7.
158. A. A. Bessonov, M. S. Grigoriev, A. B. Iousov, N. A. Budantseva and A. M. Fedoseev, *Synthesis and characterization of neptunyl (VI) and plutonyl (VI) orthosilicates*. *Radiochimica Acta*, 2003. **91**, 339-344.
159. M. S. Grigor'ev, A. A. Bessonov, V. I. Makarenkov and A. M. Fedoseev, *Model of the $(\text{PuO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal structure, based on powder X-ray diffraction data*. *Radiochemistry*, 2003. **45**, 257-260.
160. S. N. Nguyen, R. J. Silva, H. C. Weed and J. E. Jr. Andrews, *Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1992. **24**, 359-376.
161. R. L. Frost, J. Čejka, M. L. Weier, W. Martens and J. T. Kloprogge, *A Raman and infrared spectroscopic study of the uranyl silicates - weeksite, soddyite and haiweeite*. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. **64**, 308-315.
162. A. Navrotsky, T. Shvareva and X. Guo, *Thermodynamics of uranium minerals and related materials*. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, 2013. **43**, 147-164.
163. G. B. Andreev, A. M. Fedoseev, V. P. Perminov and N. A. Budantseva, *Synthesis and characteristics of double Np(VI) potassium and Pu(VI) potassium silicates $\text{K}[(\text{NpO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}[(\text{PuO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$* . *Radiochemistry*, 2003. **45**, 488-490.
164. A. B. Yusov, A. M. Fedoseev, O. V. Isakova and C. H. Delegard, *Complexation of Np(V) with silicate ions*. *Radiochemistry*, 2005. **47**, 39-44.
165. P. N. Pathak and G. R. Choppin, *Silicate complexation of NpO_2^+ ion in perchlorate media*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007. **274**, 3-7.

166. M. P. Jensen and G. R. Choppin, *Complexation of uranyl (VI) by aqueous orthosilicic acid*. Radiochimica Acta, 1998. **82**, 83-88.
167. H. Moll, G. Geipel, V. Brendler, G. Bernhard and H. Nitsche, *Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **271-273**, 765-768.
168. E. Hrnccek and K. Irlweck, *Formation of uranium (VI) complexes with monomeric and polymeric species of silicic acid*. Radiochimica Acta, 1999. **87**, 29-35.
169. V. P. Shilov, A. M. Fedoseev, A. B. Yusov and C. H. Delegard, *Behavior of Np(VII, VI, V) in Silicate Solutions*. Radiochemistry, 2004. **46**, 574-577.
170. P. A. Nikolaychuk, *The revised Pourbaix diagram for silicon*. Silicon, 2013. **6**, 109-116.
171. E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé and L. Duro, *Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie*. Applied Geochemistry, 2014 **49**, 225-236.
172. A. Paul, *Chemistry of Glasses*. 1982: Springer Netherlands.
173. R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. 1979: John Wiley & Sons: Hoboken, NJ.
174. T. H. Elmer and M. E. Nordberg, *Solubility of silica in nitric acid solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. **41**, 517-520.
175. R. C. Ray and P. B. Ganguly, *The optimum conditions for the formation of silica gel from alkali silicate solutions Part I*. Journal of Physical Chemistry, 1931. **35**, 352-358.
176. K. Goto, *Effect of pH on polymerization of silicic acid*. Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**, 1007-1008.
177. K. Shimada and T. Tarutani, *The kinetics of the polymerization of silicic acid*. The Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1980. **53**, 3488-3491.
178. P. N. Pathak and G. R. Choppin, *Complexation studies of Co²⁺ ion with orthosilicic acid*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005. **267**, 175-182.
179. P. N. Pathak and G. R. Choppin, *Complexation/speciation studies of Ni²⁺ ion with ortho silicic acid in perchlorate media*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. **267**, 309-314.
180. M. P. Jensen and G. R. Choppin, *Complexation of europium(III) by aqueous orthosilicic acid*. Radiochimica Acta, 1996. **72**, 143-150.
181. A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, *Reaction of Pu(VI) with orthosilicic acid, Si(OH)₄*. Russian Coordination Chemistry, 2003. **29**.
182. L. Chéroux, *Comportement du silicium en milieu nitrique application du retraitement des combustibles siliciures d'uranium*. 2001, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
183. F. Marcuccilli, *Etude expérimentale et théorique de la structure et de la réactivité de suies issues de moteur Diesel*. 1993, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.
184. P. Dixon, *The solubility of silica in alkaline ammonium fluoride*. Journal of the Council for Scientific and Industrial Research, 1946. **19**, 311-316.
185. L. Ciavatta, M. Iuliano and R. Porto, *Fluorosilicate equilibria in acid solution*. Polyhedron, 1988. **7**, 1773-1779.
186. C. Peng and M. Lv, *The breaking effect of F⁻ ions on bridging Si-O bonds under alkaline hydrothermal conditions*. Materials Letters, 2013. **92**, 393-396.
187. R. Valero, *Mécanismes de la synthèse hydrothermale du zircon*. 1997, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.

188. R. Valero, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *Mechanism of hydrothermal synthesis of zircon in a fluoride medium*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**, 119-124.
189. R. Valero, J. L. Paillaud, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *Rietveld refinement of two fluoro-hydroxy-zircons*. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1998. **35**, 735-743.
190. R. Valero, L. Delmotte, J. L. Paillaud, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *A new hydrothermal fluoro-zircon*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**, 117-123.
191. R. Valero, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *Hydrothermal synthesis of porous zircon in basic fluorinated medium*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**, 311-318.
192. R. Valero, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *Influence des ions fluorures et de la silice amorphe sur la solubilité des gels de zircon et caractérisation des fluorocomplexes de zirconium en milieu moyennement acide*. Canadian Journal of Chemistry, 1999. **77**, 2099-2104.
193. R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher pressure*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1995. **2131**.
194. R. J. Lemire, J. Fuger, K. Spahiu, J. C. Sullivan, H. Nitsche, W. J. Ullman, P. Potter, P. Vitorge, M. H. Rand, H. Wanner and J. Rydberg, *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. 2001: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
195. R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. H. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 2003: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
196. M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck and D. Rai, *Chemical thermodynamics of thorium*. 2009: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
197. G. Cerefice, M. Draye, K. Noyes and K. Czerwinski, *Hafnium hydroxide complexation and solubility: the impact of hydrolysis reactions on the disposition of weapons-grade plutonium*. Material Research Society Symposium Proceedings, 1999. **556**, 1025-1034.
198. A. S. Solovkin and A. I. Ivantsov, *Hydrolysis constants of the Zr^{4+} ion in perchlorate media*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1966. **11**, 1013-1016.
199. B. A. Bilal and E. Müller, *Thermodynamic study of Ce^{4+}/Ce^{3+} redox reaction in aqueous solutions at elevated temperatures: I. Reduction potential and hydrolysis equilibria of Ce^{4+} in $HClO_4$ solutions*. Zeitschrift für Naturforschung, 1992. **47**, 974-984.
200. V. Neck and J. I. Kim, *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. **89**, 1-16.
201. H. Kido and S. Komarneni, *Hydrothermal processing of zircon*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 1990, 358-369.
202. A. Mosset, P. Baules, P. Lecante, J. C. Trombe, H. Ahamdane and F. Bensamka, *A new solution route to silicates Part 4. Submicronic zircon powders*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**, 1527-1532.
203. R. Caruba, A. Baumer, M. Ganteaume and P. Iaconi, *An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of the metamict state*. American Mineralogist, 1985. **70**, 1224-1231.
204. R. Dharmarajan, R. F. Belt and R. C. Puttbach, *Hydrothermal and flux growth of zircon crystals*. Journal of Crystal Growth, 1972. **13/14**, 535-539.
205. G. D. Ilyushin, *Phase relations in the Na_2CO_3 - ZrO_2 - SiO_2 - H_2O system at 0.1 and 0.05 GPa and 450°C*. Inorganic Materials, 2002. **38**, 1249-1257.

-
206. G. D. Ilyushin and L. N. Dem'yanets, *KOH-ZrO₂-SiO₂-H₂O hydrothermal system: formation of potassium zirconosilicates and crystallochemical correlations among them*. Growth of crystals, 1996. **20**, 89-99.
 207. G. D. Ilyushin and L. N. Dem'yanets, *Hydrothermal synthesis of K₂ZrSi₆O₁₅, K₂ZrSi₃O₉, K₂ZrSi₂O₇, and ZrSiO₄ in the system KOH-ZrO₂-SiO₂-H₂O*. Inorganic Materials, 2002. **38**, 612-616.
 208. S. Komarneni and R. Roy, *Synthesis of zircon*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 1990, 329-339.
 209. R. Uhrin, R. F. Belt and R. C. Puttbach, *The hydrothermal growth of zircon*. Journal of Crystal Growth, 1974. **21**, 65-68.
 210. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2006.
 211. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005, Boca Raton, FF: CRC press.

Chapitre II :

Synthèse hydrothermale du silicate de thorium, ThSiO_4

Résultats parus dans :

- P. Estevenon, E. Welcomme, S. Szenknect, A. Mesbah, P. Moisy, C. Poinssot et N. Dacheux, *Multiparametric study of the synthesis of ThSiO_4 under hydrothermal conditions*, *Inorganic Chemistry*, 2018. **57**, 9393-9402.
- P. Estevenon, E. Welcomme, S. Szenknect, A. Mesbah, P. Moisy, C. Poinssot et N. Dacheux, *Impact of carbonate ions on the synthesis of ThSiO_4 under hydrothermal conditions*, *Inorganic Chemistry*, 2018. **57**, 12398-12408.

II.1. État de l'art

II.1.1. Synthèse hydrothermale de la thorite

La synthèse de la thorite par voie hydrothermale a été reportée pour la première fois par Frondel et Colette en 1957 [1], le protocole développé consistait alors à former un gel constitué de ThO₂ et de SiO₂ en phase aqueuse puis, à l'issue d'une étape de lavage, à placer ce gel dans l'eau avant de procéder à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 240 et 800°C durant 1 à 7 jours.

En 1958, Fuchs et Gebert [2] ont utilisé le même protocole que celui développé par Fuchs et Hoekstra pour la synthèse de la coffinite [3, 4] en vue de préparer la thorite et les solutions solides d'uranothorite. Ce protocole consistait à former un gel de ThO₂ et de SiO₂ par co-précipitation en milieu faiblement alcalin (pH = 8 – 10,5), puis à ajouter au sein du milieu réactionnel des espèces carbonatées (carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium, Na₂CO₃ ou NaHCO₃) sensées jouer le rôle de tampon de pH, la solution étant ensuite traitée par voie hydrothermale entre 200 et 250°C durant 1 à 5 jours. Par la suite, un protocole proche a été proposé par Keller [5, 6] (pour le thorium mais également pour les autres actinides) avec la formation d'un gel obtenu par co-précipitation ammoniacale à partir de solutions de chlorure de thorium et de métasilicate de sodium, Na₂SiO₃. À l'issue d'une étape de lavage, le gel était placé au contact d'une solution de NaHCO₃ 1 mol·L⁻¹ puis traité en conditions hydrothermales pendant 7 jours à 230°C.

En 1973, Sinha et Prasad [7] ont observé la formation de thorite en chauffant une solution de chlorure de thorium et de silice dans un tube en Pyrex® scellé à 180°C.

Dans le cadre d'études relatives à la formation de solutions solides d'uranothorites, Costin et al [8-13] ont réalisé la synthèse de thorite par voie hydrothermale en amenant le pH d'une solution de chlorure de thorium et de métasilicate de sodium jusqu'à un pH faiblement basique (pH ≈ 9,5) par ajout de soude ; de l'hydrogénocarbonate de sodium étant finalement introduit pour tamponner le milieu avant de procéder à un traitement hydrothermal à 250°C. À partir de cette étude cinétique, les auteurs ont montré qu'un traitement d'une durée de 24 heures était suffisant pour atteindre un taux d'avancement optimal lors de la synthèse de ThSiO₄ [10].

Simultanément, Labs *et al.* [14-16] ont entrepris la synthèse de la thorite par ajout d'une solution de thorium en milieu nitrique à une solution de métasilicate de sodium jusqu'à atteindre un pH voisin de 8, conduisant à la formation d'un gel. Après élimination d'une

partie du surnageant, puis ajout une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, le gel a été placé en conditions hydrothermales, conduisant à la formation de ThSiO₄.

Le protocole optimisé pour la synthèse de la coffinite [17], a également été transposé avec succès dans le cas de la thorite [18, 19]. La synthèse de la coffinite, réalisée sous atmosphère inerte (condition non requise dans le cas du thorium), consiste à préparer un mélange d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique et de métasilicate de sodium (ajouté en excès par rapport à l'uranium). Le pH est ensuite porté à pH = 10 – 12 par ajout de soude puis ramené à 8,7 à l'aide d'hydrogénocarbonate de sodium. Enfin, un traitement hydrothermal à 250°C est réalisé.

Une autre méthode de préparation de la thorite par voie hydrothermale a été proposée par Knyazev *et al.* [20] en réalisant un traitement de 30 heures à 180°C sur une solution de nitrate de thorium et de métasilicate de sodium à pH = 12.

En complément de ces voies de synthèses couramment reportées, des méthodes de synthèse alternatives de la thorite ont également été étudiées par Frondel et Colette [1]. L'une de ces voies consiste à former la thorite cristalline à partir d'échantillons de thorite métamictes en conditions hydrothermales. L'autre voie repose sur le traitement en conditions hydrothermales d'un milieu de synthèse contenant des ions fluorure. Cet ajout d'ions fluorure dans le mélange réactionnel permet d'abaisser la température de formation de la phase silicatée jusqu'à T = 150°C. Néanmoins, la phase thorite obtenue dans ces conditions présente des défauts cristallins attribués à l'insertion de groupements hydroxyde au sein de la structure de ThSiO₄ (se caractérisant par une augmentation du paramètre de maille *a* et une diminution du paramètre *c*). Ces observations sont en accord avec celles réalisées dans le cas de la synthèse de zircon en conditions hydrothermales et en présence d'ions fluorure (cf. **I.6.1.1**), montrant une substitution de groupements SiO₄⁴⁻ par des ions fluorure ou hydroxyde [1, 21].

II.1.2. Synthèse hydrothermale de l'huttonite

La formation d'huttonite par voie hydrothermale a été reportée par Frondel et Colette [1] lors de traitements hydrothermaux réalisés à haute température et pression (700°C, 1000 bars) sur des gels de ThO₂ et de SiO₂ ayant été placés dans l'eau ou en milieu faiblement alcalin. La formation d'huttonite aurait également été observée en conditions hydrothermales à 300°C (77 bars) en plaçant dans l'eau un gel de ThO₂ et de SiO₂.

II.1.3. Données thermodynamiques

La stabilité thermodynamique du silicate de thorium a fait l'objet de discussions au cours des dernières années. S'il est globalement acquis que la thorite constitue la forme stable du silicate de thorium à température ambiante (par rapport à l'huttonite) [22-26], sa stabilité relative par rapport au mélange d'oxydes ThO_{2(cr)} et SiO_{2(cr)} est apparue plus incertaine. Les résultats obtenus par Mazeina *et al.* [22] à partir de mesures calorimétriques à haute température sur un échantillon de thorite synthétisé en milieu sel fondu montrent que la variation d'enthalpie de formation de la thorite est égale à $\Delta_f H^\circ = -2117,5 \pm 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Tableau II-1**). Sur la base de cette valeur, la thorite apparaît métastable par rapport au mélange d'oxydes [22, 23, 26]. Cependant, les résultats obtenus plus récemment par Ferriss *et al.* [24] issus de calculs DFT montrent que la thorite est légèrement plus stable que le mélange d'oxydes à température ambiante. D'autre part, les données thermodynamiques obtenues sur des échantillons de thorite synthétisés par voie hydrothermale [10, 13] corroborent le fait que la thorite constitue une phase stable à température ambiante.

Tableau II-1 Données thermodynamiques de formation des silicates de thorium et des oxydes à partir des éléments pris dans leur état standard.

Phase	$\Delta_f G^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ_{298K,ox}$ (kJ/mol)	Référence
ThSiO ₄ (thorite)	$-2048,8 \pm 4,4$	---	---	-23	[27]
	---	$-2117,5 \pm 4,2$	---	---	[22, 28]
	-2044 ± 54	-2297 ± 45	-845 ± 62	-19	[10]
	-2044 ± 11	-2282 ± 50	-795 ± 110	-19	[13]
ThSiO ₄ (huttonite)	---	$-2110,8 \pm 4,7$	---	---	[22, 28]
ThO ₂ (thorianite)	$-1169,2 \pm 3,5$	$-1226,4 \pm 3,5$	---	---	[29]
	$-1169,0 \pm 3,5$	$-1226,4 \pm 3,5$	---	---	[28]
SiO ₂ (quartz)	$-856,3 \pm 1,0$	$-910,7 \pm 1,0$	---	---	[29]

II.1.4. Complexes de silicates de thorium

La formation d'un complexe entre le thorium et les ions silicate en milieu acide a été étudiée par Jensen [30]. Cet auteur a proposé une formule brute du type Th(OSi(OH)₃)³⁺ et a estimé sa constante de formation à $\log(\beta^{\circ}_1) = 8,7 - 9,2$ (**Réaction II-1**).



La formation d'un ion complexe de formule brute estimée Th(OH)₃(OSi(OH)₃)₃²⁻ a également été mise en évidence par Rai *et al.* [31] à haut pH. La constante d'équilibre de la **Réaction II-2** est estimée à $\log(K^{\circ}) = -18,5 \pm 0,7$.



II.1.5. Espèces colloïdales de silicate de thorium

La formation d'espèces colloïdales stables entre le thorium et les silicates a été reportée pour des solutions à des pH compris entre 6 et 12 [32, 33]. Ces espèces, résultant de l'interaction entre le thorium et les ions silicate, présentent un très fort impact sur la mobilité du thorium (cf. **I.1.2**) ainsi que sur sa solubilité puisque la concentration en thorium à l'équilibre avec de tels colloïdes, est comprise entre 10⁻³ et 10⁻² mol·L⁻¹ selon les conditions [33] (contre 10⁻⁸ mol·L⁻¹ en absence d'ions silicate [34]). Leur formation est obtenue par simple ajustement du pH à partir d'une solution contenant des ions silicate et du thorium.

Par la suite, d'autres études ont été menées sur les colloïdes de thorium-silicate en milieu NaHCO₃ [35-37]. Le protocole développé a consisté à préparer une solution de thorium en milieu carbonate puis à mélanger celle-ci à une solution contenant des ions silicate. La concentration en thorium obtenue en solution en présence de ces espèces colloïdales était également proche de 10⁻³ mol·L⁻¹. La structure des colloïdes ainsi obtenus a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) amenant à leur identification en tant que colloïdes d'oxohydroxosilicate de thorium [35]. À courte distance, l'environnement du thorium au sein de ces colloïdes s'apparente à la thorite ou à l'huttonite.

II.2. Synthèse de ThSiO₄ en absence d'ions carbonate

Afin de mieux comprendre les conditions d'obtention du silicate de thorium en absence d'ions carbonate et en vue de la transposition de ce protocole de synthèse au plutonium, une étude multiparamétrique a été réalisée.

II.2.1. Mode opératoire

Afin de réaliser la synthèse du silicate de thorium, une solution est préparée en dissolvant une quantité connue de métasilicate de sodium, Na₂SiO₃ dans de l'eau puis en la mélangeant à une solution de thorium en milieu acide (HNO₃ ou HCl). Le rapport molaire au sein du mélange Si:Th = 1,03 a été choisi afin de garantir une légère surstœchiométrie en silicium et donc d'assurer sa complexation quantitative du thorium par les ions silicate. La concentration en ions nitrate (ou chlorure) dans le mélange atteint 1,5 mol·L⁻¹. Le pH de cette solution a ensuite été ajusté jusqu'à la valeur désirée par ajout d'une solution de NaOH 8 mol·L⁻¹, puis le mélange est placé au sein d'un réacteur hydrothermal et traité à la température retenue pour une durée de 24 heures. À l'issue du traitement, le contenu du réacteur est récupéré et centrifugé à 14000 rpm pendant 12 minutes. Le précipité alors obtenu est séparé du surnageant, lavé deux fois à l'eau et une fois à l'éthanol puis séché une nuit dans une étuve à 60°C.

Pour mettre en place l'étude multiparamétrique, une condition de synthèse, permettant la formation de ThSiO₄ et estimée comme potentiellement favorable à une transposition directe au plutonium, a été retenue comme référence. Cette condition consiste à réaliser la synthèse de ThSiO₄ en se plaçant à une concentration en thorium de $4,2 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹ (concentration représentative d'une solution de Pu à 10 g·L⁻¹) à un rapport molaire Si:Th = 1,03, à pH = 1,0 au sein du mélange puis à procéder à un traitement hydrothermal à 250°C durant 24 heures. L'étude s'est alors attachée à faire varier de façon indépendante différents paramètres pour en déterminer l'effet spécifique sur la synthèse de ThSiO₄. Ainsi, des synthèses ont été réalisées en faisant varier :

- l'acidité du milieu réactionnel ;
- la concentration en thorium et en silicium au sein du mélange ;
- la température du traitement hydrothermal dont la durée a été fixée à 24 heures ;

- la nature de l'acide utilisé pour la solution mère de thorium (en milieu nitrique ou chlorhydrique), celle de la source de thorium (Th⁴⁺ ou Th(OH)₄) ou de silicium (Na₂SiO₃ ou SiO₂)

Le thorium n'étant pas sujet à des réactions d'oxydo-réduction, l'ensemble des synthèses a été réalisé sous air. La concentration en ions nitrate (ou chlorure dans le cas des synthèses réalisées en milieu chlorhydrique) et la force ionique du milieu n'ont pas été considérées comme des paramètres ajustables dans le cadre de l'étude puisqu'elles ont toutes les deux été fixées à des valeurs représentatives de l'acidité à laquelle sont couramment conservées les solutions mères en Pu(IV). De plus, l'influence de la nature de la base utilisée pour réaliser l'ajustement du pH n'a pas été étudiée, l'utilisation de soude se justifiant par l'utilisation de métasilicate de sodium en réactif silicaté. La durée de traitement hydrothermal a été fixée à 24 heures, valeur suffisante pour conduire à la formation de ThSiO₄ [10].

II.2.2. Étude de la synthèse de ThSiO₄ en fonction du pH

L'effet du pH de la solution avant de procéder au traitement en conditions hydrothermales a été évalué sur une gamme d'acidités initiales comprises entre [H₃O⁺] = 1,5 mol·L⁻¹ et pH = 13, tout en fixant les valeurs de l'ensemble des autres paramètres liés à la synthèse (milieu nitrique, C_{Th} = 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹, Si/Th = 1,03, traitement hydrothermal réalisé durant 24 heures à 250°C). Si aucune évolution significative du pH du milieu réactionnel n'a été observé à l'issue du traitement hydrothermal pour les milieux les plus acides et les plus alcalins, il est important de noter qu'une importante baisse de pH a été systématiquement constatée pour des valeurs de pH initial comprises entre 1 et 9 (en accord avec les concentrations en réactifs mises en jeu).

La caractérisation de ces échantillons par diffraction des rayons X sur poudre (**Figure II-1**) a permis de mettre en évidence la formation de thorite sur une large gamme d'acidité comprise entre [H₃O⁺] = 0,3 mol·L⁻¹ et pH = 9,1 (ce qui correspond à des acidités comprises entre 0,7 mol·L⁻¹ et pH = 2,9 à l'issue du traitement hydrothermal). Par ailleurs, la précipitation quasi-quantitative des ions silicate a été observée sur l'ensemble de cette gamme d'acidité. En effet, les rendements de précipitation déterminés par dosage du silicium résiduel au sein du surnageant par spectroscopie UV-visible (cf. **Annexe A**) ont systématiquement atteint des valeurs supérieures à 95%. À plus forte acidité (i.e. [H₃O⁺] ≥ 1 mol·L⁻¹), seule la précipitation de silice amorphe a été observée à l'issue du traitement hydrothermal en raison

de la faible solubilité de la silice dans ces conditions (cf. **I.5.1**) tandis que le thorium est demeuré en solution. Pour des valeurs de pH plus élevées (i.e. $\text{pH} \geq 9,4$), la formation d'oxyde de thorium (comme seule phase porteuse de thorium) a été constatée tandis que la précipitation partielle du silicium a été observée par analyse du surnageant. Le traitement des données obtenues par DRX par affinement par la méthode de Rietveld nous a permis de constater que la transition entre le domaine de formation du silicate et celui de l'oxyde a lieu sur un intervalle de pH très réduit et compris entre $\text{pH} = 9$ et $\text{pH} = 9,5$ dans les conditions expérimentales choisies (**Figure II-1**). Ces affinements nous ont également permis de déterminer les paramètres de maille obtenus pour le silicate de thorium synthétisé dans nos conditions de référence : $a = 7,1439(1) \text{ \AA}$, $c = 6,3183(1) \text{ \AA}$, $V = 322,46(1) \text{ \AA}^3$ (**Figure II-2**), ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour ThSiO₄ (i.e. $a = 7,1328(2) \text{ \AA}$, $c = 6,3188(2) \text{ \AA}$, $V = 321,48(3) \text{ \AA}^3$) [38]. Aucune évolution significative des paramètres de maille du silicate n'a pu être mise en évidence en fonction du pH initial du milieu réactionnel.

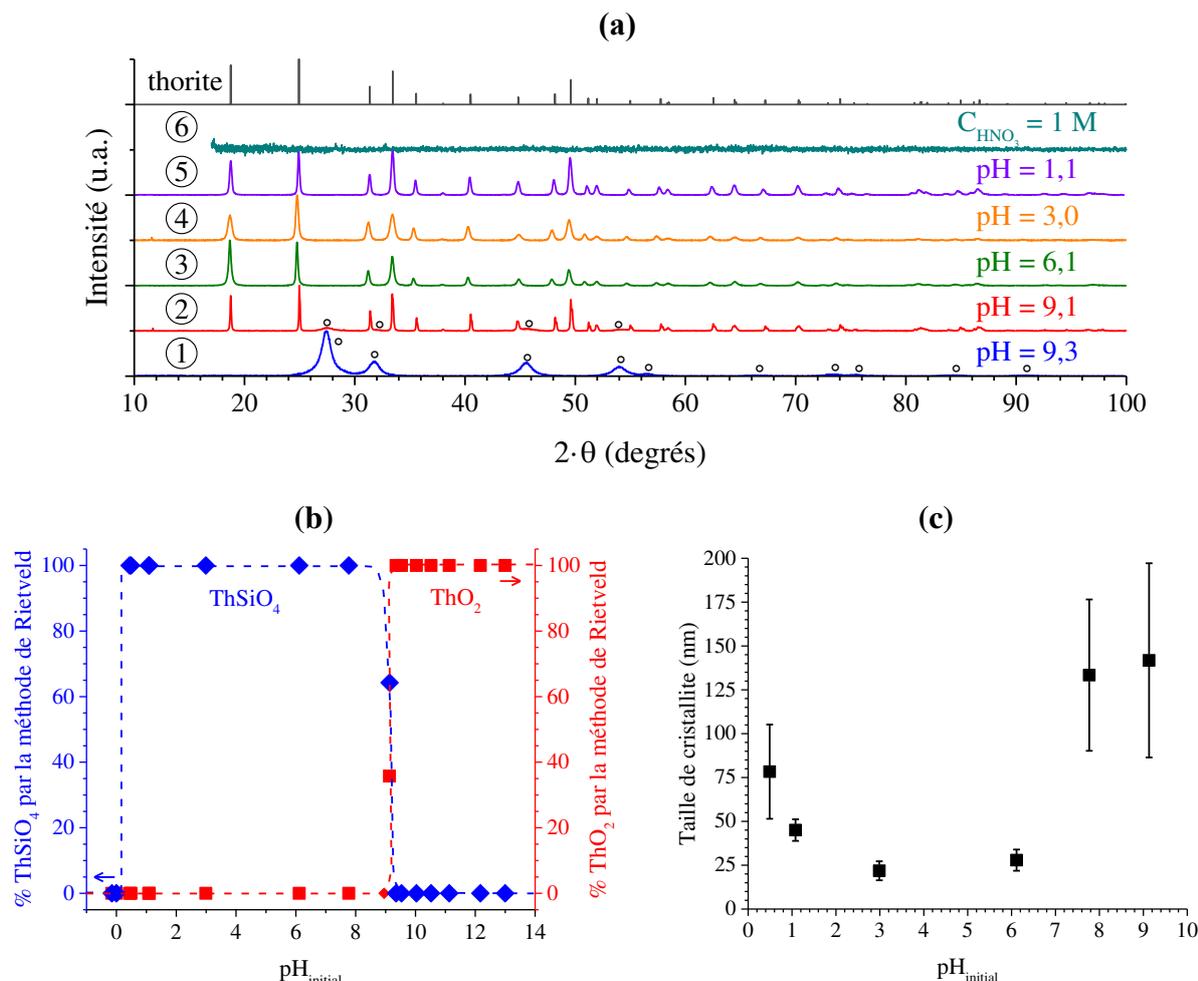


Figure II-1 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées à ThSiO₄ et ThO₂ (b) et taille de cristallites de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement par la méthode de Rietveld pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 9,3$ ①, 9,1 ②, 6,1 ③, 3,0 ④, 1,1 ⑤ ou $\text{C}_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥. Les raies DRX associées à ThO₂ sont pointées par un cercle tandis que celles caractéristiques de la thorite sont extraites de [39].

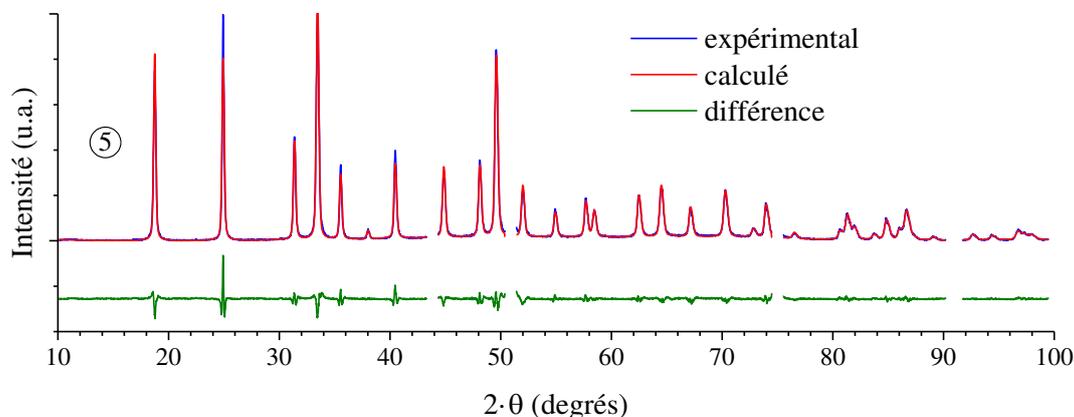


Figure II-2 Affinement par la méthode de Rietveld pour l'échantillon de référence pour la synthèse de ThSiO₄ en absence d'ions carbonate ; groupe d'espace I4₁/amd, $a = 7,1439(1) \text{ \AA}$, $c = 6,3183(1) \text{ \AA}$, $V = 322,46(1) \text{ \AA}^3$.

Tous les échantillons synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Raman et infrarouge (**Figure II-3**). Toutes les bandes caractéristiques de la thorite [8, 40] ont pu être observées dans le cas des échantillons de ThSiO₄ obtenus. En particulier, les bandes associées aux modes de déformation symétrique et asymétrique de SiO₄ ont été observées à 892 cm⁻¹ et 918 cm⁻¹, respectivement en spectroscopie Raman et à 815 cm⁻¹ et 986 cm⁻¹, respectivement, en spectroscopie infrarouge. Les bandes associées aux modes d'élongations symétrique et asymétrique de SiO₄ ont été observées à 439 cm⁻¹ et 596 cm⁻¹, respectivement en spectroscopie Raman et à 444 cm⁻¹ et 581 cm⁻¹, respectivement en spectroscopie infrarouge (**Tableau II-2**). La présence de ThO₂ dans les échantillons peut être aisément détectée par spectroscopie Raman, en raison de la bande de vibration caractéristique de l'oxyde observable à 460 cm⁻¹. De plus, la présence d'une bande localisée à 1047 cm⁻¹ (en spectroscopie Raman) observable sur différents échantillons a été attribuée à la présence de groupements nitrate résiduels présents dans l'échantillon solide. Il est également important de signaler que si les spectres infrarouge obtenus pour les essais réalisés à des acidités supérieures à celles permettant la formation de la thorite correspondent parfaitement au spectre attendu pour SiO₂ amorphe, les spectres obtenus pour les essais réalisés à des pH supérieurs à pH = 9,1 ne correspondent ni à un spectre caractéristique de SiO₂ ni au spectre attendu pour ThO₂ (**Figure II-3**). Cependant, les spectres obtenus dans ces conditions sont similaires à ceux reportés par Rai *et al.* pour la précipitation de mélanges de ThO₂ et de SiO₂ à haut pH [31]. Dans cette étude de tels spectres sont interprétés comme correspondant à de la silice adsorbée à la surface de nanoparticules de ThO₂.

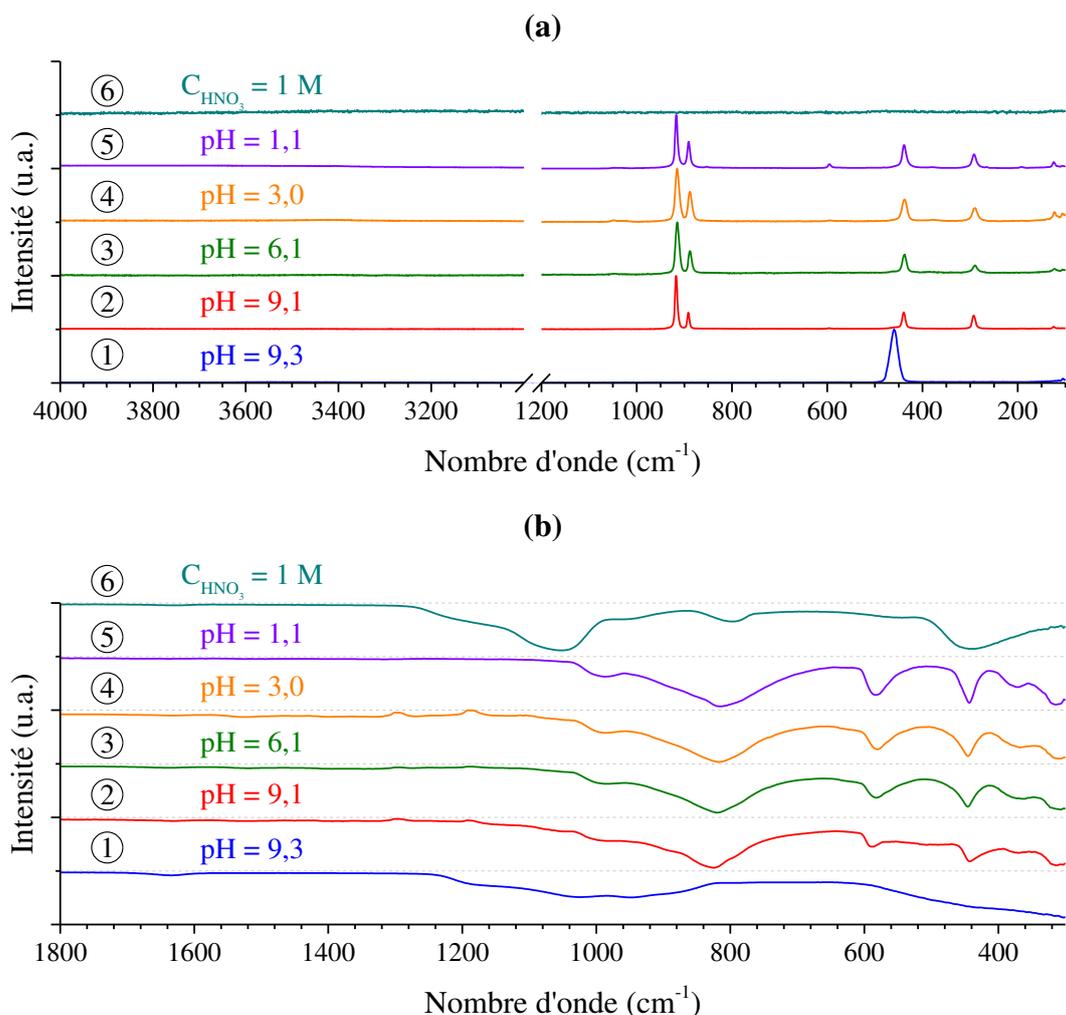


Figure II-3 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 9,3$ ①, 9,1 ②, 6,1 ③, 3,0 ④, 1,1 ⑤ ou $\text{C}_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥.

Tableau II-2 Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour ThSiO₄ (en l'absence d'ions carbonate).

	Spectroscopie Raman				Spectroscopie infrarouge			
	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
[40]	439 cm^{-1}	593 cm^{-1}	894 cm^{-1}	920 cm^{-1}	---	---	---	---
[8, 10]	438 cm^{-1}	592 cm^{-1}	887 cm^{-1}	914 cm^{-1}	445 cm^{-1}	584 cm^{-1}	823 cm^{-1}	986 cm^{-1}
cette étude	439 cm^{-1}	596 cm^{-1}	892 cm^{-1}	918 cm^{-1}	444 cm^{-1}	581 cm^{-1}	815 cm^{-1}	986 cm^{-1}

De plus, une bande large située autour de 3400 cm⁻¹ est observée par spectroscopies Raman et infrarouge. Il peut s'agir d'eau adsorbée sur notre échantillon (présente en surface ou piégée en porosité interne) ou de groupements hydroxyde insérés au sein de la structure de ThSiO₄ comme suggéré par Frondel [1]. Afin de préciser ce résultat, une étude par analyse thermogravimétrique couplée avec de la spectroscopie de masse a été menée (**Figure II-4**). D'après cette étude, une perte de masse de l'ordre de 1,2 mass.% (correspondant à moins de 0,2 molécule d'eau par unité formulaire de ThSiO₄) a été mesurée entre la température ambiante et 1000°C. Cette perte de masse semble intervenir en deux étapes : la première entre 100°C et 400°C (perte de masse de 0,4 mass.%) peut être associée à la perte d'eau libre tandis que la seconde relevée entre 400°C et 900°C (perte de masse de 0,8 mass.%) peut être attribuée à l'élimination de groupements hydroxyde. Par ailleurs, l'élimination des groupements nitrate détectés par spectroscopie intervient entre 200 et 400°C. Sur la base de ces résultats, il est possible de conclure que les échantillons de thorite synthétisés ne contiennent qu'une faible proportion d'eau et de groupements hydroxyde. De plus, sur la base de caractérisations réalisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie, les échantillons de thorite sont stables jusqu'à 1000°C, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats d'ATG.

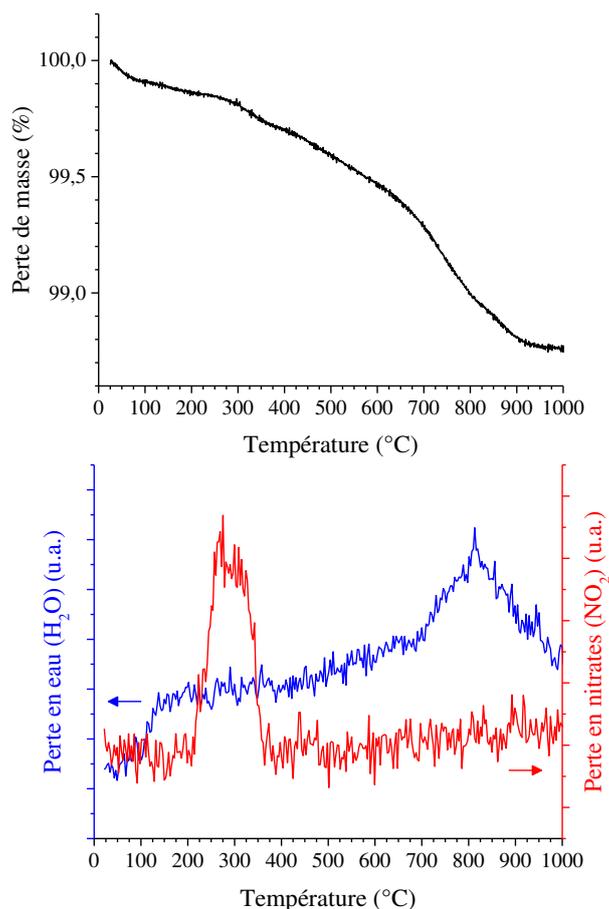


Figure II-4 Analyse thermogravimétrique couplée avec de la spectroscopie de masse obtenue pour l'échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures), en considérant une concentration initiale en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un pH initial égal à 1.

Parallèlement, la morphologie des échantillons de ThSiO₄ a été étudiée par microscopie électronique à balayage en fonction du pH initial du milieu réactionnel (**Figure II-5**). La formation de bipyramides à base carrée, morphologie caractéristique des silicates de la famille du zircon [41], a été observée pour les échantillons obtenus aux valeurs extrêmes de la gamme d'acidité associées à la formation de ThSiO₄ (i.e. entre $C_{\text{HNO}_3} = 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 9,1$). À l'inverse, les échantillons formés aux acidités intermédiaires se présentent sous forme de particules de taille beaucoup plus réduite et de morphologie nettement moins définie. Dans cette gamme d'acidité, la taille des cristallites obtenue par affinement Rietveld est la plus faible (**Figure II-1**). Les caractérisations menées par spectroscopie Raman démontrent également une amélioration de l'état de cristallisation des échantillons de thorite synthétisés aux valeurs extrêmes de la gamme d'acidité par rapport aux échantillons obtenus aux valeurs intermédiaires. La formation de cristallites de plus petite taille pourrait indiquer que pour les valeurs intermédiaires de pH, la nucléation de ThSiO₄ serait favorisée par rapport

aux autres conditions. Cette hypothèse est cohérente avec la valeur reportée pour le point isoélectrique du silicate de thorium : $\text{pH}_{\text{PIE}} = 4,7$ [35] et avec le point de gélification expérimental des solutions de thorium et de silicate situé autour de $\text{pH} = 3,5$ (pH auquel la solution évolue rapidement pour former un gel de silice et d'hydroxyde de thorium). À des acidités proches de cette valeur, la charge de surface de colloïdes de silicate de thorium tendrait vers zéro, défavorisant leur croissance par mûrissement d'Ostwald et favorisant la précipitation de particules de plus petite taille.

Pour finir, la présence de particules nanométriques de ThO₂ a été mise en évidence par MEB pour les échantillons préparés à $\text{pH}_{\text{initial}} \geq 9,1$, comme cela était attendu sur la base des résultats obtenus par DRX. Ces nanoparticules d'oxyde sont probablement formées par vieillissement du tetrahydroxyde de thorium qui précipite dans de telles conditions au sein du mélange initial [31]. La formation de nanoparticules de silice a également été mise en évidence pour les valeurs d'acidités élevées, i.e. $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

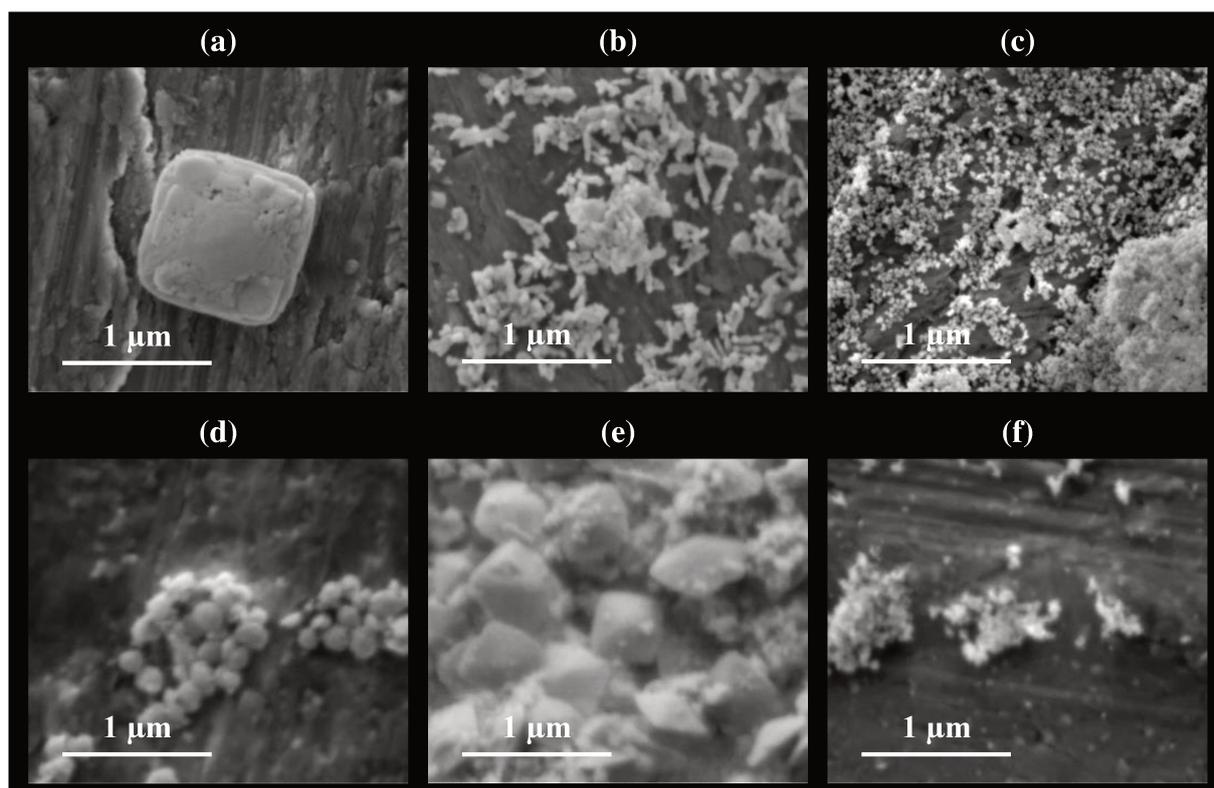


Figure II-5 Observations par MEB réalisées sur les échantillons synthétisés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) en considérant des concentrations initiales en silicium et en thorium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes acidités initiales $C_{\text{HNO}_3} = 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ThSiO₄) (a), $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,1$ (ThSiO₄) (b), 3,0 (ThSiO₄) (c), 6,1 (ThSiO₄) (d), 9,1 (ThSiO₄ + ThO₂) (e) et 9,3 (ThO₂) (f).

La formation du silicate de thorium pourrait alors s'écrire selon la réaction suivante :



(avec $0 \leq n \leq 4$ et $0 \leq m \leq 2$)

Cependant, cette équation ne peut que partiellement expliquer la chute de pH observée lors de la formation du silicate, en particulier dans le cas de synthèses réalisées à hautes valeurs de pH ($\text{pH}_{\text{initial}} = 9,1$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2,9$), pour lesquelles le thorium est, dès le départ, totalement hydrolysé en raison de la rapidité de l'équilibre acido-basique. Dans ces conditions, la formation de ThSiO₄ devrait alors être liée à une augmentation de pH. Une explication à la chute de pH observée pourrait alors résider dans la formation d'espèces ioniques de silicate de thorium encore non identifiées.

II.2.3. Étude de la synthèse de ThSiO₄ en fonction de la température du traitement hydrothermal

Afin d'étudier l'effet de la température du traitement hydrothermal sur la formation de ThSiO₄, une série d'expériences a été réalisée entre 120°C et 250°C en fixant les autres paramètres de synthèse (milieu nitrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 1$, $C_{\text{Th}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Si/Th = 1,03, traitement hydrothermal de 24 heures). D'après ces résultats, l'absence de précipitation significative a été observée entre 120°C et 150°C (le thorium et le silicium demeurant au sein de la solution). Toutefois, à 150°C, des particules ont été observées en très faible quantité au sein du milieu réactionnel ce qui a empêché leur caractérisation par les différentes techniques développées au cours de ce travail. Ainsi, sur la base des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre, la formation de thorite a été observée à des températures supérieures ou égales à 160°C (**Figure II-6**). Entre 160 et 250°C la thorite constitue la seule phase solide. Simultanément, l'analyse de la concentration du silicium en solution montre la précipitation quasi-quantitative de cet élément sur cette plage de températures (**Figure II-7**). En outre, la cristallinité des échantillons est également impactée par la température du traitement hydrothermal puisque qu'une nette amélioration est relevée pour les températures les plus élevées (**Figure II-6**). Ce résultat traduit probablement le fait que la réaction de condensation de la thorite est favorisée à haute température. En revanche, aucune variation significative de la morphologie des grains formés n'a été mise en évidence par MEB.

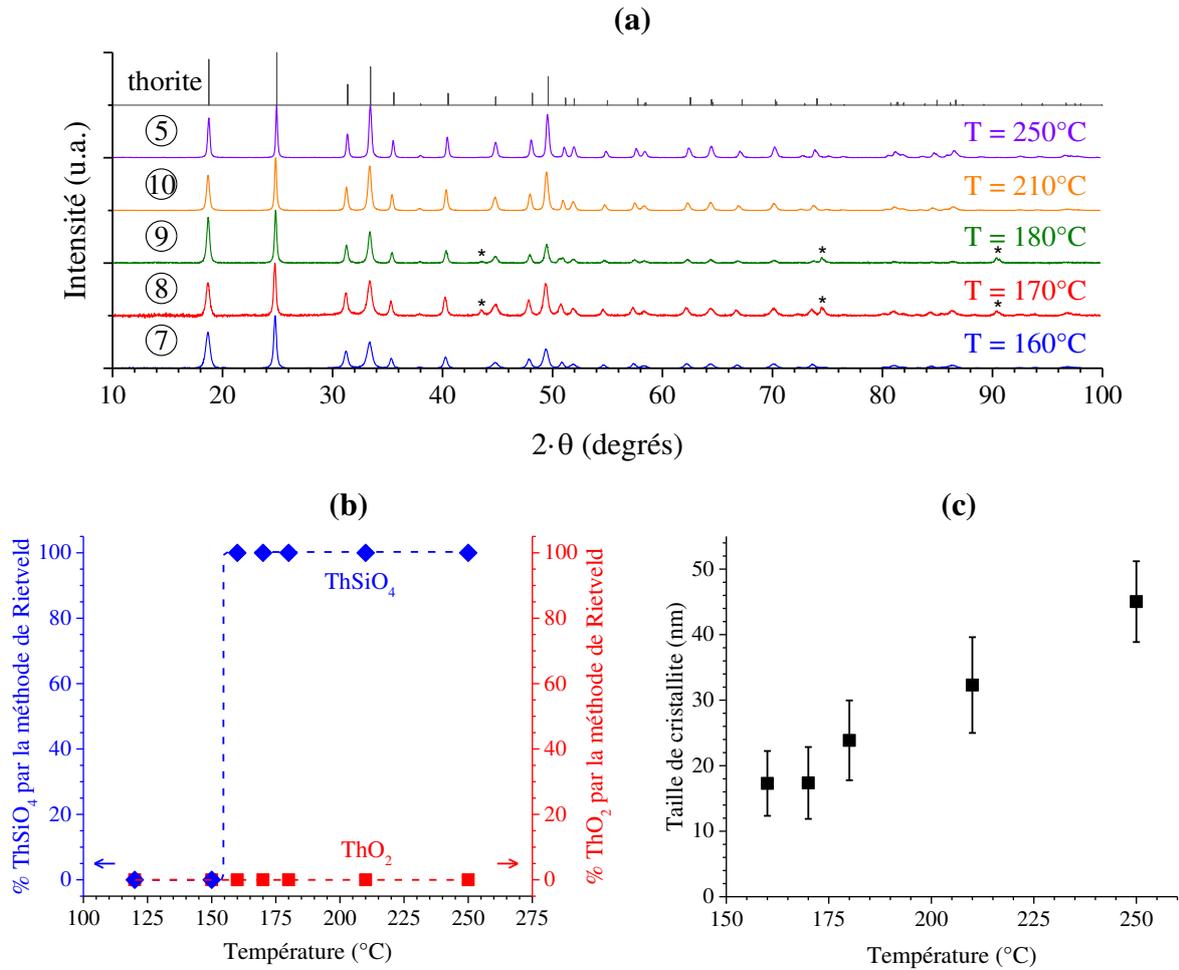


Figure II-6 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques de ThSiO₄ et de ThO₂ (b) et tailles de cristallite de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement par la méthode de Rietveld pour les échantillons synthétisés en considérant des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1, et en effectuant un traitement hydrothermal durant 24 heures à $T = 160^\circ\text{C}$ (⑦), 170°C (⑧), 180°C (⑨), 210°C (⑩) et 250°C (⑤). Les pics de diffraction associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies associées à la thorite ont été extraites de [39].

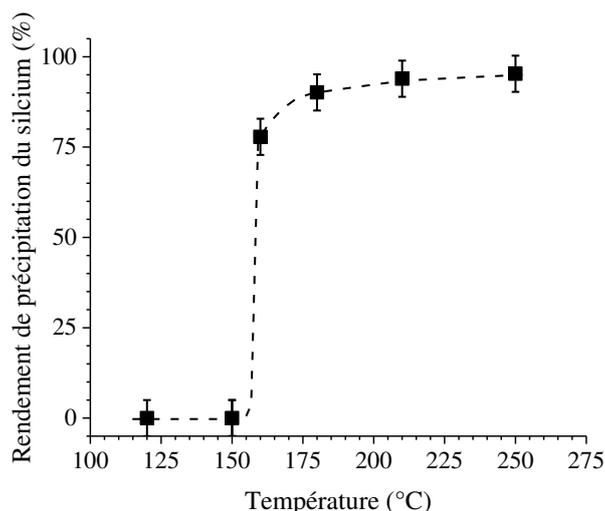


Figure II-7 Rendement de précipitation du silicium en fonction de la température du traitement hydrothermal (durée fixée à 24 heures) obtenus pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1.

Par ailleurs, l'augmentation de la température du traitement hydrothermal peut être corrélée à une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c , conduisant à une diminution du volume de la maille de ThSiO₄ (**Tableau II-3**). Cette variation résulte probablement de l'élimination de défauts cristallins observés pour les échantillons synthétisés aux plus basses températures ainsi que de l'élimination d'eau ou de groupements hydroxyde au sein de la structure de ThSiO₄ [1, 42]. En effet, les analyses thermogravimétriques couplées avec la spectrométrie de masse réalisées sur ces échantillons ont permis d'identifier que la perte de masse associée à la déshydratation était significativement plus importante pour l'échantillon préparé à 160°C (perte de l'ordre de 4,2 mass.% soit 0,7 molécule d'eau par unité formulaire ThSiO₄) que pour l'échantillon préparé à 250°C (perte de l'ordre de 1,2 mass.% soit moins de 0,2 molécule d'eau par unité formulaire). Parallèlement, une augmentation de la température du traitement hydrothermal conduit à des valeurs de paramètres de maille se rapprochant des valeurs reportées dans la littérature, lors de la synthèse d'échantillons de ThSiO₄ obtenus en milieu sel fondu [38] (**Tableau II-3**).

Tableau II-3 Paramètres et volumes de maille obtenus dans le cas des échantillons de ThSiO₄ obtenus à l'issue d'un traitement hydrothermal réalisé à différentes températures durant 24 heures en considérant des concentrations initiales en silicium et en thorium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 1. Pertes de masse associées déterminées par analyse thermogravimétrique.

	Température	Paramètre a	Paramètre c	Volume de la maille V	Perte de masse (ATG)
⑦	160°C	7,1652(4) Å	6,3108(4) Å	324,00(4) Å ³	4,2 mass.%
⑨	180°C	7,1564(4) Å	6,3130(4) Å	323,32(4) Å ³	4,3 mass.%
⑩	210°C	7,1518(2) Å	6,3155(2) Å	323,03(2) Å ³	3,3 mass.%
⑤	250°C	7,1439(1) Å	6,3183(1) Å	322,46(1) Å ³	1,3 mass.%
[25]		7,1328(2) Å	6,3188(2) Å	321,48(3) Å ³	

Les résultats obtenus par spectroscopies Raman et infrarouge confirment ceux obtenus par DRX concernant l'impact de la température du traitement hydrothermal sur la nature de la phase obtenue et l'état de cristallinité de ThSiO₄. En effet, la diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes obtenues sur les spectres Raman est caractéristique d'une amélioration de l'état de cristallinité des échantillons. Simultanément, une diminution progressive et significative de l'intensité des bandes associées à la présence d'eau (situées autour de $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$) ou de groupements hydroxyde est observée lorsque la température augmente (**Figure II-8**) ce qui concorde parfaitement avec les résultats issus des analyses thermogravimétriques. En outre, il est important de signaler que la diminution d'intensité des bandes associées à l'hydratation de l'échantillon s'accompagne de celle de la bande associée à la présence d'ions nitrate adsorbés ou piégés au sein de la structure de la thorite.

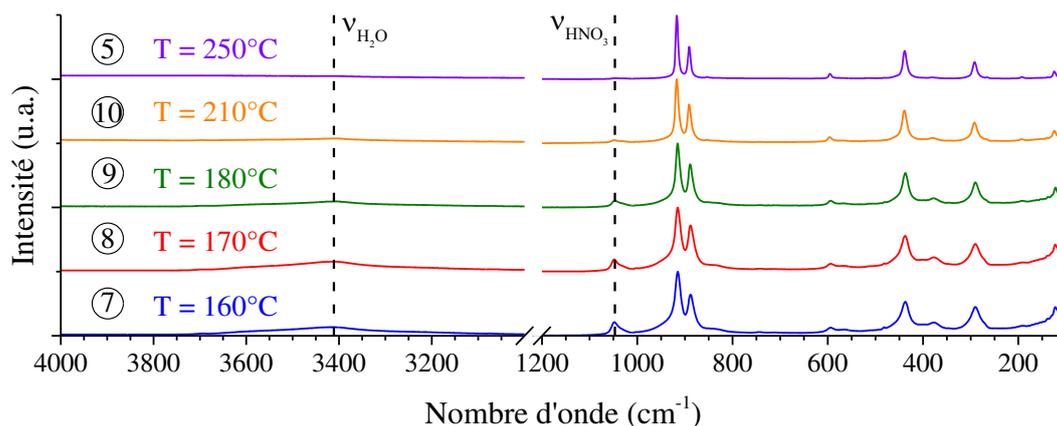


Figure II-8 Spectres Raman enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales en considérant des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à une valeur initiale de pH égale à 1, après 24 heures de traitement à $T = 160^\circ\text{C}$ ⑦, 170°C ⑧, 180°C ⑨, 210°C ⑩ et 250°C ⑤.

II.2.4. Étude de la synthèse de ThSiO₄ en fonction de la concentration en thorium et silicium

Les concentrations en thorium et en silicium sont susceptibles d'influencer de manière significative la vitesse de précipitation de la thorite en conditions hydrothermales. Une série d'expériences a donc été menée en modulant la concentration des réactifs en solution tout en maintenant constants les autres paramètres de synthèse constants (milieu nitrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 1$, $\text{Si}/\text{Th} = 1,03$, traitement hydrothermal à 250°C durant 24 heures). Comme attendu, ces concentrations impactent fortement la formation de ThSiO₄ (**Figure II-9**). En effet, alors que les synthèses réalisées avec $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Th}} = 8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ conduisent à la formation de ThO₂, celle de ThSiO₄ est observée pour $C_{\text{Th}} \geq 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Par ailleurs, il est important de signaler que l'huttonite est observée en tant que phase secondaire pour $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \leq C_{\text{Th}} \leq 8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; la thorite étant obtenue en tant que phase pure pour $C_{\text{Th}} \geq 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

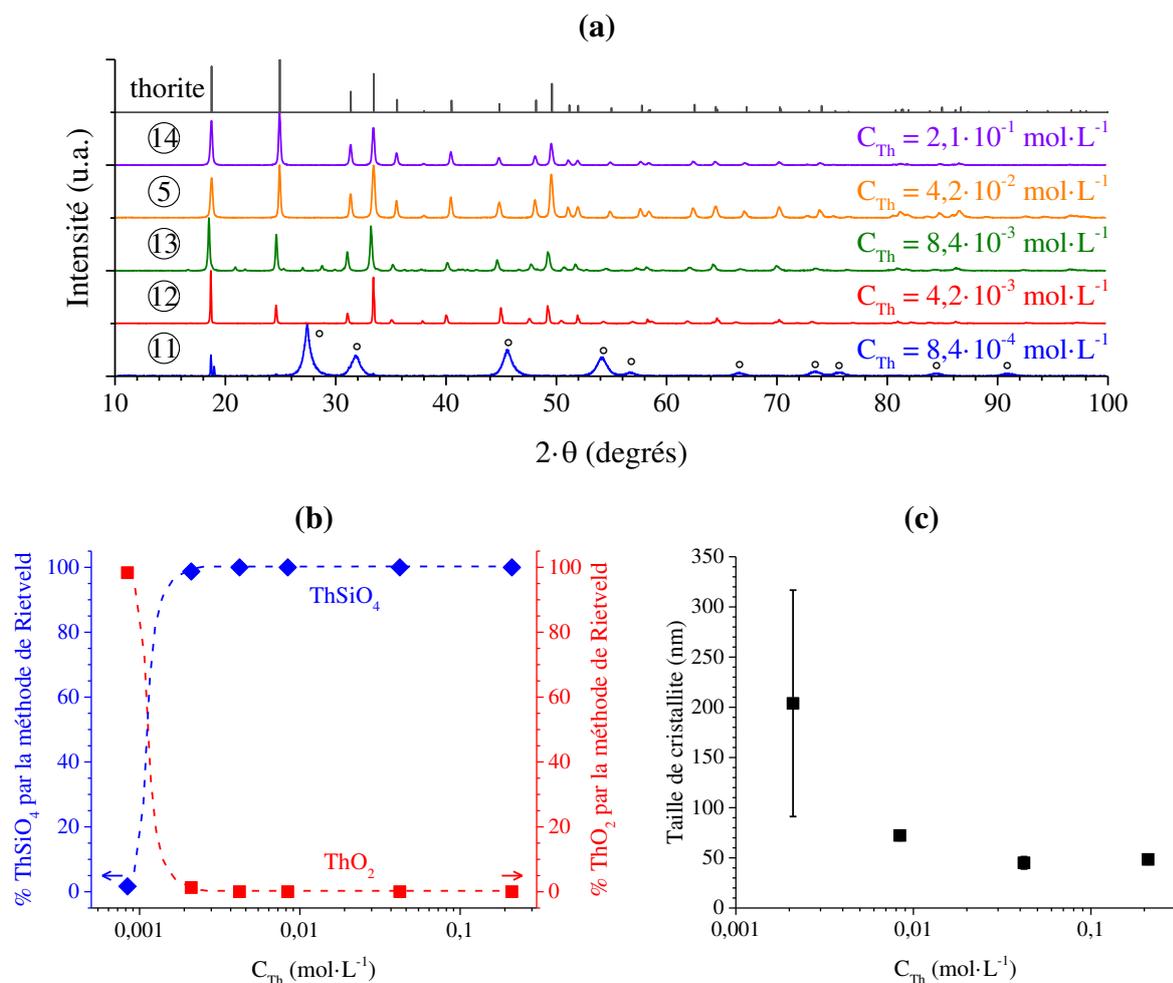


Figure II-9 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques de ThSiO₄ et de ThO₂ (b) et taille de cristallites de la phase thorite (c) déterminées par affinement Rietveld dans le cas des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) en considérant une valeur initiale de pH égale à 1 et des concentrations initiales en thorium et en silicium de $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪, $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑫, $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑬, $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑤ et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑭ avec $\text{Si}/\text{Th} = 1,03$. Les raies DRX associées à ThO₂ sont pointées par un cercle et celles associées à la thorite sont extraites de [39].

Les résultats obtenus par affinement par la méthode de Rietveld à partir des diagrammes DRX montrent que l'augmentation de la concentration en thorium (et en silicium) au sein du milieu réactionnel se traduit par une diminution de la taille des cristallites de ThSiO₄. Cette différence peut être expliquée par l'accélération de la cinétique de nucléation de la thorite dans les milieux concentrés en réactifs par rapport à la vitesse de croissance des nucléi formés. En effet, une nucléation rapide conduit à la formation d'un grand nombre de centres de croissance en solution dont la croissance sera limitée par la quantité de réactifs libres présents en solution. Parallèlement, une variation des paramètres de maille de la thorite en

fonction de la concentration des réactifs au sein de la solution a également été observée. Ce phénomène pourrait être associé à la présence de défauts associés à une plus grande quantité d'eau et de groupements hydroxyde insérés au sein de la structure à plus basses concentrations en réactifs.

De plus, cette étude ayant été réalisée en conservant constantes les conditions chimiques au sein du milieu réactionnel, notamment en terme de pH initial, de température et de $C_{(H,Na)NO_3}$ ($pH_{initial} = 1$, $T = 250^\circ C$, $C_{(Na,H)NO_3} = 1,5 \text{ mol}\cdot L^{-1}$) l'activité des ions hydroxyde peut être considérée comme quasi-constante sur l'ensemble des synthèses réalisées. En conséquence, la variation du rapport molaire entre les espèces silicatées et les ions hydroxyde étant connue, le phénomène observé traduit l'effet de compétition entre la complexation du thorium par les ions silicate et par les ions hydroxyde sur la formation des phases thorifères (ThSiO₄ ou ThO₂).

Les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible permettent également de constater que la précipitation du silicium est impactée par l'évolution de la concentration en réactifs en solution. En effet, alors que le silicium demeure quantitativement en solution pour les basses concentrations en réactifs, le rendement de précipitation augmente très rapidement dès $C_{Th} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot L^{-1}$ pour devenir quasi-quantitatif pour $C_{Th} > 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot L^{-1}$ (**Figure II-10**).

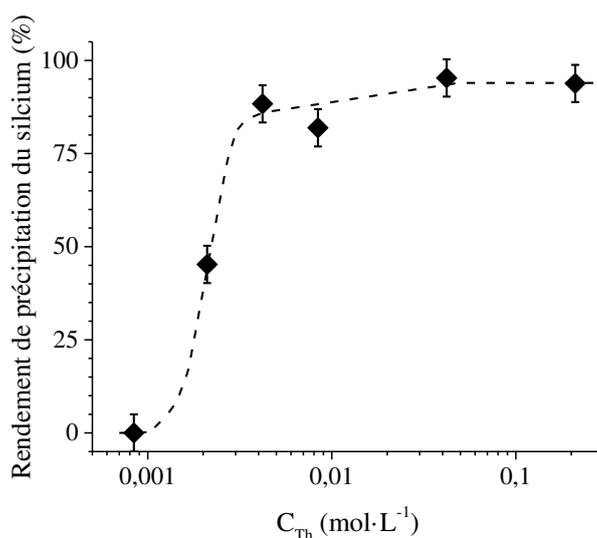


Figure II-10 Variation du rendement de précipitation du silicium en fonction des concentrations initiales en thorium et en silicium au sein de la solution pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales à $T = 250^\circ C$ durant 24 heures et en considérant une valeur initiale de pH égale à 1.

Les résultats obtenus par spectroscopies Raman (**Figure II-11**) et infrarouge confirment ceux obtenus par DRX. En effet, l'intensité des bandes caractéristiques de la présence d'eau ou des groupements hydroxyde (bandes localisées vers 3400 cm⁻¹ sur les spectres Raman et infrarouge) est plus importante pour les échantillons préparés à basses concentrations, y compris dans le cas de synthèses ayant conduit à la formation de ThSiO₄. Cependant, en raison de la présence potentielle de phases secondaires il a souvent été difficile de conclure si une telle observation n'est liée qu'à la phase thorite.

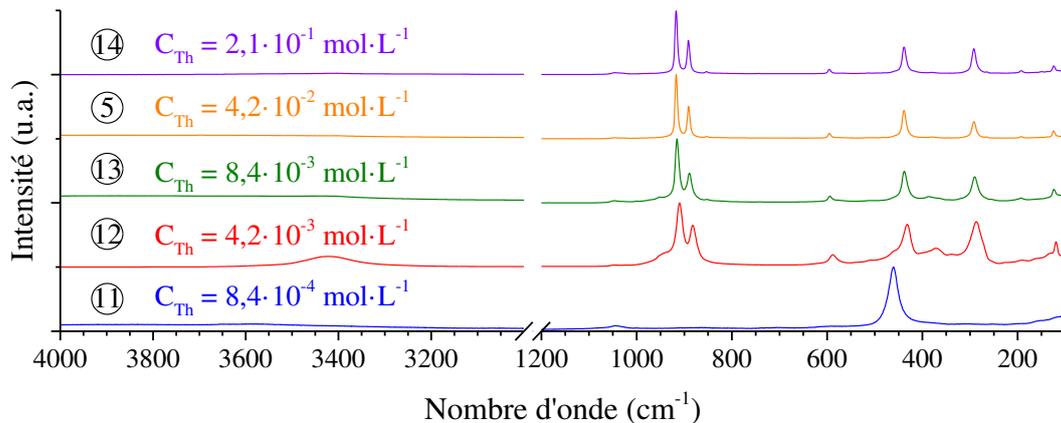


Figure II-11 Spectres Raman obtenus pour des échantillons traités durant 24 heures à $T = 250^{\circ}\text{C}$ en conditions hydrothermales en considérant une valeur de $\text{pH}_{\text{initial}}$ égale à 1 et pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪, $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑫, $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑬, $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑤ et de $2,1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑭.

II.2.5. Étude de la synthèse de ThSiO₄ en fonction des précurseurs et du milieu de synthèse

L'effet du milieu de synthèse sur la formation de la thorite a également été étudié. Pour cela, des synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles retenues comme référence, à savoir à partir de thorium stabilisé en milieu chlorhydrique et pour $C_{(\text{Na,H})\text{Cl}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 1$, $C_{\text{Th}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Si/Th} = 1,03$, à l'issue d'un traitement hydrothermal réalisé à 250°C durant 24 heures. À ce titre, aucune différence significative n'a été observée entre les synthèses réalisées en milieu chlorhydrique et celles menées en milieu nitrique. En effet, un balayage en température a permis de vérifier que la température limite associée à la formation de la thorite ne dépendait pas du milieu retenu : dans le deux cas, aucun précipité n'est observé à 150°C tandis que la formation de ThSiO₄ est avérée dès 160°C .

Afin de faire varier la nature du précurseur thorifère, une seconde série d'expériences a été menée en utilisant comme réactif de la silice nanométrique et de l'hydroxyde de thorium nanométrique préparé par voie ammoniacale en considérant le protocole développé par Martinez *et al.* [43, 44] (cf. **Annexe H**). Ces deux réactifs ont été placés en présence d'eau puis le pH du milieu a été ajusté par ajout d'acide nitrique à pH = 1. Le mélange des réactifs a ensuite subi un traitement hydrothermal identique à celui réalisé précédemment (24 heures à 250°C) afin de procéder à une comparaison directe des résultats. À l'issue du traitement hydrothermal, un échantillon de ThSiO₄ pur, présentant un état de cristallisation nettement supérieur aux précédents échantillons a été obtenu (**Figure II-12**). Par ailleurs, les observations réalisées par microscopie électronique à balayage ont permis d'observer la formation de cristaux de thorite sous forme de bipyramides à base carrée (**Figure II-13**), morphologie différente de celle obtenue au même pH à partir de précurseurs en solution, mais caractéristique des échantillons de structure zircon. Ces deux résultats peuvent être interprétés comme une conséquence de la lente croissance du silicate de thorium lors de l'utilisation du précurseur hydroxyde, la nucléation étant défavorisée au profit de la croissance des nucléi par l'apport lent et progressif de réactifs consécutif à la dissolution de l'hydroxyde de thorium. Des résultats comparables ont également pu être obtenus pour des essais entrepris à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$.

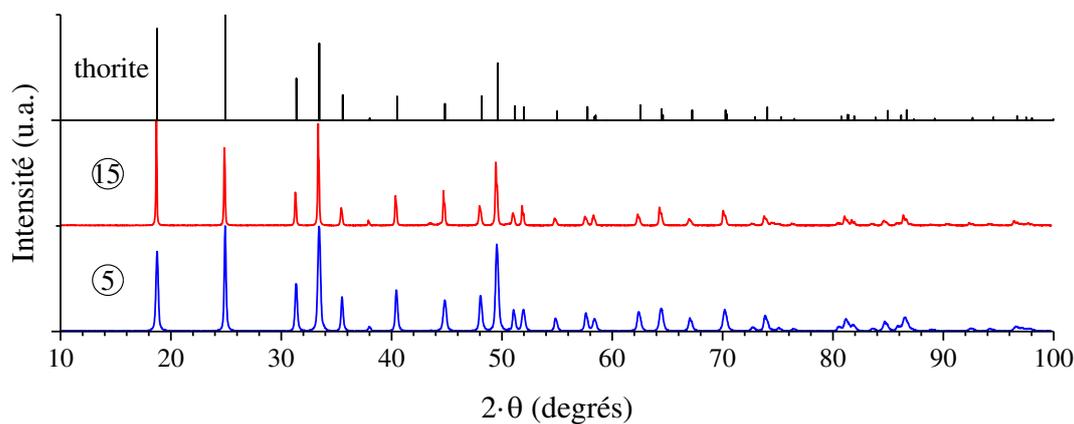


Figure II-12 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons de ThSiO₄ préparés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) à une valeur initiale de pH égale à 1 à partir d'un mélange de solutions (5) et à partir d'un mélange de Th(OH)₄ et de SiO₂ (15). Les raies caractéristiques de la thorite sont extraites de [39].

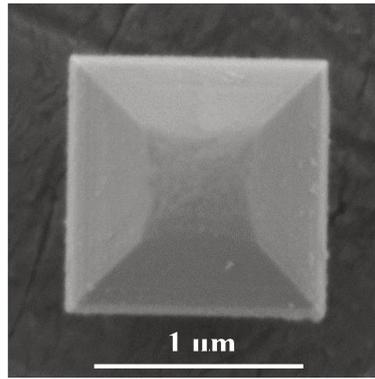


Figure II-13 Observations par MEB réalisées sur l'échantillon de thorite préparé en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures) à une valeur initiale de pH égale à 1 à partir d'un mélange de $\text{Th}(\text{OH})_4$ et de SiO_2 .

Un essai complémentaire a été réalisé dans des conditions hydrothermales identiques, à partir de silice nanométrique et d'hydroxyde de thorium et en présence d'une solution synthétique représentative de l'eau du Callovo-Oxfordien (COx) préparée selon le protocole publié par le BRGM [45]. L'eau synthétique du COx reproduit la composition de l'eau souterraine du site de Bure (Meuse/Haute-Marne) envisagé pour le stockage géologique profond des déchets nucléaires français. Comme précédemment, la formation de thorite a été observée. Ainsi, ces derniers résultats confirment la possibilité de former ThSiO_4 à partir d'un mélange constitué de $\text{Th}(\text{OH})_4$ et de SiO_2 , ce qui apparaît en désaccord avec les résultats jusqu'alors reportés dans la littérature [7] mais en bon accord avec les données thermodynamiques qui suggèrent la stabilisation de la thorite par rapport au mélange d'oxydes correspondant. De plus, comme détaillé ultérieurement (cf. II.4), la formation de thorite a été obtenue à basse température (observée à 60°C avec la formation de ThSiO_4 cristallin et suggérée à température ambiante avec des composés plus faiblement organisés), dans des milieux faiblement acides à légèrement alcalins, s'approchant donc des conditions environnementales.

II.2.6. Bilan sur la synthèse de ThSiO_4 en absence d'ions carbonate et interdépendance des différents paramètres

L'étude multiparamétrique développée dans le cadre de la synthèse de la thorite en absence d'ions carbonate nous a ainsi permis d'identifier les conditions *a priori* les plus favorables à la formation d'une telle phase. Cependant, les différents paramètres considérés

sont potentiellement interdépendants (en particulier en raison de la variation des constantes réactionnelles avec la température – dont celle d'autoprotolyse de l'eau modifiant l'acidité de la solution en conditions hydrothermales, la constante d'autoprotolyse de l'eau augmentant entre 0°C et 250°C). Des expériences complémentaires ont été réalisées en vue de mettre en évidence d'éventuels effets entre les paramètres testés. En particulier, ces essais ont montré que pour des concentrations en thorium inférieures à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la gamme d'acidité permettant la formation de ThSiO₄ (à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à 250°C) était significativement réduite (**Figure II-14**). Une telle modification permet d'expliquer le résultat obtenu par Knyazev *et al.* [20] ; ces auteurs ayant reporté la formation de thorite à pH = 12 à partir d'un milieu très concentré en réactifs.

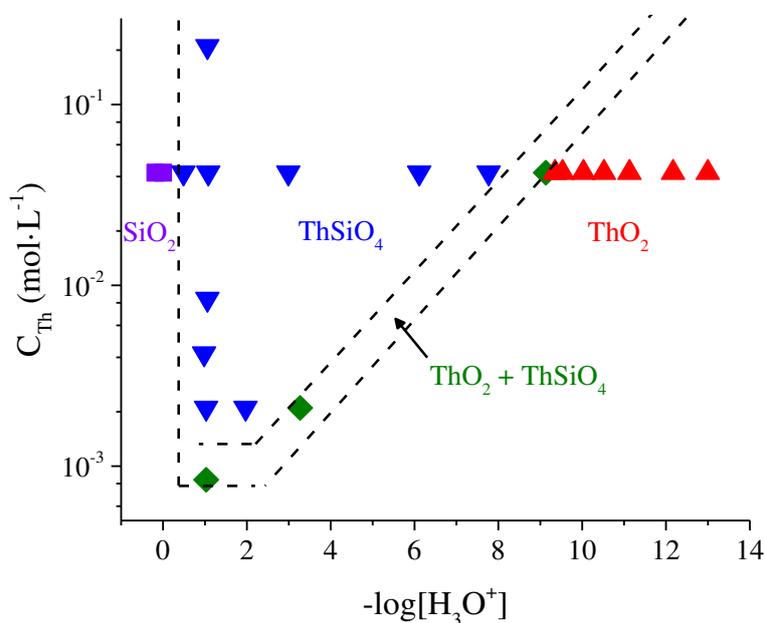


Figure II-14 Domaine d'existence de la thorite ThSiO₄, obtenue en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$ durant 24 heures), en fonction du pH initial et de la concentration relative en thorium et en silicium du milieu réactionnel. ThSiO₄ obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacktriangledown) ; SiO₂ obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacksquare) ; ThO₂ obtenue en tant que seule phase identifiable (\blacktriangle) et obtention d'un mélange constitué de ThSiO₄ et de ThO₂ (\blacklozenge).

Des essais complémentaires ont été réalisés à plus basse température en réacteur fermé et en considérant une concentration en réactifs de $C_{\text{Th}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des durées variables (afin de compenser le facteur cinétique de formation de ThSiO₄). Ainsi, la formation de thorite cristallisée a été observée dès 60°C entre pH = 3 et pH = 6 (absence de ThSiO₄ à

pH = 1 et à pH = 8) et seulement suspectée du fait de la piètre cristallinité des échantillons obtenus à température ambiante pour de très longues durées (**Figure II-15**).

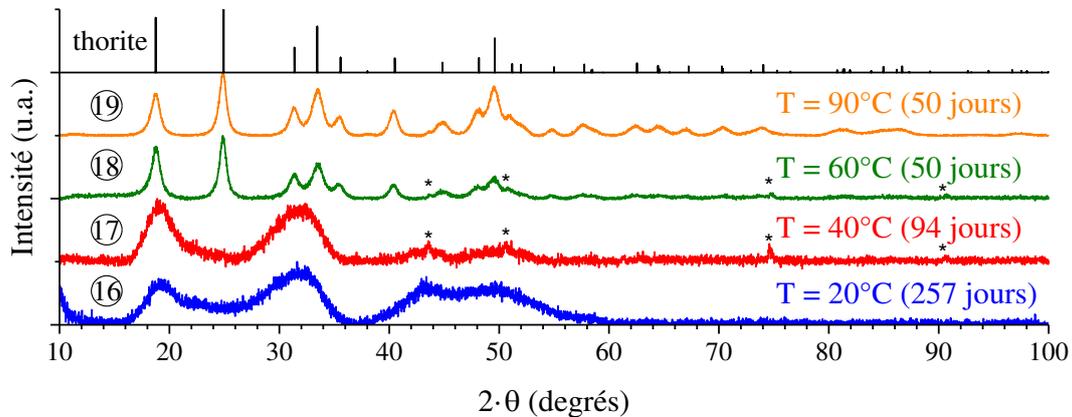


Figure II-15 Diffractogrammes RX enregistrés sur des échantillons préparés à une valeur initiale de pH égale à 3, à partir de solutions concentrées à 0,21 mol·L⁻¹ en thorium et en silicium, et pour différentes durées à température ambiante (16), 40°C (17), 60°C (18) et 90°C (19). Les raies DRX associées à la phase thorite sont extraites de [39].

Ainsi une interdépendance des différents paramètres de la synthèse a pu être établie sur la base de l'ensemble de ces résultats. En premier lieu, il semble établi que la synthèse de la thorite soit favorisée en conditions hydrothermales à forte concentration en thorium et en silicium, sur une gamme de pH généralement acide (centrée autour de pH = 3) et pour des températures de traitement hydrothermal modérées à élevées (formation de ThSiO₄ cristallin observée à 60°C, mais élimination des défauts cristallins favorisée à haute température, 250°C dans le cadre de ces travaux).

Afin de mieux évaluer le rôle de certaines espèces présentes en solution lors de la formation de la thorite, des calculs de spéciation ont été réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC 2 en considérant les constantes réactionnelles reportées dans la base de données thermochimie_PHREEQC_SIT_v9 (cf. **Annexe F**) [46]. En raison du manque de données thermodynamiques permettant de prédire la variation des constantes de formation des espèces impliquant le thorium et les ions silicate avec la température (et *a fortiori* en conditions hydrothermales à 250°C), toutes les simulations ont été menées à température ambiante. D'après ces simulations, il apparaît que la solubilité du thorium dans le milieu réactionnel est fortement limitée pour pH > 4 (atteignant une concentration de l'ordre de 10⁻⁸ mol·L⁻¹) tandis que celle du silicium est fortement limitée pour pH < 10 (atteignant une concentration voisine de 2·10⁻³ mol·L⁻¹) (**Figure II-16**). Par conséquent, le domaine d'acidité le plus adapté pour

former le silicate de thorium semble être celui où le thorium est le plus disponible pour réagir (le silicium présent en faible concentration demeure potentiellement disponible pour réagir). Par ailleurs, les conditions « optimales » relevées en terme de pH semblent pouvoir être directement associées au domaine de stabilité du complexe $\text{Th}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ ($2 \leq \text{pH} \leq 4$), faisant de ce complexe un précurseur potentiel pour la formation de ThSiO₄. Le second complexe à base de silicate de thorium identifié dans la littérature, $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3^{2-}$, se formant uniquement dans le domaine $10 \leq \text{pH} \leq 12$, il semble peu probable que ce dernier joue un rôle important lors de la formation de ThSiO₄ en milieu acide ou faiblement basique. Se placer à forte concentration en réactifs permet de favoriser la formation des complexes $\text{Th}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ et $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3^{2-}$. Cependant, les résultats obtenus à l'issue des calculs de spéciation ne permettent pas d'expliquer complètement la gamme de pH associée à la formation de ThSiO₄. L'hypothèse la plus probable pour expliquer une telle formation pourrait alors résider dans la formation de colloïdes à base de silicate de thorium, comme cela a été reporté dans la littérature (cf. II.1.5), dont la stabilité permettrait de maintenir le thorium disponible en solution.

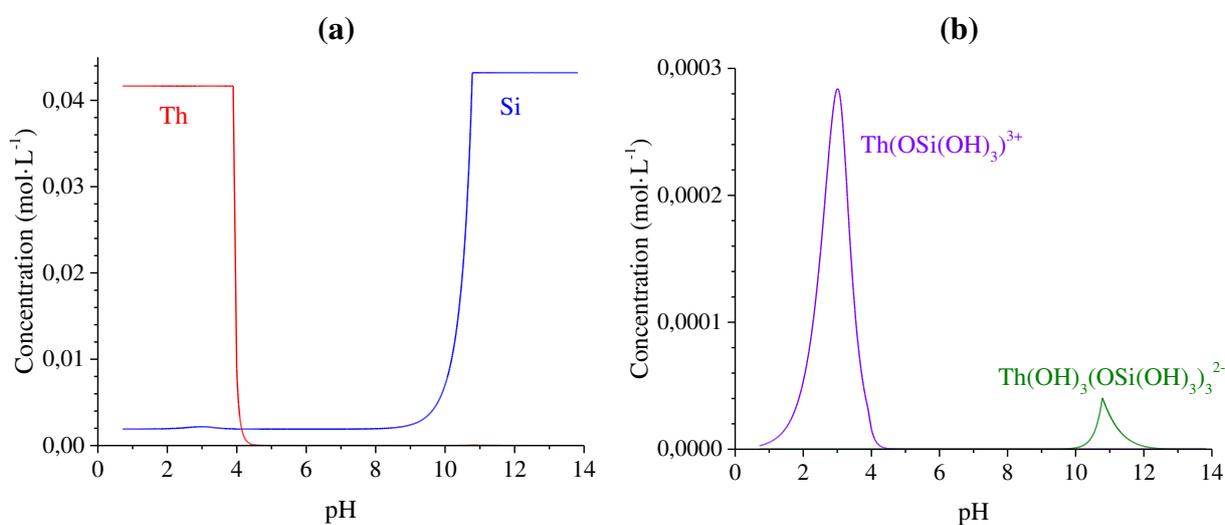


Figure II-16 Variation de la solubilité du thorium et du silicium en fonction du pH (a) et domaine d'existence des complexes à base de silicate de thorium (b) déterminés à température ambiante par simulation sur PHREEQC 2 en considérant des concentrations totales de thorium et de silicium égales à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.3. Synthèse de ThSiO₄ en milieu carbonate

Afin de compléter l'étude précédente et étudier le rôle particulier des espèces carbonatées lors de la synthèse de ThSiO₄, une étude multiparamétrique a été réalisée en milieu carbonate.

II.3.1. Mode opératoire

Les synthèses en présence d'ions carbonate ont été réalisées en se basant sur le protocole développé par Costin *et al.* lors de la préparation de solutions solides d'uranotorite [10-12]. Comme cela a été mentionné pour les synthèses menées en l'absence d'ions carbonate, des solutions de métasilicate de sodium et de thorium préparée en milieu nitrique ($C_{(\text{Na,H})\text{NO}_3} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ont été mélangées en considérant un rapport molaire Si/Th = 1,03. Le pH de cette solution a par la suite été ajusté autour de 8 par ajout de soude concentrée ($8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) puis une quantité déterminée d'hydrogencarbonate de sodium a été ajoutée au sein du mélange. Le pH de la solution a alors été ajusté à la valeur désirée par ajout de soude. Placé en réacteur hydrothermal, le mélange a ensuite été traité à la température choisie sur une durée de 24 heures. À l'issue de ce traitement, le contenu du réacteur a été centrifugé à 14000 rpm pendant 12 minutes puis le précipité a été séparé du surnageant, lavé deux fois avec de l'eau et une fois avec de l'éthanol, avant d'être séché durant une nuit dans une étuve à 60°C.

De la même manière que pour les synthèses réalisées en absence d'ions carbonate, l'étude multiparamétrique a été basée sur des conditions de synthèse favorables à la formation de ThSiO₄. Les conditions de référence choisies sont une concentration en thorium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une concentration en NaHCO₃ de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur de pH égale à 8,7 et un traitement hydrothermal de 24 heures à 250°C. L'étude s'est attachée, dans la mesure du possible, à faire varier indépendamment les différents paramètres suivants :

- Concentration en espèces carbonatées ;
- Concentration en thorium et en silicium ;
- Température de traitement hydrothermal ;
- Acidité au sein du milieu réactionnel.

II.3.2. Influence de la concentration en ions carbonate sur la synthèse de ThSiO₄.

Pour réaliser cette étude, le rapport molaire entre la quantité de NaHCO₃ ajouté et la concentration en thorium a été ajusté entre 0,5 et 50 (*i.e.* concentration totale en espèces carbonates comprise entre $2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le pH à l'issue du traitement hydrothermal est systématiquement demeuré proche de 8,7 quelle que soit la concentration considérée en espèces carbonatées ce qui apparaît en bon accord avec l'effet de tampon pH attendu.

Toutefois, la formation de ThSiO₄ ne semble pas être uniquement liée à cet effet tampon. En effet, la caractérisation des échantillons par DRX a montré que la phase thorite était formée en tant que phase pure pour des concentrations en hydrogénocarbonate de sodium supérieures ou égales à $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figure II-17**). Pour des concentrations inférieures, des mélanges de ThSiO₄ et de ThO₂ ou du ThO₂ pur ont été obtenus. Par ailleurs, les affinements réalisés par la méthode de Rietveld sur les échantillons de thorite n'ont pas permis de mettre en évidence de variation des paramètres de maille de ThSiO₄ ni de la taille des cristallites en fonction de la concentration en ions carbonate. Ainsi, dans les conditions de référence retenues pour cette étude multiparamétrique ($C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Th}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$, traitement hydrothermal durant 24 heures à $T = 250^\circ\text{C}$), les paramètres de maille obtenus pour ThSiO₄ s'établissent à : $a = 7,1485(2) \text{ \AA}$ et $c = 6,3194(2) \text{ \AA}$, ce qui correspond à un volume de maille de $V = 322,93(2) \text{ \AA}^3$. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature, à savoir : $a = 7,1328(2) \text{ \AA}$, $c = 6,3188(2) \text{ \AA}$ et $V = 321,48(3) \text{ \AA}^3$ [38]

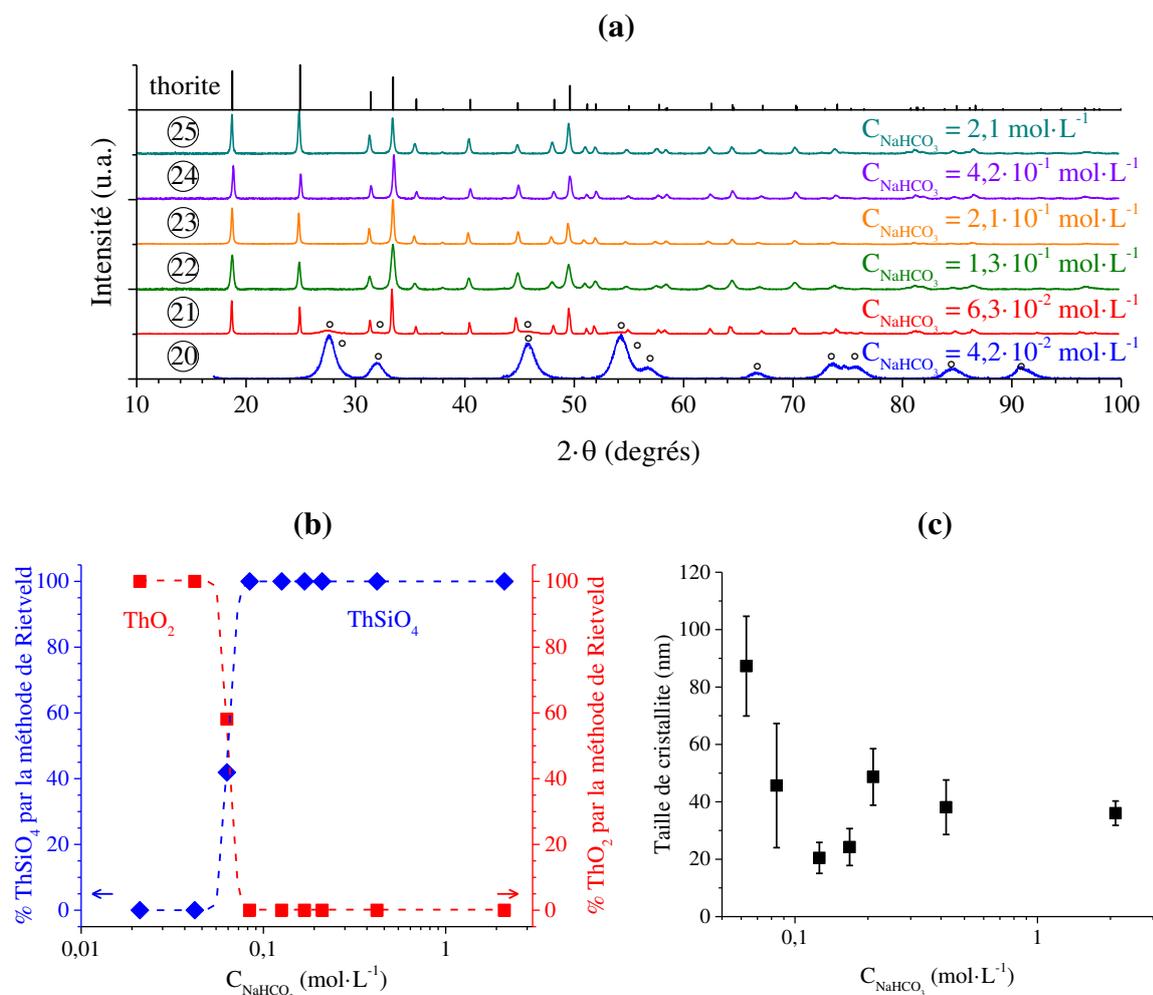


Figure II-17 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées à ThSiO₄ et à ThO₂ (b) et taille de cristallites de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement Rietveld sur les échantillons traités en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures), pour des concentrations initiales en thorium et en silicium de 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹, à une valeur initiale de pH égale à 8,7, et en considérant des concentrations initiales d'hydrogénocarbonate de sodium de 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ (20), 6,3 × 10⁻² mol·L⁻¹ (21), 1,3 × 10⁻¹ mol·L⁻¹ (22), 2,1 × 10⁻¹ mol·L⁻¹ (23), 4,2 × 10⁻¹ mol·L⁻¹ (24) et 2,1 mol·L⁻¹ (25). Les raies caractéristiques de ThO₂ sont pointées par un cercle tandis que celles de la thorite ont été extraites de [39].

Les mesures de carbone inorganique total, réalisées en COT-métrie au sein des surnageants prélevés à l'issue du traitement hydrothermal n'ont pas permis d'observer de variations significatives de la concentration en espèces carbonatées. Par ailleurs, les analyses réalisées par spectroscopie UV-visible ont démontré que la précipitation du silicate était quasi-quantitative pour C_{NaHCO₃} ≥ 8,4 × 10⁻² mol·L⁻¹ (rendement de précipitation du Si supérieur à 95%).

Les observations réalisées par MEB ont montré que la thorite adoptait une morphologie lenticulaire pour les concentrations en ions carbonate les plus faibles (**Figure II-18**). Cette morphologie s'apparente à celle déjà observée pour les échantillons d'uranothorites et de coffinite formés en présence d'espèces carbonate [8, 13]. Sur une large gamme de concentration en ions carbonate, *i.e.* entre $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, aucune variation de la taille ni de la morphologie des particules n'a été mise en évidence. Cependant, pour les concentrations supérieures en ions carbonate ($C_{\text{NaHCO}_3} > 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), les cristallites de thorite tendent à former des amas polycristallins de particules conduisant à des structures géométriques pouvant être apparentées à des bipyramides à base carrée. Cette observation est également à rapprocher de celles réalisées dans le cas de la coffinite [47].

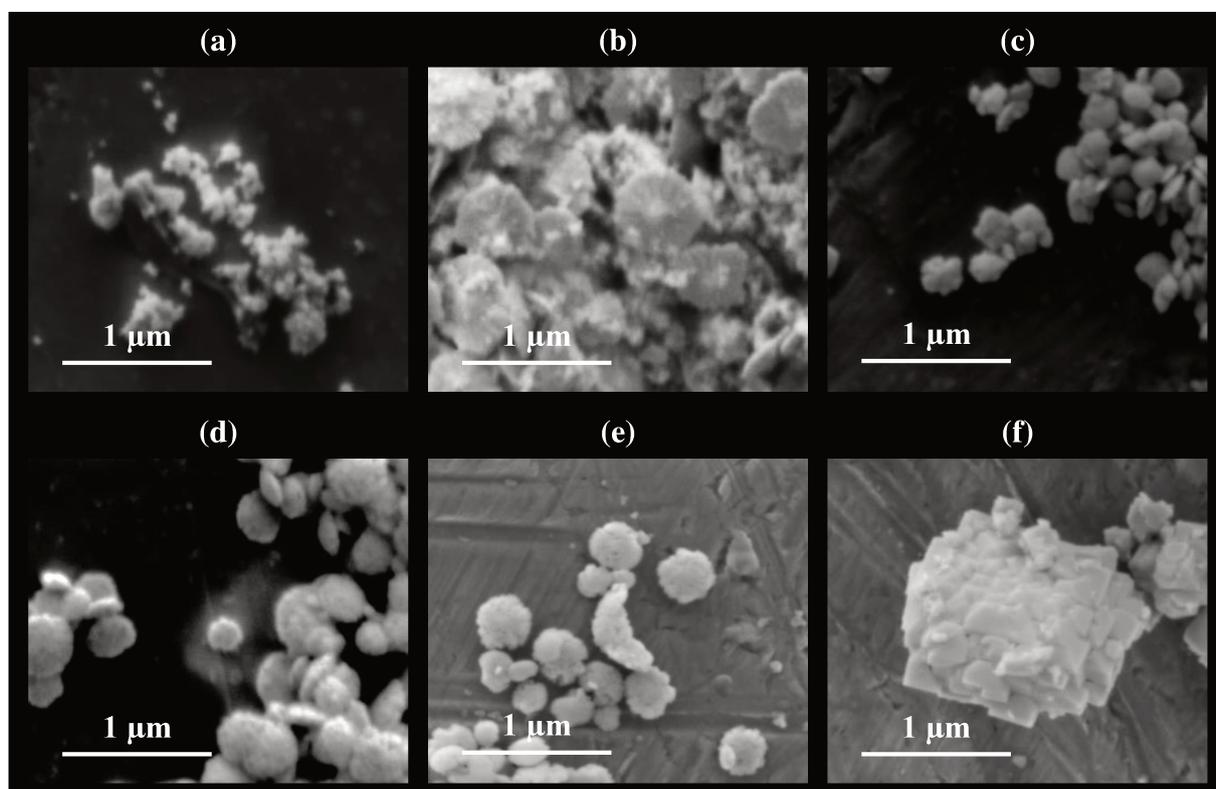


Figure II-18 Observations par MEB d'échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures), avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations d'hydrogénocarbonate de sodium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), $2,1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), $4,2 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f).

Tous les échantillons synthétisés ont été caractérisés par spectroscopies Raman et infrarouge (**Figure II-19**). Comme cela a déjà été observé pour les synthèses exemptes d'ions

carbonate, toutes les bandes associées à la thorite ont été observées sur les spectres enregistrés (**Tableau II-4**). Par ailleurs, l'analyse de ces spectres suggère la présence d'ions carbonate au sein de la phase finale puisque la bande caractéristique de la déformation symétrique des groupements carbonate à 1064 cm^{-1} est systématiquement observée par spectroscopie Raman. Le même constat a été fait sur la base de l'analyse des spectres infrarouge, plus particulièrement de l'observation des bandes de déformation asymétrique des groupements carbonate respectivement à 1540 cm^{-1} et à 1345 cm^{-1} . Par ailleurs, il est important de signaler que l'intensité de ces bandes semble augmenter avec la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel. La réalisation d'étapes de lavages des échantillons en milieu acide n'a pas permis d'éliminer les espèces carbonatées de manière quantitative ce qui indique que de telles espèces ne sont pas uniquement adsorbées en surface de ThSiO₄ mais très probablement partiellement piégées dans la porosité interne du solide ou intégrées au sein de la structure cristalline. En effet, une telle incorporation des ions carbonate a déjà été mentionnée au sein de la structure de matériaux phosphate [48] ou dans le cas des ions fluorure au sein de matériaux silicate [21]. Cependant, les affinements par la méthode Rietveld sur l'ensemble des échantillons préparés n'ont pas permis d'observer de variation significative des paramètres de maille de ThSiO₄ en fonction de la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel. Dans des conditions ne permettant pas la formation de la thorite, un mélange constitué de ThO₂ et de SiO₂ est obtenu, comme cela a été observé dans le cadre de études menées en l'absence d'ions carbonate (cf. **II.2.2**).

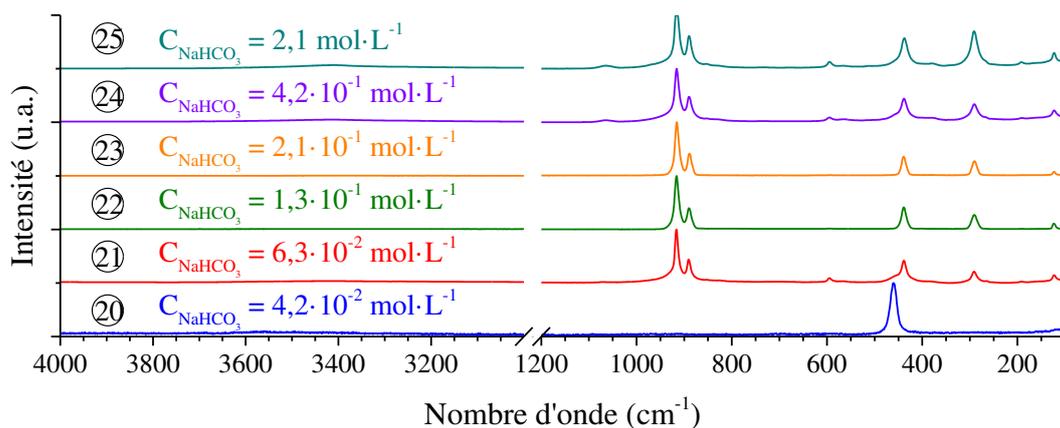


Figure II-19 Spectres Raman enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures), avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations initiales d'hydrogénocarbonate de sodium égales à $4,2 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (20), $6,3 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (21), $1,3 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (22), $0,21\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (23), $0,42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (24) et $2,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (25).

Tableau II-4 Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour ThSiO₄ (voie carbonate).

	Spectroscopie Raman				Spectroscopie infrarouge			
	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃
[40]	439 cm ⁻¹	593 cm ⁻¹	894 cm ⁻¹	920 cm ⁻¹	---	---	---	---
[8, 10]	438 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	887 cm ⁻¹	914 cm ⁻¹	445 cm ⁻¹	584 cm ⁻¹	823 cm ⁻¹	986 cm ⁻¹
Ce travail	439 cm ⁻¹	595 cm ⁻¹	890 cm ⁻¹	916 cm ⁻¹	445 cm ⁻¹	583 cm ⁻¹	817 cm ⁻¹	982 cm ⁻¹

Afin de confirmer la présence d'ions carbonate au sein de la structure de ThSiO₄, des expériences d'analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Pour l'ensemble des échantillons, une perte de masse de l'ordre de 3 mass.% a été observée. Le couplage par spectrométrie de masse a permis d'observer une perte d'eau en deux étapes, similaire à celle observée pour les échantillons préparés en absence d'ions carbonate. La première perte de masse intervient entre 100°C et 400°C et la seconde entre 400°C et 900°C. L'élimination des espèces carbonate semble elle aussi intervenir en deux étapes : la première autour de 200°C et la seconde autour de 500°C. Contrairement aux expériences menées en l'absence d'ions carbonate, aucune trace de nitrate n'a été observée pour les échantillons préparés en milieu carbonate.

La réalisation d'analyses par DRX sur les résidus obtenus après analyse thermogravimétrique jusqu'à 1000°C a permis d'observer que des mélanges constitués de thorite et de dioxyde de thorium étaient formés. D'après les affinements réalisés par la méthode de Rietveld, la proportion de dioxyde de thorium nanométrique au sein des échantillons a été évaluée à environ 15 mass.%, indépendamment de la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel initial. Ce résultat souligne probablement que le thorium initialement présent au sein de l'échantillon est partiellement sous forme d'hydroxyde, de carbonate ou d'hydroxocarbonate amorphes, lesquels conduisent à la formation d'oxyde de thorium après calcination à haute température ; la décomposition du silicate de thorium pouvant *a priori* être exclue, celle-ci n'intervenant qu'à des températures plus élevées, $T > 1400^\circ\text{C}$ [5, 6].

II.3.3. Influence de la température du traitement hydrothermal lors de la synthèse de ThSiO₄

Afin d'évaluer l'effet de la température du traitement hydrothermal sur la formation de ThSiO₄ dans des milieux riches en ions carbonate, une série de synthèses a été entreprise pour des traitements hydrothermaux menés pendant 24 heures à des températures comprises entre 120°C et 250°C.

D'après les analyses par DRX, la formation de thorite a été observée pour $T \geq 150^\circ\text{C}$ (**Figure II-20**). L'expérience réalisée pendant 24 heures à 120°C n'a pas conduit à la formation d'un échantillon suffisamment cristallisé pour être identifiable par DRX. Cependant, les résultats obtenus par DRX, spectroscopies IR et Raman (**Figure II-21**) laissent penser qu'il s'agirait principalement de ThSiO₄ mal cristallisé. En effet, le traitement ultérieur de cette phase à 1000°C conduit à un mélange de thorite, d'huttonite et de dioxyde de thorium. D'autre part, des synthèses réalisées à plus basse température et pour de plus longues durées (telles que 257 jours à 90°C) n'ont pas conduit à la formation de thorite mais à la précipitation de dioxyde de thorium.

Les analyses réalisées par spectroscopie UV-visible ont permis d'observer une précipitation quasi-quantitative (rendement de précipitation supérieur à 95%) des ions silicate sur l'ensemble de la gamme de températures explorée.

Comme cela a été précédemment mentionné lors des synthèses menées en l'absence d'ions carbonate, la variation du paramètre de maille de la phase thorite a été suivie en fonction de la température du traitement hydrothermal. Ainsi, une diminution de la valeur du paramètre a et une augmentation de celle du paramètre c , conduisant à une diminution du volume de maille, ont été relevées avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal (**Tableau II-5**). Simultanément, une augmentation de la taille des cristallites de la phase thorite est observée ce qui traduit probablement l'élimination des défauts cristallins (**Figure II-21**). En revanche, l'élévation de température ne semble pas affecter la morphologie des échantillons de silicates de thorium sur la base des observations réalisées par MEB.

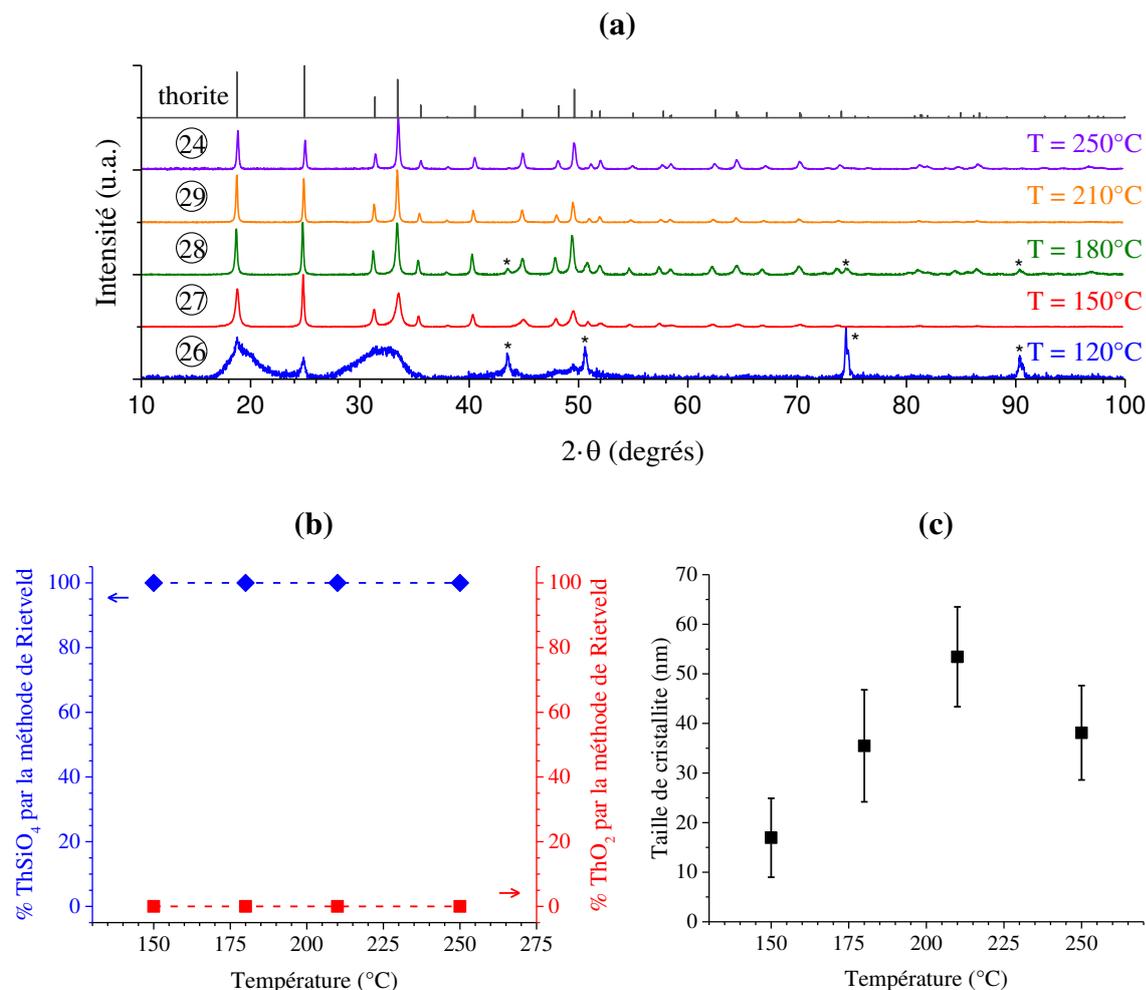


Figure II-20 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées aux phases ThSiO₄ et ThO₂ (b) et taille de cristallites de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 en conditions hydrothermales durant 24 heures à T = 120°C (26), 150°C (27), 180°C (28), 210°C (29) et 250°C (24). Les raies DRX associées au support métallique sont identifiées par un astérisque tandis que celles associées à la phase thorite ont été extraites de [39].

Tableau II-5 Paramètres de maille de la thorite déterminés par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes RX des échantillons synthétisés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à différentes températures. Pertes de masse associées déterminées par analyse thermogravimétrique.

Température	Paramètre a	Paramètre c	Volume de la maille V	Perte de masse (ATG)	
②⑥	120°C	-	-	12,5 %	
②⑦	150°C	7,1751(9) Å	6,2935(9) Å	324,01(8) Å ³	6,3 %
②⑧	180°C	7,1668(4) Å	6,2997(4) Å	323,58(3) Å ³	6,6 %
②⑨	210°C	7,1549(3) Å	6,3132(3) Å	323,19(2) Å ³	5,9 %
②④	250°C	7,1485(2) Å	6,3194(2) Å	322,93(2) Å ³	3,5 %
[25]		7,1328(2) Å	6,3188(2) Å	321,48(3) Å ³	

Les analyses réalisées par spectroscopies Raman et infrarouge soulignent une chute progressive de l'intensité relative aux bandes associées à la présence d'eau (donc du taux d'hydratation de la phase silicate) avec la température du traitement hydrothermal (**Figure II-21**). Il en est de même pour les bandes caractéristiques des ions carbonate ce qui est cohérent avec les résultats d'analyse thermogravimétrique. En effet, la perte de masse relevée lors de la calcination des échantillons à 1000°C diminue de 6,3 mass.% pour l'échantillon initialement préparé à 150°C, à 3,4 mass.% pour celui synthétisé à 250°C (**Tableau II-5**). La caractérisation des résidus d'ATG par DRX a révélé la présence d'environ 15 mass.% de dioxyde de thorium, quelle que soit la température du traitement hydrothermal. Comme précédemment reporté, les étapes de lavage réalisées en milieu acide pour éliminer la présence des ions carbonate n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants.

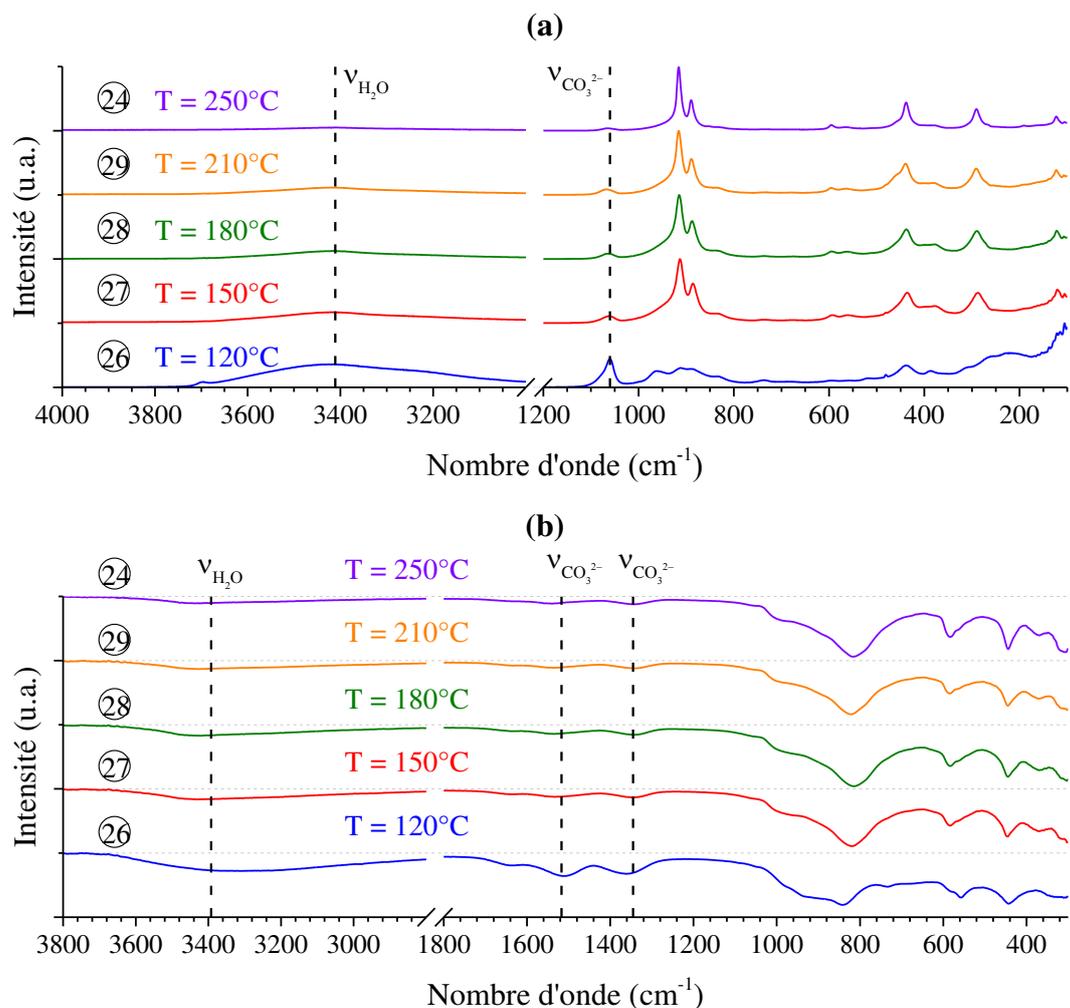


Figure II-21 Spectres Raman (a) et IR (b) enregistrés pour des échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,7, à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à $T = 120^\circ\text{C}$ (26), 150°C (27), 180°C (28), 210°C (29) et 250°C (24).

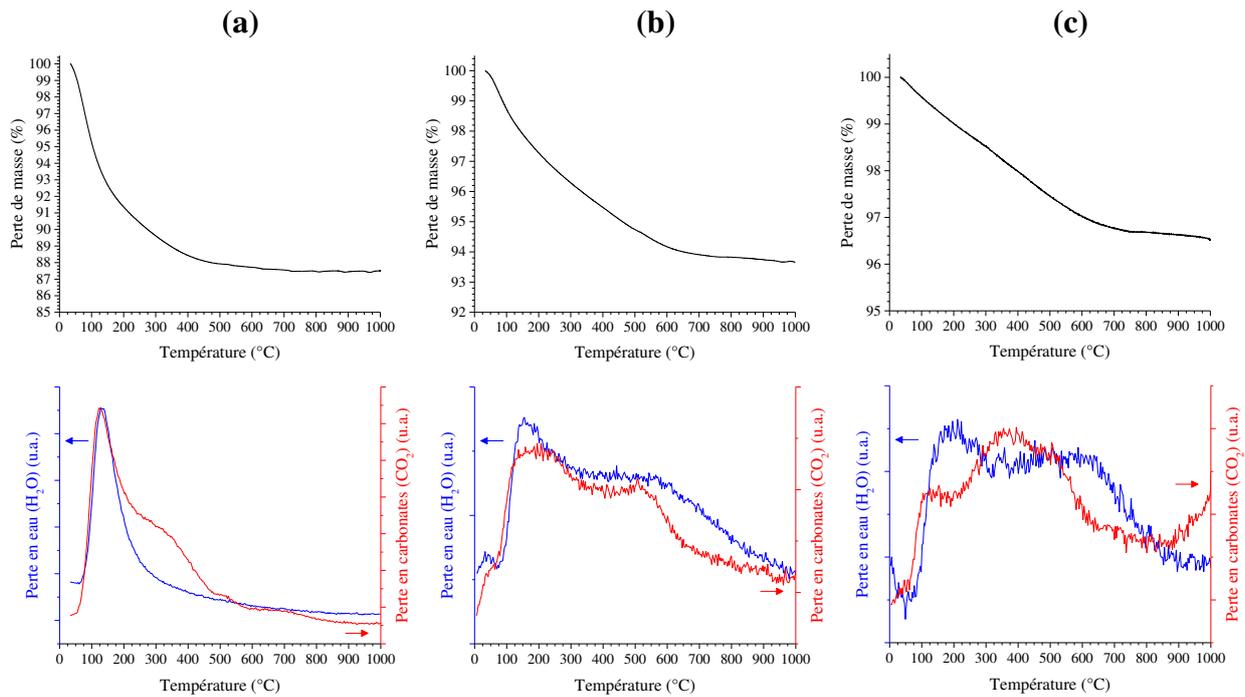


Figure II-22 Résultats d'analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse obtenus sur les échantillons préparés avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$, à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à 120°C (a), 150°C (b) et 250°C (c).

II.3.4. Influence de de la concentration en thorium et en silicate lors de la synthèse de ThSiO₄

L'influence de la concentration en thorium et en silicate sur la formation de la thorite a été étudiée en faisant varier la concentration des deux réactifs entre $8,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une première série d'expériences a été menée en conservant un rapport Th:Si:NaHCO₃ égal à 1:1,03:10 tandis qu'une seconde série a été réalisée en fixant le rapport Th:Si à 1:1,03 et en portant la concentration d'hydrogénocarbonate de sodium à $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour chaque étude, la caractérisation des échantillons par DRX a conclu à la formation d'échantillons « purs » de thorite pour tous les tests réalisés avec $C_{\text{Th}} \geq 8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figure II-23**). En revanche, un mélange de thorite et d'oxyde de thorium a été obtenu pour $C_{\text{Th}} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ tandis que seul le dioxyde de thorium est formé pour des concentrations de thorium inférieures. Par ailleurs, les paramètres de maille de la phase thorite ne semblent pas dépendre de la concentration en espèces réactives. Comme cela a été observé lors des synthèses menées en l'absence d'ions carbonate, les expériences réalisées pour les concentrations les plus basses tendent à former de cristallites de plus grosse taille même si la morphologie des échantillons ne paraît pas significativement modifiée.

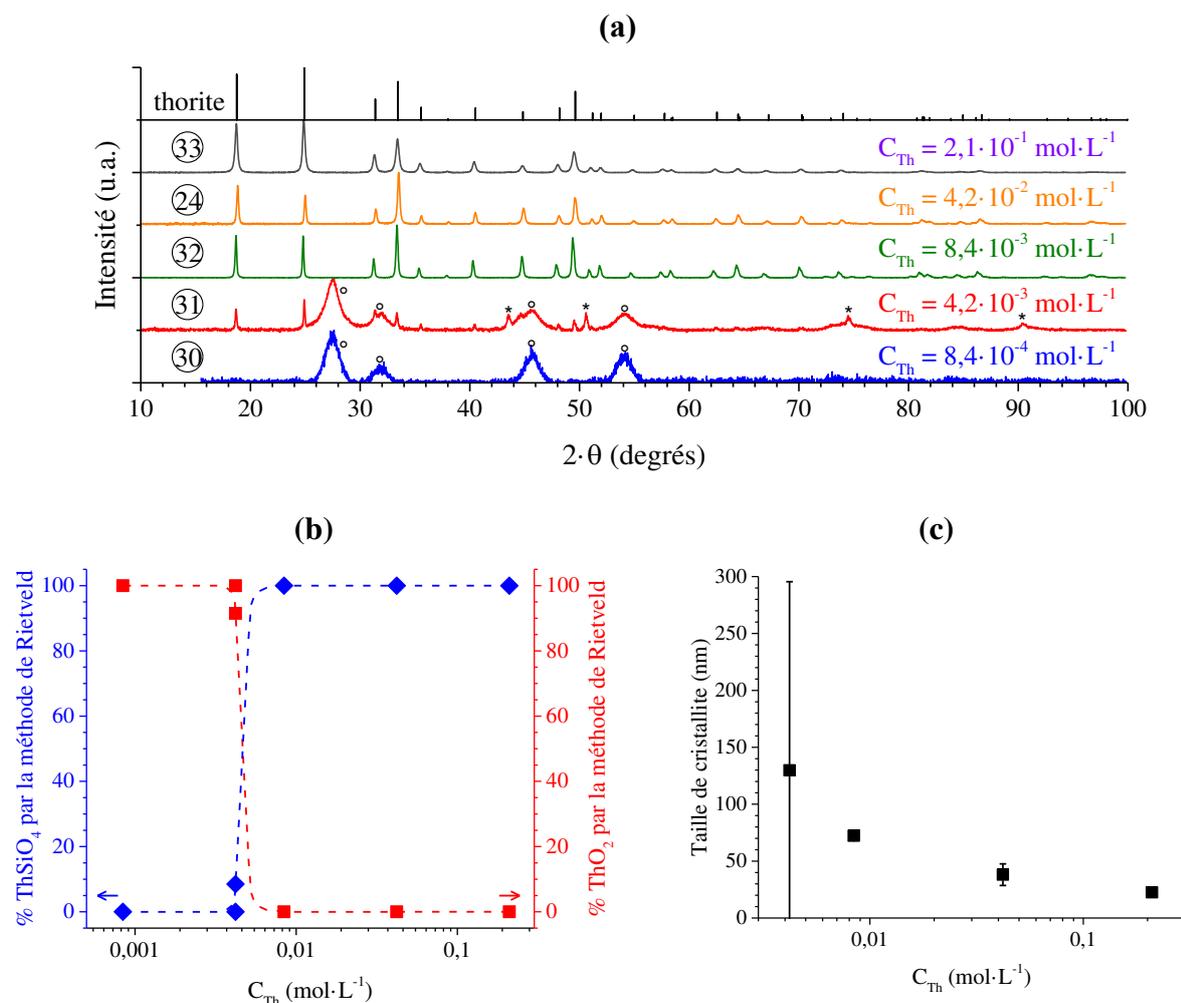


Figure II-23 Diffractogrammes RX (a), fractions massiques associées aux phases ThSiO₄ et ThO₂ (b) et taille des cristallites de ThSiO₄ (c) déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures), avec C_{NaHCO₃} = 0,42 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 8,7 et en considérant des concentrations en thorium et silicates de C_{Si} ≈ C_{Th} = 8,4 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹ (30), 4,2 × 10⁻³ mol·L⁻¹ (31), 8,4 × 10⁻³ mol·L⁻¹ (32), 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ (24) et C_{Th} = 0,21 mol·L⁻¹ (33). Les raies DRX associées au support métallique sont identifiées par un astérisque, celles caractéristiques de ThO₂ sont pointées par un cercle et celles des phases thorite et huttonite sont extraites de [39].

Aucune différence significative concernant le taux d'hydratation des différents échantillons préparés ou la quantité en espèces carbonatées présentes au sein du solide final n'a été mise en évidence par spectroscopies ou par ATG. D'après les résultats de spectroscopie UV-visible, le silicium précipite de manière quasi-quantitative (rendements de précipitation supérieurs à 95%) sur l'ensemble du domaine de formation de la thorite (**Figure II-24**).

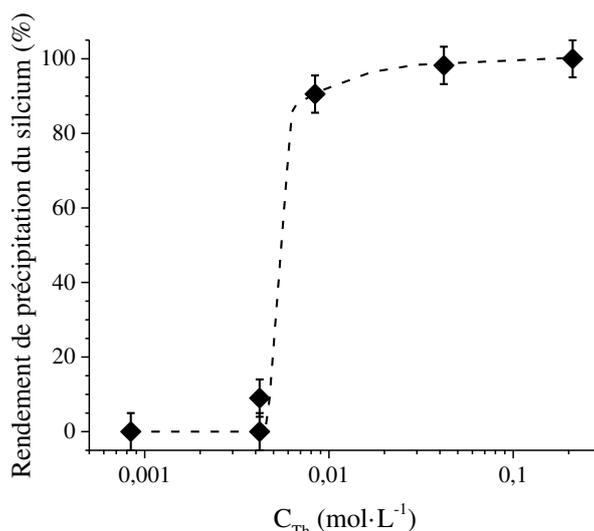


Figure II-24 Variation du rendement de précipitation du silicium en fonction de la concentration initiale en thorium et en silicium au sein de la solution pour des traitements hydrothermaux réalisés pendant 14 heures à $T = 250^{\circ}\text{C}$, avec $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$.

II.3.5. Influence du pH sur la formation de ThSiO₄

Le choix de travailler à un pH initial de 8,7 a été retenu sur la base des précédentes études [8-12, 17, 47]. Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle les ions carbonate jouent plus un rôle de complexant du thorium que celui de simple tampon pH, l'influence du pH sur la formation de la thorite en conditions hydrothermales en présence d'ions carbonate a été plus particulièrement examinée. Pour cette raison la synthèse de la thorite a été étudiée sur une gamme de pH comprise entre $\text{pH} = 7,0$ et $\text{pH} = 13,0$.

La formation de thorite « pure » a été obtenue d'après les analyses par DRX pour $7,0 \leq \text{pH} \leq 10,5$ (**Figure II-25**). Pour des valeurs de pH plus faibles, l'élimination des ions hydrogénécarbonate sous forme de dioxyde de carbone est attendue ($\text{pK}_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$). Il est donc probable que les synthèses réalisées dans ces conditions acides soient équivalentes aux synthèses réalisées en l'absence d'ions carbonate (cf. **II.2**). Pour une valeur de pH initial voisine de 12,0, la formation d'un mélange constitué de thorite et d'huttonite a été observée. Une augmentation supplémentaire du pH à 12,5 et au-delà a conduit à la formation de dioxyde de thorium en plus de l'une ou des deux formes allotropiques de ThSiO₄). Bien que généralement décrite à haute température et à haute pression [5], la formation d'huttonite dans de telles conditions expérimentales ne paraît pas si surprenante si l'on se réfère aux résultats reportés par Frondel et Colette [1]. En effet, ces auteurs ont observé la formation d'huttonite en milieu alcalin pour des synthèses hydrothermales réalisées au-delà de 300°C .

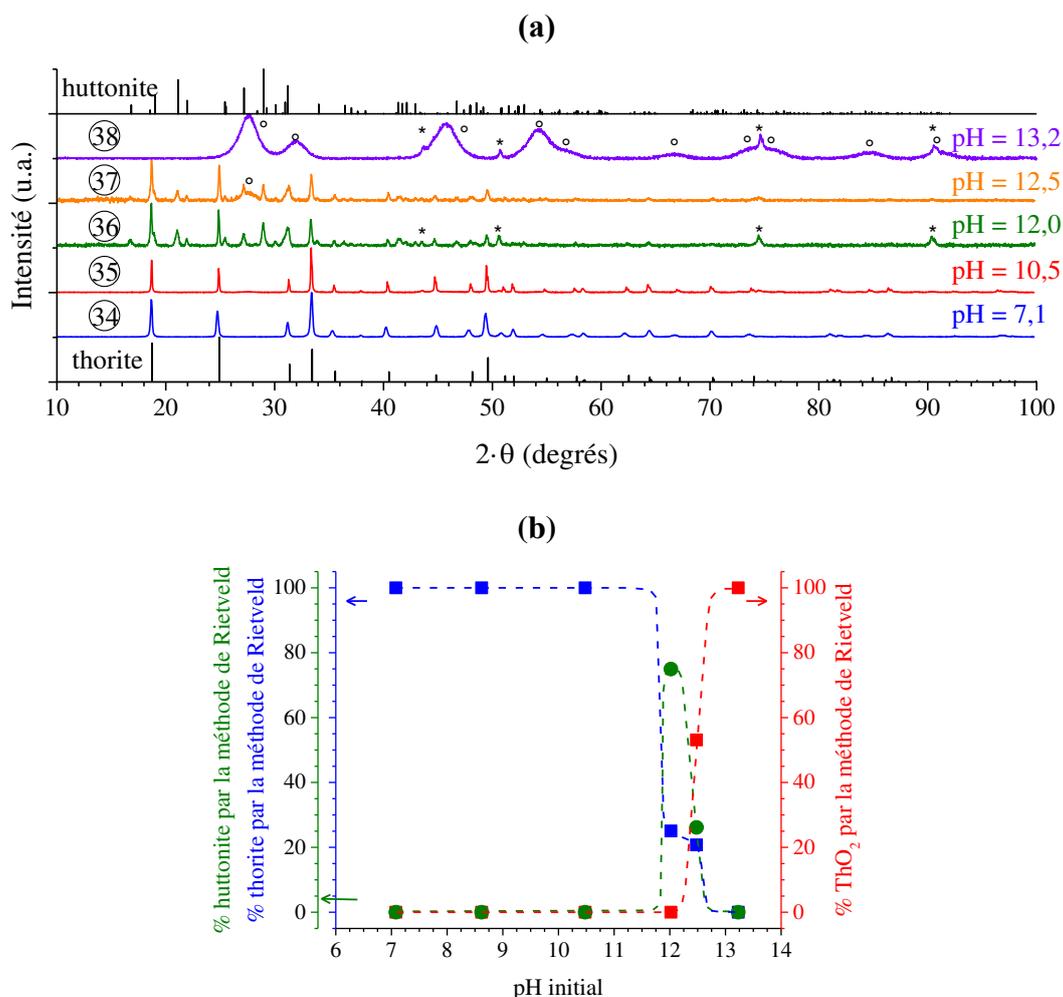


Figure II-25 Diffractogrammes RX (a) et fractions massiques associées aux phases ThSiO₄ et ThO₂ (b) déterminées par affinement Rietveld dans le cas des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à des valeurs initiales de pH égales à : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,1$ (34), 10,5 (35), 12,0 (36), 12,5 (37) ou 13,2 (38). Les raies DRX caractéristiques du support métallique sont identifiées par un astérisque, celles de ThO₂ sont pointées par un cercle et celles de la thorite et de l’huttonite sont extraites de [39].

La variation des paramètres de maille en fonction du pH se caractérise par une diminution du paramètre a et par une augmentation du paramètre c lorsque le pH augmente, conduisant alors à une diminution du volume de maille (**Tableau II-6**). Cette variation pourrait être liée à une insertion moindre de groupements hydroxyde dans la maille de ThSiO₄ en milieu alcalin en présence d’ions carbonate en raison de la compétition entre les ions hydroxyde et les ions carbonate. L’étude des échantillons obtenus entre $\text{pH} = 7,1$ et $\text{pH} = 10,5$ ne montre pas de différence significative sur la perte de masse obtenue par analyse

thermogravimétrique sous air jusqu'à 1000°C (**Tableau II-6**). Cependant, d'un point de vue qualitatif, les analyses par spectroscopie de masse combinées à l'ATG montrent une variation des proportions de H₂O et CO₂ dégagées à haute température (entre 300°C et 900°C pour H₂O, entre 250°C et 500°C pour CO₂). Aucune phase carbonatée n'ayant pu être identifiée comme produit secondaire de ces synthèses, l'insertion partielle de faibles quantités d'ions carbonate dans la structure de ThSiO₄ pourrait être suggérée par ces résultats. Cependant, l'acquisition de données structurales complémentaires (diffraction haute résolution, analyses RMN ¹³C) apparaît encore nécessaire pour conclure formellement.

Tableau II-6 Paramètres de maille de la thorite déterminés par affinement Rietveld pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales (T = 250°C, t = 24 heures) avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH. Pertes de masse correspondantes obtenues par analyse thermogravimétrique.

	pH initial	Paramètre a	Paramètre c	Volume de la maille V	Perte de masse (ATG)
③④	7,1	7,1726(2) Å	6,3021(2) Å	324,22(2) Å ³	3,8 mass. %
②④	8,6	7,1486(2) Å	6,3194(2) Å	322,93(2) Å ³	3,5 mass. %
③⑤	10,5	7,1452(2) Å	6,3225(1) Å	322,78(1) Å ³	3,6 mass. %
③⑥	12,0	7,1340(4) Å	6,3255(5) Å	321,92(3) Å ³	4,6 mass. %
③⑦	12,5	7,1319(6) Å	6,3269(7) Å	321,81(5) Å ³	7,9 mass. %
[25]		7,1328(2) Å	6,3188(2) Å	321,48(3) Å ³	

II.3.6. Bilan et interdépendance des différents paramètres sur la synthèse de ThSiO₄ en milieu carbonate

Comme cela a été mis en évidence lors de l'étude de la formation de la thorite en absence d'ions carbonate, une interdépendance entre les différents paramètres expérimentaux étudiés est prévisible. La température de traitement hydrothermal va notamment influencer les constantes réactionnelles entre le thorium et différentes espèces silicate, carbonate et hydroxyde. Le pH va également influencer la spéciation du thorium et des silicates. D'après les résultats obtenus précédemment, la formation de ThSiO₄ en présence d'ions carbonate paraît favorisée pour des valeurs de pH faiblement basiques (pH ≤ 10,5) très probablement en raison de l'hydrolyse du thorium. Il a été observé que les concentrations en thorium (et silicium) et en ions carbonate constituent deux paramètres clés pour la formation de

ThSiO₄. Cependant, à température et pH fixés, l'interdépendance entre ces deux concentrations est assez faible (**Figure II-26**). À T = 250°C et pH = 8,7, les concentrations minimales en thorium et en espèces carbonatées nécessaire pour former ThSiO₄ ont été respectivement évaluées à $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une augmentation de chacune de ces concentrations a un impact positif sur la formation de la phase thorite.

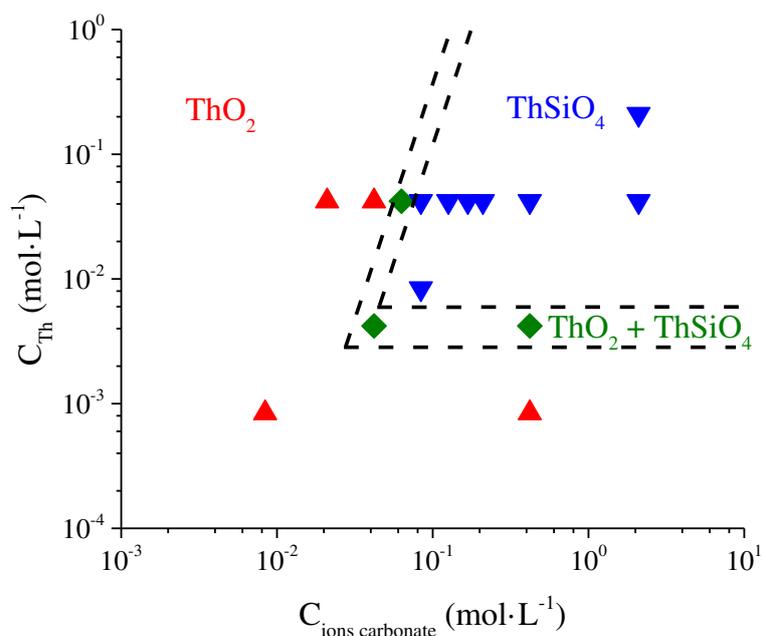


Figure II-26 Domaine d'existence de la thorite ThSiO₄ en fonction de la concentration en thorium et en silicium et de la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel (traitement hydrothermal réalisé à T = 250°C pendant 24 heures et avec pH = 8,7) : ThSiO₄ obtenue en tant que phase pure (▼), ThO₂ obtenue en tant que phase pure (▲) et formation de mélanges constitués de ThSiO₄ et de ThO₂ (◆).

Sur la base des résultats reportés dans la littérature, il est admis que le rôle des ions carbonate utilisés lors de la synthèse du silicate de thorium (et des autres silicates d'actinide) est uniquement de maintenir le pH du milieu réactionnel dans une gamme fixée par le caractère amphotère de l'ion hydrogéno carbonate [1]. Cependant, comme cela a été précédemment souligné, la formation du silicate de thorium dépend de la concentration en ions carbonate indépendamment d'un effet de tampon pH potentiel. De plus, la comparaison des résultats obtenus en présence et en absence d'ions carbonate a permis de montrer que, pour une même concentration en thorium et en silicium, la formation de la thorite en présence d'ions carbonate était possible à des pH supérieurs qu'en leur absence. En conséquence, la

formation de la thorite dans des milieux riches en ions carbonate est directement liée à la formation de complexes à base de carbonates de thorium [49], voire d'associations thorium-carbonate-silicate ou thorium-hydroxy-carbonate-silicate, qui pourraient augmenter la disponibilité du thorium au sein du milieu réactionnel (par réduction de la formation du tétrahydroxyde de thorium) et donc permettre la formation de ThSiO₄. Il est important de noter qu'en raison de la complexation du thorium par les ions carbonate, une limite maximale de concentration en ions carbonate permettant la formation de thorite pourrait être attendue (concentration pour laquelle la formation du complexe limite Th(CO₃)₅⁶⁻ serait thermodynamiquement plus stable que celle de ThSiO₄ ou concentration pour laquelle la précipitation de phase carbonatée peut être attendue). Cependant celle-ci n'a pas été observée sur la gamme de concentrations explorée dans le cadre de ce travail.

Le rôle d'agent complexant des ions carbonate a également été étayé en réalisant des synthèses de la thorite à partir d'hydroxyde de thorium et de silice dans des milieux riches en ions carbonate ($C_{\text{NaHCO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 8). Dans de telles conditions, la thorite a été obtenue comme seule phase à l'issue d'un traitement hydrothermal de 24 heures à 250°C. Ce résultat a été expliqué par une augmentation de la vitesse de dissolution du dioxyde et/ou du tétrahydroxyde de thorium en raison de la complexation du thorium par les ions carbonate conduisant à sa disponibilité pour former la phase thorite.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont également démontré qu'en raison de l'effet de tampon associé aux ions hydrogénocarbonate et carbonate, travailler en milieu riche en NaHCO₃ inhibe la chute de pH en cours de réaction qui est observée en absence d'ions carbonate, et ce quelle que soit la concentration en carbonate mise en jeu. Comme précédemment décrit (cf **II.2.2**) la formation de ThSiO₄ est possible en absence d'ions carbonate à $C_{\text{Th}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$ et $T = 250^\circ\text{C}$, cependant l'ajout d'ions carbonate avec une concentration inférieure à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ne permet pas d'aboutir à l'obtention de la phase silicatée. Ce résultat suggère qu'en absence d'ions complexant, la formation de la phase silicatée est liée à la chute de pH précédemment décrite et suppose également des mécanismes de formation de ThSiO₄ différents.

La différence de morphologie observée entre les synthèses menées en milieu carbonate (morphologie lenticulaire) et en absence d'ions carbonate (morphologie bipyramidale à base carrée) peut être directement corrélée au rôle complexant des espèces carbonatées. Cette modification fait penser à celle observée lors de la formation de zircon en présence d'ions fluorure [21, 50]. En effet, pour ce matériau, le passage d'une morphologie bipyramidale à

base carrée en absence d'ions fluorure à une morphologie lenticulaire en présence d'ions fluorure a été reporté. Enfin, la formation de ThO₂ en tant que phase secondaire après traitement à 1000°C (cf. **II.3.2**) peut traduire l'insertion de groupements carbonate dans la structure de type zircon, un résultat analogue ayant été observé pour la synthèse de ZrSiO₄ en présence d'ions fluorure et correspondant à l'élimination de groupements (F_x(OH)_{1-x})⁴⁻ insérés dans la structure (substituant les groupements (SiO₄)⁴⁻).

Comme cela a été réalisé en l'absence d'ions carbonate, les conditions de formation de la thorite ont été évaluées en s'attachant à la spéciation des éléments au sein du milieu réactionnel. Ainsi, les calculs de spéciation ont été réalisés par le logiciel PHREEQC 2 en considérant les constantes réactionnelles à température ambiante reportées dans la base de données thermochimie_PHREEQC_SIT_v9 (cf. **Annexe F**) et [46] (**Figure II-27**). Comme cela a déjà été mentionné précédemment en l'absence d'ions carbonate, la solubilité du thorium est fortement limitée pour pH > 4 (atteignant une concentration de l'ordre de 10⁻⁸ mol·L⁻¹) tandis que la solubilité du silicium est fortement limitée pour pH < 10. Par ailleurs, les domaines de formation des deux complexes de silicates de thorium, Th(OSi(OH)₃)³⁺ et Th(OH)₃(OSi(OH)₃)³⁻, se situent respectivement pour 2 ≤ pH ≤ 4 et autour de pH = 12. L'ajout d'ions carbonate au sein du milieu réactionnel a pour conséquence d'accroître de manière significative la solubilité du thorium en milieu faiblement basique. À partir des résultats obtenus, la quantité minimale en espèce carbonate à ajouter au sein du milieu réactionnel peut être vue comme la concentration minimale nécessaire pour mobiliser suffisamment le thorium en solution et ainsi lui permettre de réagir avec les espèces silicate.

Toutefois, faute de données thermodynamiques permettant de définir précisément la spéciation du thorium en conditions hydrothermales, la détermination de constantes thermodynamiques pour la formation de ThSiO₄ dans nos conditions expérimentales apparaît difficile. De plus, les intermédiaires réactionnels impliqués dans la formation de la phase silicatée ne peuvent être qu'estimées à partir des valeurs déterminées à température ambiante. D'un point de vue réactionnel, la formation du complexe hydroxo-silicate, Th(OH)₃(OSi(OH)₃)³⁻ n'est probablement pas directement liée à la formation de ThSiO₄, ce complexe ne se formant à température ambiante que dans la limite haute du domaine de pH conduisant à la formation de thorite. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la formation de la thorite en milieu carbonate s'appuie alors sur la formation de colloïdes de thorium-silicate ou de thorium-carbonate-silicate semblables à ceux observés à température ambiante dans ces conditions (cf. **II.1.5**).

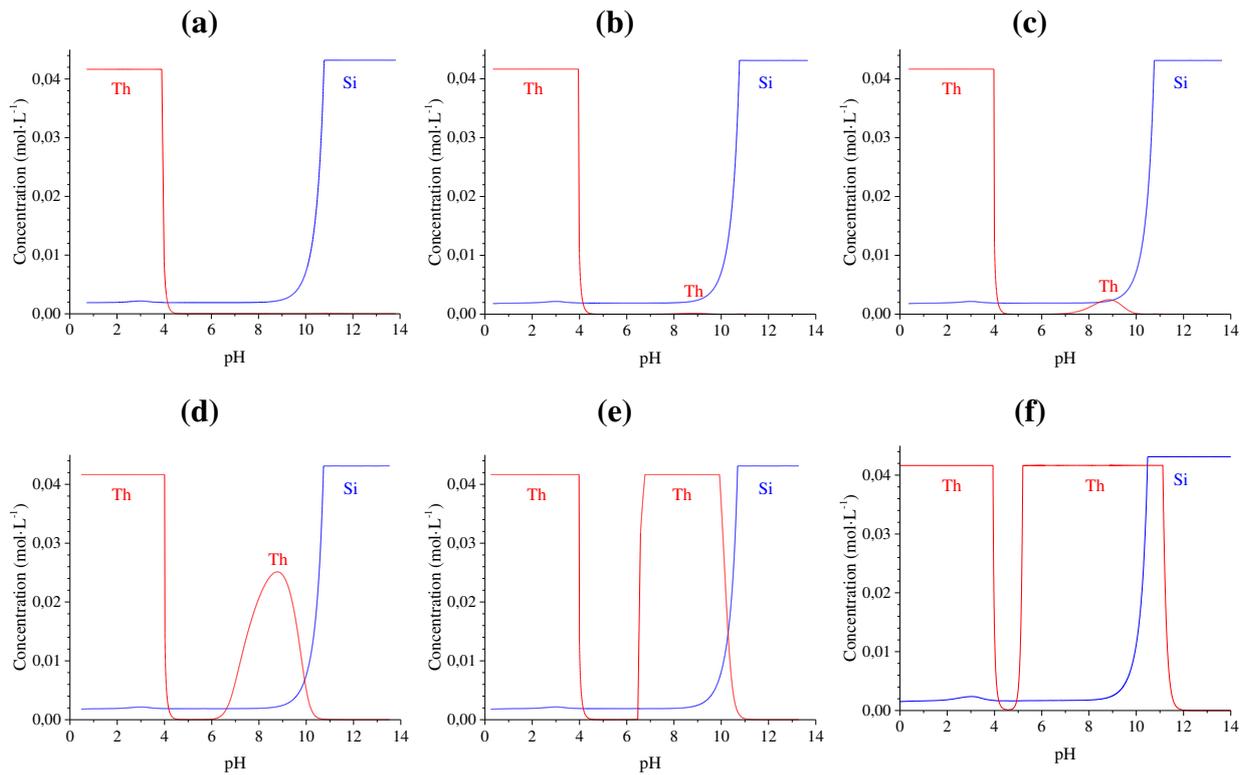


Figure II-27 Variation des solubilités du thorium et du silicium représentées à température ambiante en fonction du pH, en considérant des concentrations en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en NaHCO_3 de $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f). Résultats obtenus par simulation à l'aide du programme PHREEQC 2.

II.4. Étude de la formation de ThSiO₄ à basse température

Afin d'obtenir des résultats complémentaires concernant la formation de la thorite, des expériences de suivi *in-situ* et *ex-situ* ont été réalisées notamment grâce à des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sur un instrument à l'échelle laboratoire dans des capillaires en verre scellés (cf. **Annexe A.11**). Les conditions expérimentales d'utilisation de cette technique d'analyse sont limitées à des traitements opérés à $T \leq 60^\circ\text{C}$, en raison de la faible résistance à plus haute température des capillaires utilisés. Cette étude s'est focalisée sur le protocole de formation de la thorite en l'absence d'ions carbonate (la réalisation d'expériences en présence d'ions carbonate dans ces conditions n'ayant pas conduit à la formation de thorite).

Dans le cas de notre étude, l'appareillage utilisé équipé d'une source au molybdène (de haute énergie, $E = 17,45 \text{ keV}$, $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) et la faible distance entre l'échantillon et le détecteur permettent d'obtenir une gamme de vecteurs d'onde, q , au SAXS qui recouvre

partiellement une partie des diffractogrammes RX précédemment présentés. Ainsi, les résultats obtenus par SAXS ont permis d'observer la formation *in-situ* de la thorite à 60°C, pour $C_{\text{Th}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour des valeurs de pH égales à 3 et à 6. Celle-ci a été démontrée par l'apparition des pics de Bragg de la thorite (**Figure II-28**) aux grandes valeurs de vecteurs d'onde. Ces mesures ont permis d'observer le début de la formation de la thorite cristallisée après un jour de traitement en température, avec l'apparition du premier pic de diffraction situé à $2\theta = 18,75^\circ$, la cristallisation du silicate s'améliorant en prolongeant le traitement. La formation du silicate cristallin est associée avec une diminution de l'intensité du pic large de diffusion du solvant (eau) observée autour de $2\theta = 29^\circ$. Ce phénomène peut directement être associé à la précipitation de la thorite dans la zone de mesure. La formation de pics de diffraction associée à la formation de dioxyde de thorium (en particulier ceux à $2\theta = 27,56^\circ$ et $2\theta = 31,92^\circ$) n'a pas été observée, laissant penser que seule la thorite est formée dans les conditions de traitement thermique explorées. Toutefois, ce résultat est à nuancer en considérant la faible cristallinité du dioxyde de thorium formé à basse température et la faible intensité des pics de diffraction RX généralement observés dans ces conditions. Néanmoins, les caractérisations réalisées par DRX sur poudre (**Figure II-15**) et par spectroscopie Raman à l'issue du traitement en température suggèrent également l'absence de dioxyde de thorium au sein de la phase finale obtenue. Un suivi *ex-situ* de la formation de ThSiO₄ à 60°C a également été réalisé par spectroscopie infrarouge sur les solutions de synthèse sans permettre l'observation d'informations complémentaires quant à la formation de ThSiO₄ dans ces conditions (seule l'apparition des bandes d'absorption du silicate étant observée).

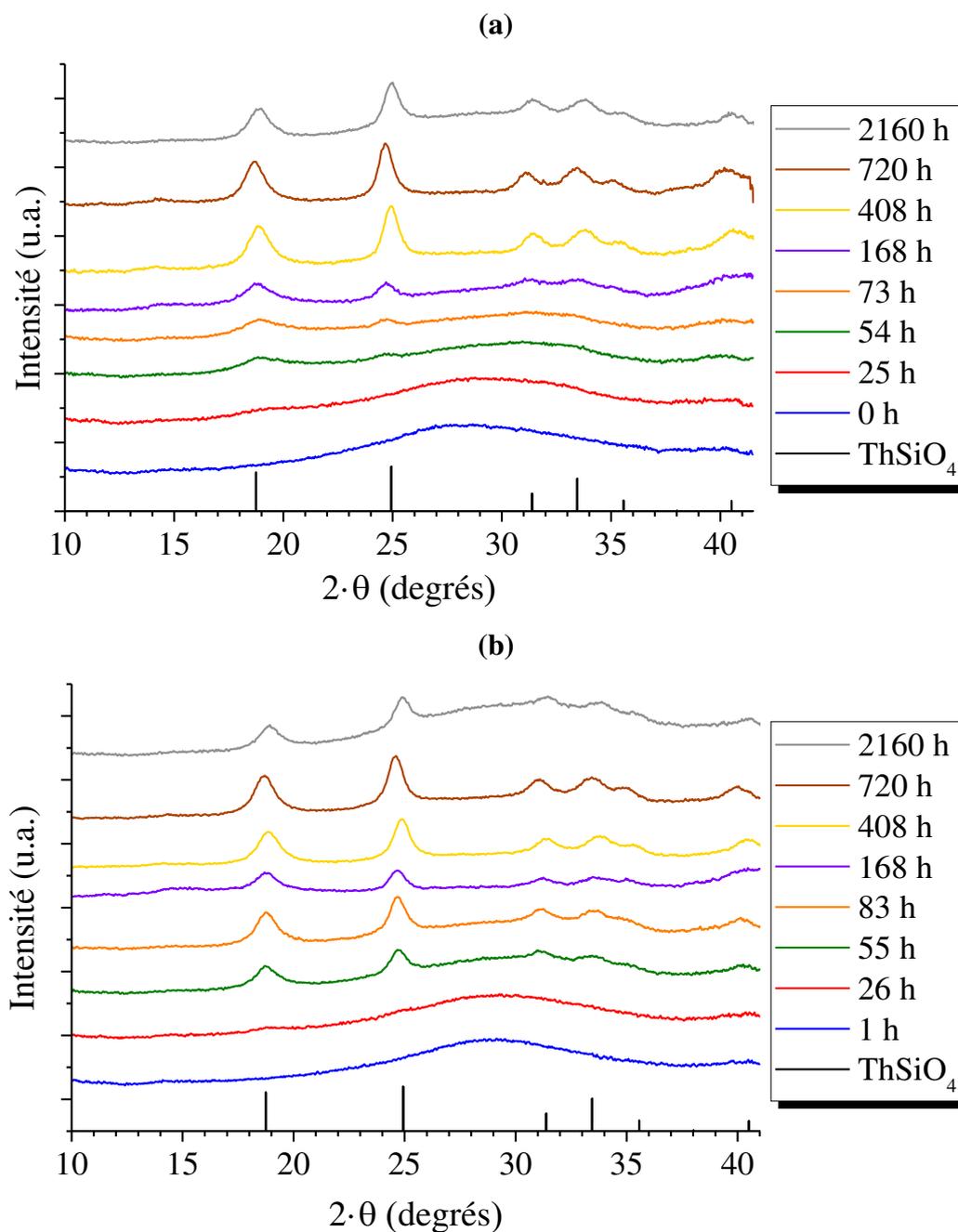


Figure II-28 Pics de diffraction RX de la thorite observés par SAXS (mesures réalisées à la longueur d'onde de Mo et ramenées aux angles de diffraction pour la longueur d'onde du Cu) pour des traitements réalisés à 60°C avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de 0,21 mol·L⁻¹ (rapport molaire Si/Th = 1,03), pH_{initial} = 3,0 (a) et pH_{initial} = 6,2 (b). Pics de Bragg associés à la thorite extraits de [39].

Cependant, les mesures de diffusion réalisées à 60°C dans nos conditions expérimentales n'ont pas permis de suivre l'évolution de la morphologie des particules formées au cours du traitement en température, la taille des particules dépassant très rapidement la limite d'échelle de taille accessible au SAXS (environ 10 nm).

Par conséquent, des suivis réalisés à température ambiante et à 40°C ont permis de compléter les observations entreprises à 60°C pour des cinétiques plus lentes. Les expériences effectuées à un pH supérieur au point de gélification ($\text{pH} \approx 3,5$) conduisant à la formation de solutions chargées en particules de silice et d'hydroxyde de thorium dont la taille dépasse la limite de mesure accessible par SAXS, seule l'étude de solutions à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$ a été possible. Dans ces conditions, la formation de colloïdes a été observée dans les premiers temps du traitement à température ambiante, 40°C et à 60°C jusqu'à ce que les espèces atteignent la taille limite identifiable (**Figure II-29**).

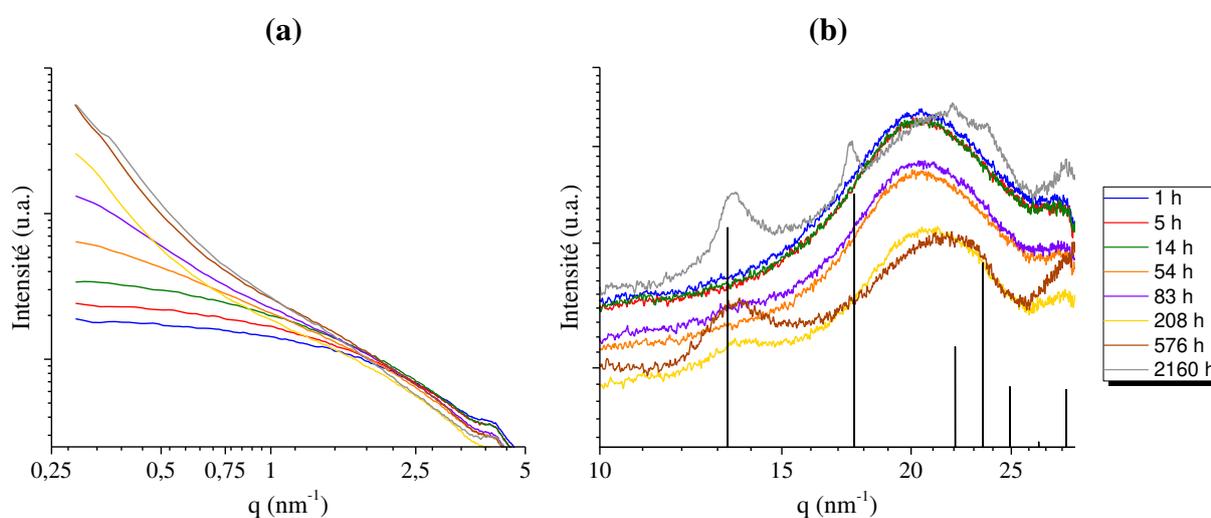


Figure II-29 Figures de diffusion (a) et de diffraction (b) obtenues par SAXS lors du traitement d'une solution contenant du thorium et du silicium avec des concentrations initiales en thorium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (rapport molaire Si/Th = 1,03), $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,0$ et à $T = 40^\circ\text{C}$. Pics de Bragg associés à la thorite extraits de [39].

Après comparaison avec différents facteurs de forme plausibles, un modèle approximant la morphologie des colloïdes par des cylindres (valable dans les premiers temps du traitement) a été établi (cf. **Annexe I**) et a permis de calculer les courbes de diffusion obtenues. Ainsi il est possible de représenter l'évolution cinétique de la taille des colloïdes (correspondant à la longueur des cylindres, leur rayon ne variant que très peu) dans les conditions de traitement considérées (**Figure II-30**) jusqu'à ce que ces colloïdes atteignent une taille critique ne permettant plus d'extraire d'information sur leur morphologie sur un SAXS à l'échelle laboratoire (nécessitant une mesure sur synchrotron pour atteindre des valeurs minimales de vecteur d'onde plus faibles).

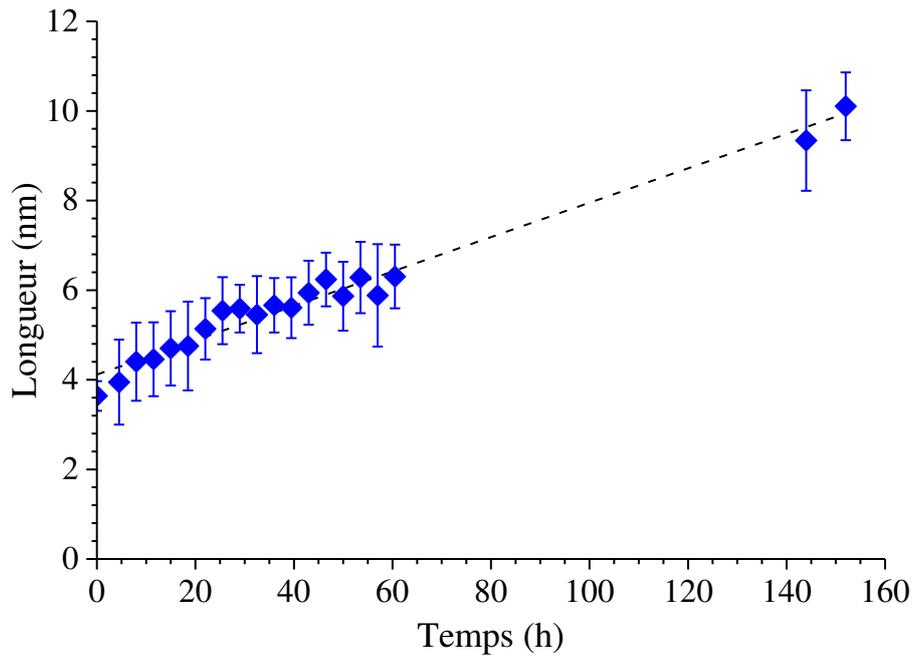


Figure II-30 Évolution de la taille moyenne des colloïdes de silicate de thorium, modélisés sous la forme de cylindres ($R \approx 0,6$ nm), à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,0$ et à température ambiante.

L'apparition des pics de diffraction de la thorite aux grands vecteurs d'onde a été corrélée avec une inflexion de la courbe de l'intensité diffusée aux faibles vecteurs d'onde, suggérant une modification du facteur de la forme et/ou de structure des colloïdes avec la cristallisation du silicate (à partir de $t = 83$ h). Cette évolution est probablement liée au passage de particules 1D à des particules 3D. Cette inflexion ayant été observée pour des temps différents à température ambiante, 40°C et à 60°C , ces résultats suggèrent que la formation de la thorite obéirait à un mécanisme similaire dans ces différentes conditions mais avec des cinétiques associées différentes.

L'observation par MET de la thorite formée dans ces conditions n'a pas permis d'établir de morphologie précise pour le silicate de thorium formé à basse température (**Figure II-31**). Toutefois, cette phase est constituée d'amas de particules dont la dimension individuelle est inférieure à 10 nanomètres. Indépendamment de la température de traitement, les échantillons préparés à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$ se présentaient sous la forme d'amas plus dispersés que ceux obtenus à $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$. Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus à plus haute température, selon lesquels les particules de thorite apparaissent de dimension inférieure à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$ qu'à $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$.

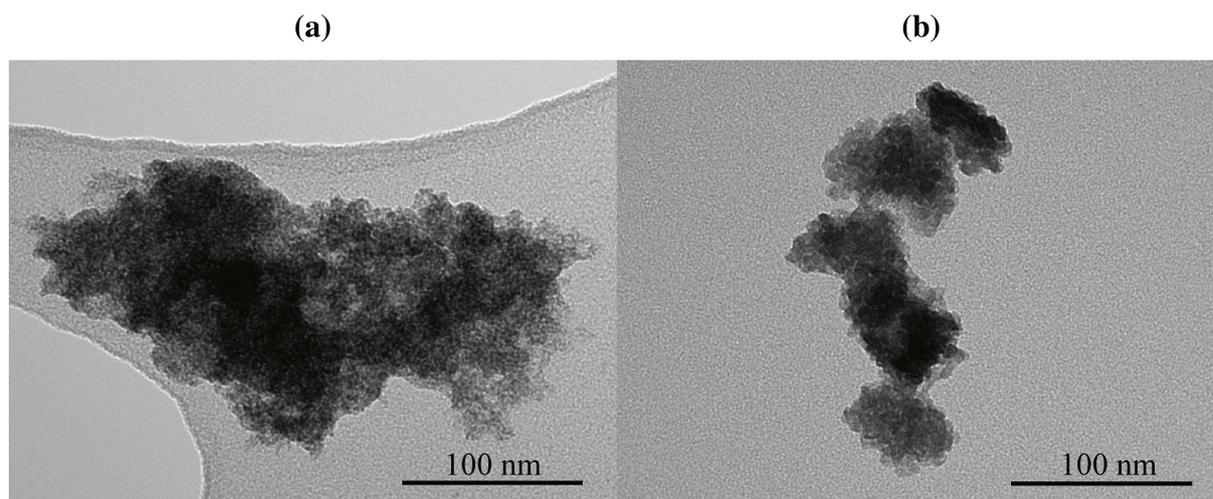


Figure II-31 Observations par MET réalisées pour des échantillons de thorite préparés par traitement à 60°C à partir de solutions de thorium et de silicium $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Th}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,0$ (après 51 jours) (a) ou $\text{pH}_{\text{initial}} = 6,2$ (après 101 jours) (b)

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon de thorite formé à 60°C à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$, a révélé une perte de masse de l'ordre de 9,85 mass.% entre 25 et 1000°C , correspondant au départ de 2 molécules d'eau par unité formulaire ThSiO_4 . Ce résultat peut être directement relié aux résultats obtenus pour les silicates d'actinide formés naturellement qui présentent souvent un taux d'hydratation semblable (cf. I.1.1). On pourrait alors considérer que le mécanisme de formation de la thorite observée dans ces conditions expérimentales s'approche de celui conduisant à la formation d'échantillons naturels de thorite.

Résumé

L'étude multiparamétrique menée pour étudier la formation du silicate de thorium a permis de proposer deux méthodes de synthèse de la thorite, la première réalisée en l'absence d'ions carbonate et la seconde à partir de milieux riches en ions carbonate. En l'absence d'espèces carbonatées, la synthèse de ThSiO₄ est favorisée dans des milieux acides à faiblement acides (pH initial voisin de 3), pour des concentrations en réactifs supérieures à $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour des températures de traitement hydrothermal supérieures à 160°C (en prenant pour références les essais réalisés pour un pH initial égal à 1) afin d'en favoriser l'état de cristallisation. Dans des milieux riches en espèces carbonatées, la formation de la thorite intervient en milieu faiblement basique ($7 \leq \text{pH} \leq 10,5$), est favorisée pour des concentrations en thorium et en silicium supérieures à $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour des températures de traitement hydrothermal supérieures à 150°C. Ainsi, la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel joue un rôle primordial sur la formation de la thorite en raison de la complexation du thorium, le rendant disponible pour réagir avec les espèces silicates. Par ces deux méthodes, des échantillons monophasés de ThSiO₄ ont été obtenus.

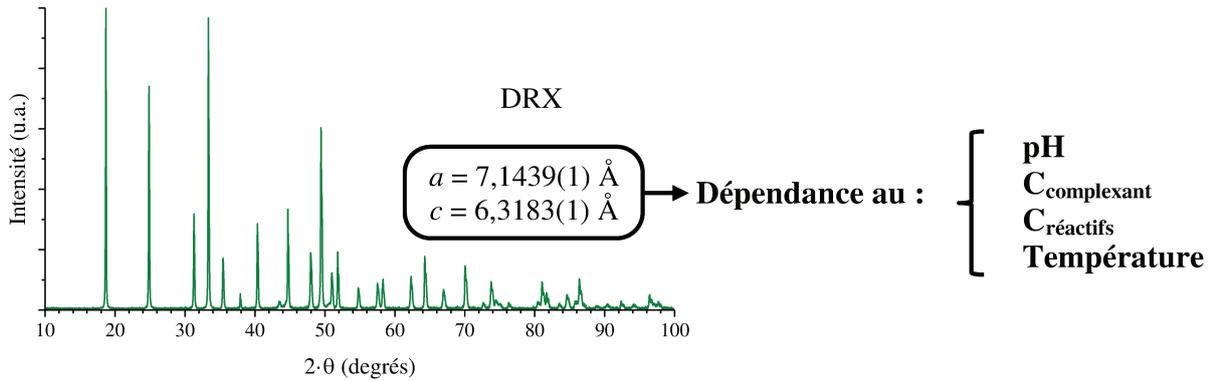
La méthode de synthèse retenue influence également la morphologie des échantillons de silicate de thorium. En effet, alors que des cristaux de forme bipyramidale à base carrée sont obtenus en l'absence d'ions carbonate, une morphologie de type lenticulaire est relevée en présence de faibles concentrations d'espèces carbonatées, évoluant vers une morphologie mieux définie pour des synthèses réalisées à plus fortes concentrations.

Pour ces deux méthodes, la température à laquelle est réalisé le traitement hydrothermal présente un fort impact sur la taille des cristallites formés et sur l'état de cristallinité de l'échantillon. Une diminution de la température de traitement favorise également l'insertion de groupements hydroxyde ou carbonate au sein de la structure.

Par ailleurs, la méthode de synthèse développée en l'absence d'ions carbonate ayant permis de former le silicate de thorium à 60°C, une étude de la cinétique de formation du silicate de thorium a permis mettre en évidence la formation, puis la croissance ou l'agglomération de colloïdes à base de silicate de thorium dont le rôle est probablement majeur lors de la formation de la thorite.

En résumé, les conditions associées aux deux méthodes de synthèses développées avec succès pour obtenir des échantillons purs de thorite seront transposées pour réaliser la préparation de silicate de plutonium.

SYNTHÈSE DE ThSiO₄ : DEUX MÉTHODES

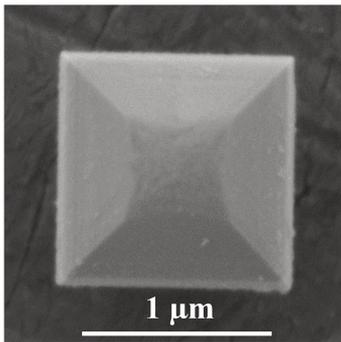


①

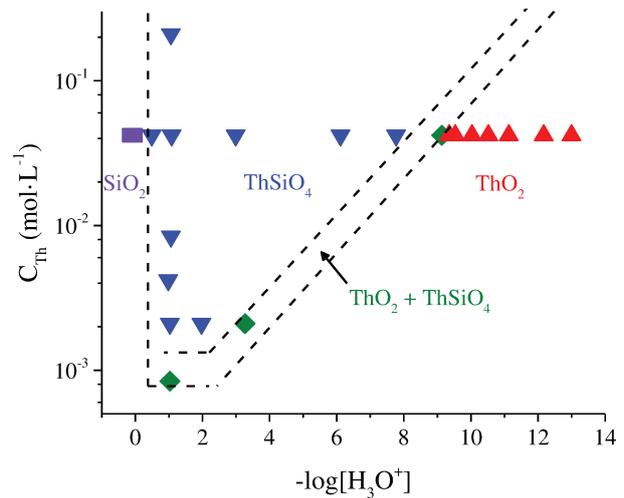
SYNTHÈSE EN ABSENCE D'IONS COMPLEXANTS



ou
 pH_{ini} = 1 → T ≥ 160°C
 ou
 pH_{ini} = 3 – 6 → T ≥ 40°C



Morphologie bipyramidale

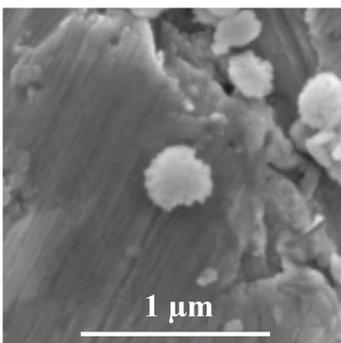


②

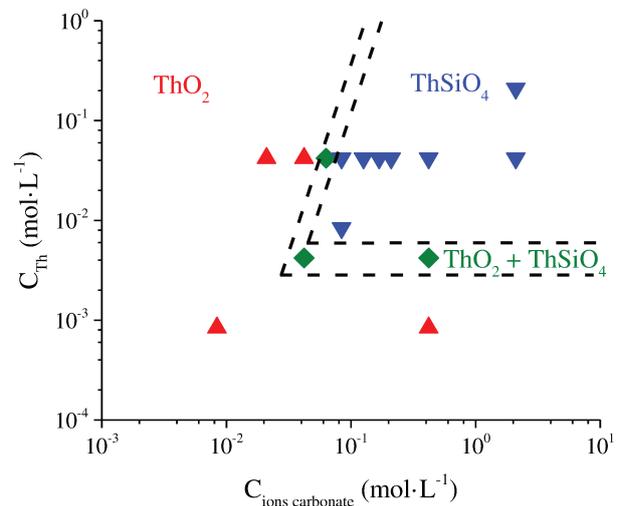
SYNTHÈSE EN MILIEU CARBONATE



et
 7 ≤ pH ≤ 10,5
 et
 T ≥ 150°C



Morphologie lenticulaire



Références

1. C. Frondel and R. L. Collette, *Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite*. The American Mineralogist, 1957. **42**, 759-765.
2. L. H. Fuchs and E. Gebert, *X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 243-248.
3. L. H. Fuchs and H. R. Hoekstra, *The preparation and properties of uranium(IV) silicates*. The American Mineralogist, 1959. **44**, 1057-1063.
4. H. R. Hoekstra and L. H. Fuchs, *Synthesis of coffinite - USiO₄*. Science, 1956. **123**, 105.
5. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO₄ der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41-48.
6. C. Keller, *Über die Festkörperchemie der Actiniden-oxide*. Karlsruhe Kernforschungszentrum report, 1964. **KFK 225**.
7. D. P. Sinha and R. Prasad, *On the synthetic preparation and lattice structure of thorite*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1973. **35**, 2612-2614.
8. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th_{1-x}U_xSiO₄ solid solutions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118, 2014. **118**, 302-307.
9. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, J. Ravaux, C. Poinssot and N. Dacheux, *Purification of uranothorite solid solutions from polyphase systems*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **441**, 73-83.
10. D. T. Costin, *Solutions solides d'uranothorite : de la préparation à la dissolution*. 2012, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
11. D. T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, S. Szenknect and J. Ravaux, *How to explain the difficulties in the coffinite synthesis from the study of uranothorite?* Inorganic Chemistry, 2011. **50**, 11117-11126.
12. D. T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, C. Poinssot, J. Ravaux and H. P. Brau, *Preparation and characterization of synthetic Th_{0.5}U_{0.5}SiO₄ uranothorite*. Progress in Nuclear Energy, 2012. **57**, 155-160.
13. S. Szenknect, D. T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge and N. Dacheux, *From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of USiO₄*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**, 6957-6968.
14. J. D. Bauer, S. Labs, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, S. Weiss, H. Curtius, D. Bosbach and B. Winkler, *The crystal structures of synthetic coffinite, USiO₄, and uranothorite, U_xTh_{1-x}SiO₄, analyzed by powder diffraction*. DESY annual report, 2013.
15. S. Labs, C. Hennig, S. Weiss, H. Curtius, H. Zänker and D. Bosbach, *Synthesis of coffinite, USiO₄, and structural investigations of U_xTh_(1-x)SiO₄ solid solutions*. Environmental science & technology, 2014. **48**, 854-860.
16. S. Labs, *Secondary uranium phases of spent nuclear fuel - coffinite, USiO₄, and studtite, UO₄·4H₂O - Synthesis, characterization, and investigations regarding phase stability*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2015. **267**.
17. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, USiO₄, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687-6696.
18. X. Guo, A. Mesbah, N. Clavier, C. Poinssot, D. Wu, H. Xu, N. Dacheux, R. C. Ewing and A. Navrotsky, *Energetics of a uranothorite (Th_{1-x}U_xSiO₄) solid solution*. Chemistry of Materials, 2016. **28**, 7117-7124.
19. A. Mesbah, N. Clavier, M. J. Lozano-rodriguez, S. Szenknect and N. Dacheux, *Incorporation of thorium in the zircon structure type through the Th_{1-x}Er_x(SiO₄)_{1-x}(PO₄)_x thorite-xenotime solid solution*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**, 11273-11282.

20. A. V. Knyazev, M. E. Komshina and I. A. Savushkin, *Synthesis and high-temperature X-ray diffraction study of thorium orthosilicate*. Radiochemistry, 2017. **59**, 225-228.
21. R. Valero, *Mécanismes de la synthèse hydrothermale du zircon*. 1997, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.
22. L. Mazeina, S. V. Ushakov, A. Navrotsky and L. A. Boatner, *Formation enthalpy of ThSiO₄ and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. **69**, 4675-4683.
23. R. J. M. Konings, K. Popa, F. Wastin and E. Colineau, *The low-temperature heat capacity and standard entropy of synthetic huttonite ThSiO₄*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2008. **40**, 931-934.
24. E. D. A. Ferriss, R. C. Ewing and U. Becker, *Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions*. American Mineralogist, 2010. **95**, 229-241.
25. D. E. Harlov, R. Wirth and C. J. Hetherington, *The relative stability of monazite and huttonite at 300-900°C and 200-1000 MPa: metasomatism and the propagation of metastable mineral phases*. American Mineralogist, 2007. **92**, 1652-1664.
26. I. R. Shein, K. I. Shein and A. L. Ivanovskii, *Thorite versus huttonite: stability, electronic properties and X-ray emission spectra from first-principle calculations*. Physics and Chemistry of Minerals, 2006. **33**, 545-552.
27. R. D. Schuiling, L. Vergouwen and H. van der Rust, *Gibbs energies of formation of zircon (ZrSiO₄), thorite (ThSiO₄), and phenacite (Be₂SiO₄)*. American Mineralogist, 1976. **61**, 166-168.
28. M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck and D. Rai, *Chemical thermodynamics of thorium*. 2009: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
29. R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher pressure*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1995. **2131**.
30. M. P. Jensen, *Competitive complexation studies of europium(III) and uranium(VI) complexation by aqueous orthosilicic acid*. 1994, Ph.D. Thesis. Florida State University: Tallahassee, FL, United States.
31. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
32. C. Riglet-Martial, I. Laszak, L. Bion and P. Vitorge, *Competition carbonate-silicate sur la complexation des actinides en milieu argileux riche en silice*, in *Note Technique*. 2000, CEA.
33. V. Peretroukhine, C. Riglet-Martial, H. Capdevila, V. Calmon, P. Bienvenu and I. Laszak, *Effect of soluble silicates on the solubility of thorium(IV) hydrous oxide*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2002. **Supplement**, 516-519.
34. V. Neck and J. I. Kim, *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. **89**, 1-16.
35. C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A. C. Scheinost and H. Zänker, *Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013. **103**, 197-212.
36. H. Zänker and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides : A brief review*. Journal of Contaminant Hydrology, 2014. **157**, 87-105.
37. H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler and A. Ikeda-Ohno, *Oxyhydroxy silicate colloids: a new type of waterborne actinide(IV) colloids*. Chemistry Open, 2016. **5**, 174-182.

38. M. Taylor and R. C. Ewing, *The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite*. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **34**, 1074-1079.
39. J. Holzer and G. McCarthy, *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) collection*. 1991.
40. R. W. G. Syme, D. J. Lockwood and H. J. Kerr, *Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO₄) and thorite (ThSiO₄)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977. **10**, 1335-1348.
41. R. Caruba, A. Baumer and P. Hartman, *Crystal growth of synthetic zircon round natural seeds*. Journal of Crystal Growth, 1988. **88**, 297-302.
42. C. Frondel, *Hydroxyl substitution in thorite and zircon*. United State Departement of the Interior Geological Survey, 1953. **Trace Elements Investigation Report 327**.
43. J. Martinez, *Frittage des oxydes (U,Ce)O₂ et (U,Pu)O₂ : influence des paramètres physico-chimiques hérités de la préparation et de la conversion des précurseurs*. 2014, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
44. J. Martinez, F. Audubert, N. Clavier and N. Dacheux. *Procédé de préparation d'une poudre d'oxyde métallique, procédé de fabrication d'une pastille d'oxyde métallique et utilisations des poudre et pastille telles qu'obtenues selon ces procédés*. Areva NC and (CEA) Commissariat à l'Energie Atomique, France, 2014, **1450276**.
45. H. Gailhanou, C. Tournassat and Henry B., *Projet SYNTHESSES EAUX - Protocoles de synthèse de fluides représentatifs de différentes configurations de l'alvéole HA*. 2016, BRGM.
46. E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé and L. Duro, *Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie*. Applied Geochemistry, 2014 **49**, 225-236.
47. S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H. P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R. C. Ewing and N. Dacheux, *First experimental determination of the solubility constant of coffinite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016. **181**, 36-53.
48. M. E. Marisa, S. Zhou, B. C. Melot, G. F. Peaslee and J. R. Neilson, *Paracrystalline disorder from phosphate ion orientation and substitution in synthetic bone mineral*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**, 12290-12298.
49. P. Vitorge, H. Capdevila and L. Delmau. *Actinide(IV) in carbonate media*. in 25èmes Journées des Actinides. 1995. L'Aquila (Italia).
50. R. Valero, B. Durand, J. L. Guth and T. Chopin, *Hydrothermal synthesis of porous zircon in basic fluorinated medium*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**, 311-318.

Chapitre III :
Comparaison avec les
 systèmes U(IV)–silicate
 et Np(IV)–silicate

III.1. État de l'art sur le système U(IV)-silicate

III.1.1. Synthèse de la coffinite en conditions hydrothermales

La synthèse de USiO_4 en conditions hydrothermales a été reportée pour la première fois par Hoekstra et Fuchs en 1956 [1]. Ce protocole consiste à préparer un gel à base d'uranium (IV) et de silicate sous atmosphère inerte (N_2), afin d'éviter l'oxydation de l'U(IV) en U(VI), puis à procéder à son traitement en conditions hydrothermales. Le gel est obtenu par alcalinisation d'une solution de chlorure d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium (solution équimolaire de concentration $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par ajout de soude jusqu'à atteindre un pH faiblement basique ($\text{pH} = 8 - 10$). Le gel est alors séparé de la solution par centrifugation puis traité en conditions hydrothermales à 250°C durant 4 à 5 jours. Néanmoins, ce protocole est décrit comme étant assez peu reproductible [2]. Une modification de ce protocole a été proposée par les mêmes auteurs. Elle a consisté à ajouter une espèce considérée comme étant un tampon pH au sein du milieu réactionnel. Ainsi, l'ajout d'ions carbonate (à des concentrations comprises entre 0,1 et $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) favorise alors la synthèse de la coffinite. Cette phase a été obtenue à l'issue de traitements hydrothermaux à des températures comprises entre 200 et 360°C et pour des durées s'étendant de 1 à 5 jours.

Un protocole similaire a par la suite été proposé par Keller [3, 4]. Il consistait à préparer un gel constitué de UO_2 et de SiO_2 par co-précipitation ammoniacale à partir d'une solution d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium sous atmosphère inerte (Ar). Après séparation de la phase liquide puis lavage, ce gel a subi un traitement en conditions hydrothermales en milieu NaHCO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durant 7 jours à 230°C pour former USiO_4 . Il est également indiqué que pour l'ensemble des actinides à l'exception du thorium, un large excès en ions silicate (de l'ordre de 50% à 100%) était nécessaire pour obtenir la phase USiO_4 avec un bon rendement par ce protocole. La coffinite a également été obtenue par Mulak [5] en 1977 en utilisant un protocole proche de celui présenté par Fuchs et Hoekstra [2].

Un autre protocole de préparation de la coffinite, inspiré de celui proposé par Fuchs et Hoekstra, a été reporté en 1991 par Pishva [6]. Celui-ci repose sur la préparation d'une solution d'uranium (IV) par réduction d'une solution d'uranium (VI) grâce à l'ajout d'un amalgame de zinc. Les ions silicate sont alors introduits en quantité équimolaire sous forme de métasilicate de sodium tandis que le pH de la solution est ensuite ajusté autour de 6 avant de procéder au traitement hydrothermal durant 24 heures à 250°C . Néanmoins, les interprétations fournies par les auteurs ont par la suite été jugées contestables (notamment

concernant l'identification des phases formées à partir des raies DRX de la coffinite au sein des produits de synthèse) [7].

La formation de coffinite selon un protocole proche de celui de Keller [4] a également été reportée par Amme *et al.* [8] en 2002. Cependant, dans cette étude les bandes identifiées par spectroscopie Raman comme étant caractéristiques de la coffinite (entre 1150 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}) apparaissent très peu intenses et fortement décalées par rapport aux valeurs reportées par la suite par Clavier *et al.* pour les bandes d'élongation de la coffinite ($\nu_3 = 919\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_1 = 906\text{ cm}^{-1}$) [9]. La formation de USiO_4 dans ces conditions est donc très incertaine.

Toujours sur la base du protocole de Fuchs et Hoekstra [2], la synthèse de la coffinite a été reportée par Pointeau *et al.* en 2009 [10-15], sans séparation du gel par centrifugation. Ce protocole a consisté à préparer une solution d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium (en excès) sous atmosphère réductrice (N_2/H_2 5%) dont le pH est ensuite ajusté autour de 8 par ajout de soude, puis tamponné par l'ajout de NaHCO_3 de façon à obtenir une solution contenant des ions carbonate à la concentration de $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution est, par la suite, placée en conditions hydrothermales durant 1 à 4 jours à 250°C pour conduire à la formation de USiO_4 . Le protocole mis au point par Pointeau *et al.* [10] a ensuite été repris par Reynolds [16] en travaillant sur des quantités équimolaires d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium.

La formation de coffinite par cette méthode a également été observée par Labs *et al.* [17, 18] en procédant à des traitements hydrothermaux à 250°C sur 7 jours. En travaillant en très large excès de silicate par rapport à l'uranium, ces auteurs ont formé de la coffinite exempte d'uraninite mais contenant de larges quantités de silice amorphe. Il est important de souligner que l'ensemble des protocoles précédemment décrits conduisent à la formation de coffinite en présence de phases secondaires, principalement de UO_2 et de SiO_2 .

C'est en 2015 que Mesbah *et al.* [19] ont proposé une optimisation du protocole de formation de la coffinite. Ce dernier était basé sur la synthèse hydrothermale de la coffinite avec un rendement élevé (de l'ordre de 70 mol.%), suivi d'une série d'étapes de lavages en milieux acide et basique permettant respectivement la dissolution préférentielle de UO_2 et de SiO_2 . À l'issue de ces étapes, la coffinite, USiO_4 , est obtenue en tant que phase pure. Ce protocole de synthèse repose sur la préparation d'une solution d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium sous atmosphère inerte (Ar) en considérant un large excès de silicate (de l'ordre de 100%). Une incursion à haut pH est ensuite réalisée par ajout de soude (pH = 10 – 12) avant de diminuer le pH du milieu de synthèse jusqu'à 8,7 par ajout de

NaHCO₃ (tampon) puis d'effectuer un traitement hydrothermal à 250°C sur une durée supérieure à 5 jours. L'incursion à une valeur élevée de pH permettrait la formation de complexes mixtes d'hydroxo-silicate d'actinide similaires à ceux reportés dans le cas du thorium (cf. III.1.3). Des traitements en conditions hydrothermales à plus basse température ont également montré que la coffinite pouvait être formée dès 150°C.

III.1.2. Données thermodynamiques associées à la coffinite

Bien que la coffinite soit une phase de forte occurrence au sein des gisements uranifères (cf. I.1.1), la détermination de son produit de solubilité standard a montré que cette phase était métastable à température ambiante par rapport à un mélange constitué de UO_{2(cr)} et de SiO_{2(quartz)} [20] (Tableau III-1). Ce résultat pourrait en partie expliquer les difficultés rencontrées lors de la synthèse.

Tableau III-1 Données thermodynamiques relatives à la formation des silicates d'uranium à partir des éléments pris dans leur état standard d'après [20].

Phase	$\Delta_f G^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ_{298K,ox}$ (kJ/mol)	Référence
USiO ₄	- 1891,2	- 2001,2	- 369,3	- 3,1	[21]
	- 1882,4	- 1990,3	- 362,2	5,7	[22]
	- 1886 ± 20	---	---	2	[23]
	- 1883,6 ± 4,0	- 1991,3 ± 5,4	- 361 ± 12	- 4,5	[24, 25]
	- 1915,9 ± 32,4	- 2021,7 ± 30,3	- 355 ± 7	- 27,8	[26]
	- 1872 ± 43	- 2101 ± 65	- 767 ± 50	16	[27]
	- 1872,6 ± 3,8	- 1980,3 ± 7,4	- 361 ± 12	15,5	[28]
	- 1862,3 ± 7,8	- 1970,0 ± 4,2	- 361 ± 12	25,8	[29]
	- 1867,6 ± 3,2	- 1970,0 ± 4,2	- 344 ± 25	20,5	[20]
UO ₂ (uraninite)	- 1031,7 ± 1,0	- 1084,9 ± 1,0	---	---	[30]
	- 1031,8 ± 1,0	- 1085,0 ± 1,0	---	---	[25]
SiO ₂ (quartz)	- 856,3 ± 1,0	- 910,7 ± 1,0	---	---	[30]

III.1.3. Espèces silicate d'U(IV) en solution

La formation de complexes entre l'uranium (IV) et les ions silicate n'a jamais été mise en évidence expérimentalement. Néanmoins, une constante de formation a été estimée pour

l'espèce $U(OH)_3(OSi(OH)_3)_3^{2-}$ sur la base d'une analogie entre le thorium (IV) et l'uranium (IV) et de la constante déterminée par Rai *et al.* [31] pour $Th(OH)_3(OSi(OH)_3)_3^{2-}$, $\log(K^\circ) = -18,4 \pm 0,7$ (cf. **Annexe F**). La valeur obtenue est comprise entre $\log(K^\circ) = -18,4$ et $-20,2$ et dépend de la valeur retenue pour le produit de solubilité de $UO_{2(am)}$ (**Réaction III-1**) [19].



De façon similaire à ce qui a été observé dans le cas du thorium (cf. **II.1.5**), l'obtention de colloïdes à base de silicates d'uranium (IV) a été reportée dans $NaHCO_3$ [32-36] (à des concentrations de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). L'étude de ces colloïdes par spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de mettre en évidence une similitude entre le voisinage de l'uranium au sein de ces colloïdes et celui attendu au sein de la structure de la coffinite [32].

Une étude comparative entre des résultats obtenus par DRX (observation d'une structure similaire à celle de UO_2) et par spectroscopie d'absorption des rayons X (mise en évidence de la formation d'espèces silicatées d'uranium (IV) présentant une structure similaire à celle de la coffinite) a récemment permis d'estimer que ces colloïdes pourraient s'organiser selon une structure cœur-coquille [36]. Le cœur de ces particules serait constitué de nanocristaux d'uraninite présentant une taille de l'ordre de 1,5 nm, expliquant les résultats obtenus par DRX. Ces cristaux seraient entourés d'une coquille faiblement organisée de silicate d'uranium (IV). Les particules ainsi constituées présentent une taille de l'ordre 5 à 6 nm, justifiant les résultats obtenus en EXAFS. En effet, dans ces conditions, la coquille, constitue l'essentiel du volume des particules colloïdales et concentre la majeure partie de l'uranium, moyennant le spectre EXAFS vers un environnement de type silicate.

III.2. Synthèse de $USiO_4$ en absence d'ions carbonate

III.2.1. Essais de synthèse de $USiO_4$ en absence d'ions carbonate

III.2.1.1. Précurseurs en phase aqueuse

Sur la base des résultats obtenus lors de la synthèse du silicate de thorium en absence d'ions carbonate, ainsi que des résultats reportés dans le premier protocole proposé par Hoekstra et Fuchs pour la formation de la coffinite [1] (cf. **III.1.1**), la formation de $USiO_4$ en absence d'ions carbonate pourrait être envisagée.

Les principales différences entre les conditions de synthèse pour ces deux systèmes reposent sur la nécessité de travailler en milieu chlorhydrique et sous atmosphère inerte (Ar) afin d'éviter toute oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) par les ions nitrate ou par l'air.

Des expériences de synthèse du silicate d'uranium ont donc été menées sur la base du protocole développé pour la synthèse de la thorite en absence d'ions carbonate (cf. II.2.1) en limitant les risques d'oxydation. La durée de traitement hydrothermale a quant à elle été prolongée, passant de 1 à 10 jours, afin de favoriser la cristallisation de la coffinite.

Une série de synthèses a ainsi été réalisée à différents pH, pour des concentrations en uranium comprises entre $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sans aboutir à la formation de USiO_4 mais uniquement à la précipitation d'un mélange constitué de UO_2 et de SiO_2 , comme en attestent les diagrammes DRX (**Figure III-1**). Ce résultat montre à nouveau la faible reproductibilité du protocole de synthèse en absence d'ions carbonate proposé par Fuchs et Hoekstra [2]. D'après les résultats obtenus pour le thorium, on peut supposer que la concentration des réactifs joue un rôle prédominant sur la formation de USiO_4 , le protocole proposé par Hoekstra et Fuchs consistant à ne traiter qu'un gel humide de UO_2 et de SiO_2 (correspondant à des concentrations élevées en uranium et en silicium) alors que les expériences présentées ci-dessous ont été réalisées à partir d'ions présents en solution. Cependant, ce protocole étant décrit comme peu reproductible, la transposition directe au plutonium semble difficilement envisageable.

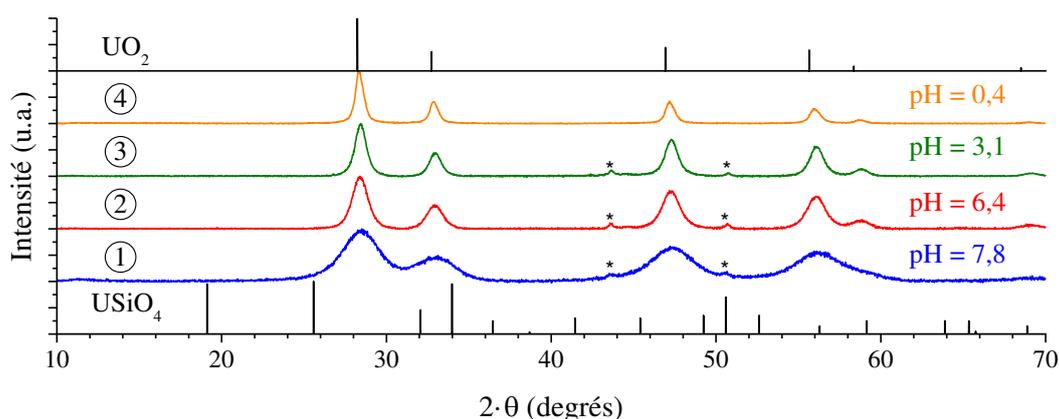


Figure III-1 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,8$ (①), $6,4$ (②), $3,1$ (③) et $0,4$ (④). Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].

Les expériences ainsi réalisées ont néanmoins permis d’observer une différence de comportement concernant la précipitation de l’oxyde d’uranium et de la silice en fonction du pH (**Figure III-2**). En effet, les analyses par DRX ont montré un élargissement des pics associés à l’uraninite lorsque le pH augmente, cette variation correspondant probablement à une diminution de la taille des cristallites d’oxyde d’uranium formés en milieu alcalin. De plus, l’analyse par spectroscopie infrarouge (**Figure III-2**) a révélé la présence de SiO₂ amorphe au sein des échantillons préparés en milieu acide. Pour les traitements réalisés en milieu alcalin, les spectres observés s’approchent de ceux obtenus dans le cas du thorium pour des valeurs élevées de pH (cf. **II.2.2**). Ils comportent notamment une bande large autour de 1020 cm⁻¹ avec deux épaulements (autour de 1175 cm⁻¹ et 900 cm⁻¹), permettant de suggérer un comportement analogue entre le thorium et l’uranium dans ces conditions. Dans le cas du thorium, Rai *et al.* [31] indiquent que les spectres observés en milieu alcalin correspondent à de la silice adsorbée à la surface de particules de ThO₂ nanométriques. Cette hypothèse pourrait être complétée par les résultats des expériences de Neill *et al.* [36] qui suggèrent l’adsorption d’un silicate d’uranium amorphe à la surface de nanoparticules d’uraninite pour des valeurs élevées de pH. Par conséquent, les résultats obtenus au cours de cette étude en pH peuvent être interprétés comme correspondant à une précipitation disjointe de SiO₂ et de UO₂ en milieu acide, alors qu’en milieu alcalin des interactions seraient observées entre les deux phases conduisant à la sorption d’une couche de silice ou d’un silicate d’uranium amorphe en surface de nanoparticules d’oxyde d’uranium.

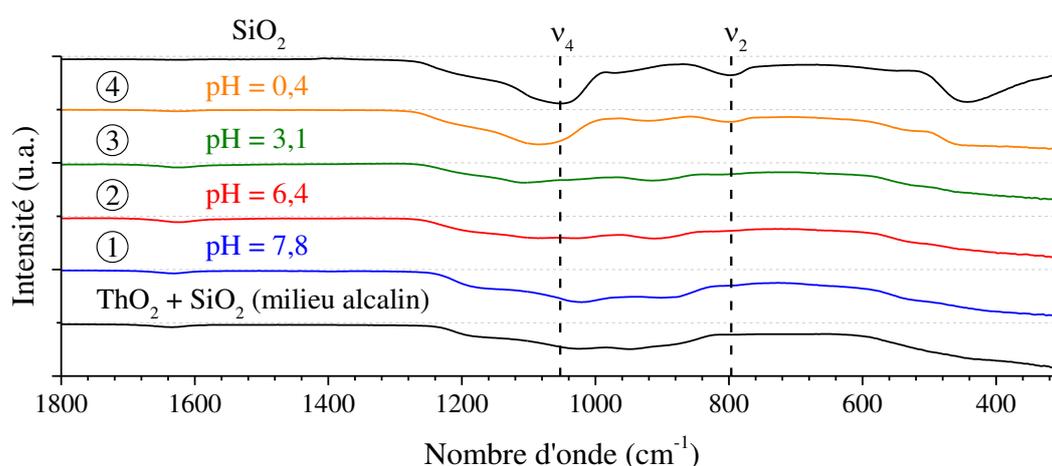


Figure III-2 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,8$ ①, $6,4$ ②, $3,1$ ③ et $0,4$ ④.

III.2.1.2. Synthèses à partir de précurseurs hydroxyde

La transposition directe à l'uranium des expériences ayant permis de former ThSiO_4 (cf. II.2.5) à partir d'un mélange de $\text{Th}(\text{OH})_4$ de surface spécifique élevée (préparé selon le protocole reporté par Martinez *et al.* [39, 40], **Annexe H**) et de SiO_2 nanométrique porté en conditions hydrothermales ($t = 24$ heures, $T = 250^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1$) n'a pas permis de former USiO_4 . En effet, comme le montrent les résultats d'analyses par DRX (**Figure III-3**) et par spectroscopie infrarouge (**Figure III-4**), un mélange constitué de UO_2 et de SiO_2 amorphe a systématiquement été obtenu. En revanche, l'état de cristallinité de UO_2 est particulièrement bon, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence de processus de dissolution et de re-précipitation en milieu acide. Cela suggère également de très faibles interactions entre l'uranium (IV) et les ions silicate dans de telles conditions expérimentales.

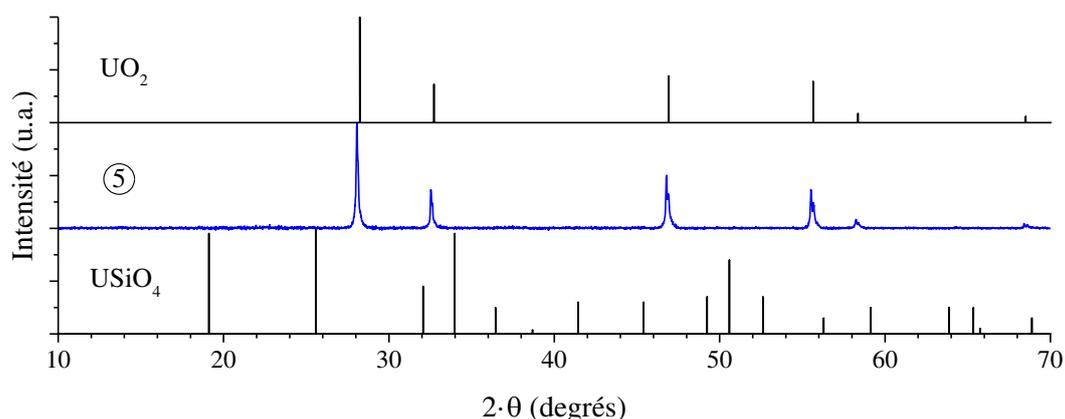


Figure III-3 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon préparé à partir d'un mélange d'hydroxyde d'uranium (IV) et de silice nanométriques, traité en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 24$ heures) en considérant des concentrations en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale en pH égale à 1,0 ⑤. Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].

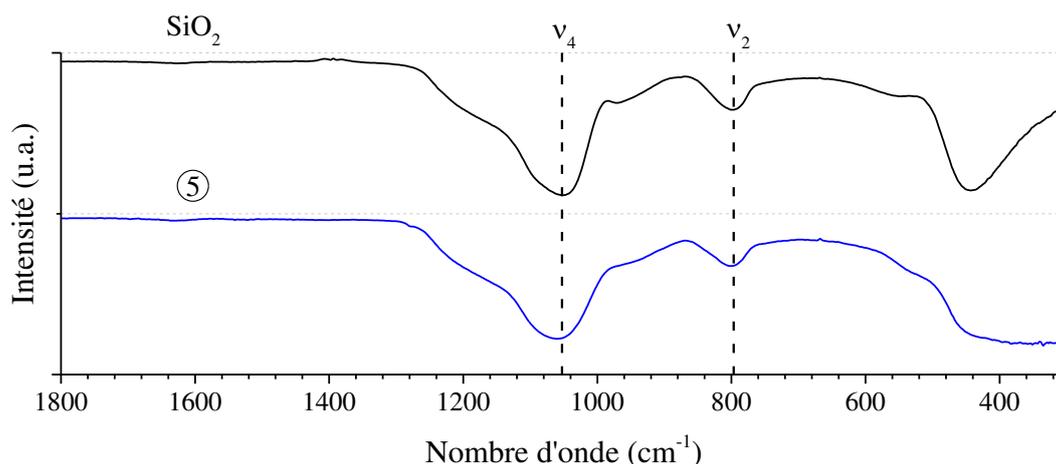


Figure III-4 Spectre infrarouge enregistré pour un échantillon préparé à partir d'un mélange d'hydroxyde d'uranium (IV) et de silice nanométriques, traité en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures) en considérant des concentrations en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale en pH égale à 1,0 ⑤.

III.2.2. Comportement de l'uranium (IV) en milieu riche en ions silicate

La réactivité de l'uranium (IV) en présence d'ions silicate a également été étudiée à température ambiante en procédant à l'ajout d'une solution d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique à une solution de métasilicate de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de manière à obtenir un très large excès en ions silicate par rapport à l'uranium (IV) en milieu fortement alcalin, $\text{pH} \geq 13$. Après centrifugation (12 minutes à 14000 rpm), la formation d'un précipité constitué de UO_2 et de SiO_2 et d'une solution contenant des complexes ou de colloïdes de silicates d'uranium (IV) a été obtenue.

La solution ainsi obtenue demeure stable pendant plusieurs semaines sous atmosphère inerte mais présente une forte tendance à l'oxydation sous air. L'analyse de cette solution par spectroscopie UV-visible suggère la formation de complexes silicatés similaires aux solutions colloïdales de silicate d'uranium (IV) reportées dans la littérature en milieu carbonate (**Figure III-5**). La contribution localisée entre 600 nm et 700 nm est caractéristique de la présence d'uranium (IV) [33], tandis que la signature de l'ion moléculaire uranyl (multiples bandes entre 350 nm et 450 nm) n'a pas été mise en évidence.

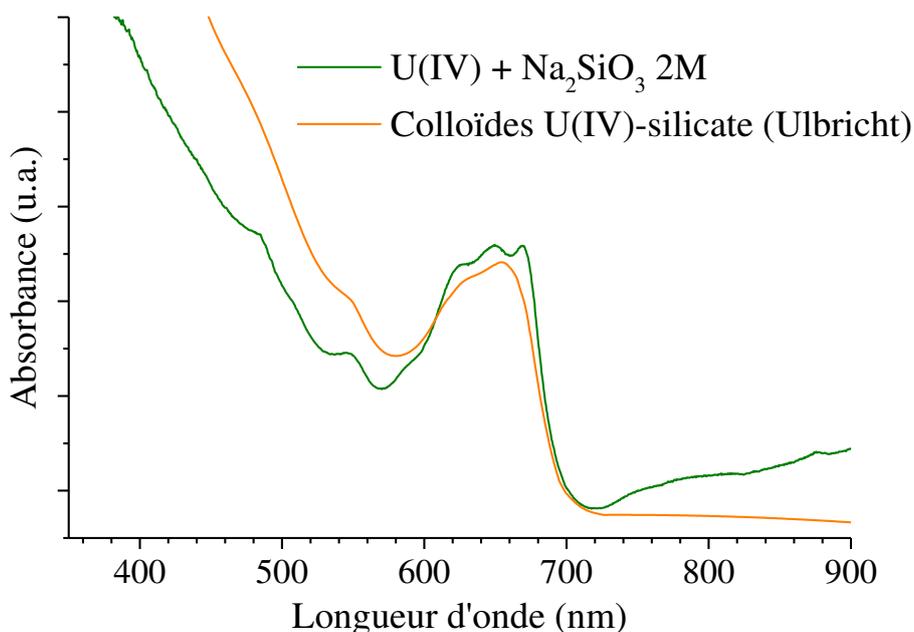


Figure III-5 Spectres UV-visible obtenu lors de la préparation d’une solution de U(IV) en milieu Na_2SiO_3 2 mol·L⁻¹ et reporté dans la littérature pour les colloïdes à base de silicates d’uranium (IV) [33]. Les signaux ont été normalisés à des fins de comparaison (absorbance à $\lambda = 649$ nm de 0,60 pour ce travail contre 0,03 dans la littérature [33]).

En complément de ces résultats, une étude par diffusion des rayons X aux petits angles de la solution formée a mis en évidence la présence de particules en solution dont les dimensions dépassent la limite d’échelle de taille accessible par SAXS (environ 10 nm) et ce dès les premiers temps de mesure. Ce résultat pourrait correspondre à la formation de particules colloïdales de plus grande dimension. À titre de comparaison, les colloïdes de silicate d’uranium (IV) reportées par Neill *et al.* [36] présentent des tailles de l’ordre de 1 à 10 nm.

La formation des espèces complexées ou colloïdales de silicate d’uranium aurait *a priori* pu constituer un intermédiaire favorable à la formation de USiO_4 . Néanmoins, le traitement de ces solutions en conditions hydrothermales à 150°C et 250°C n’a pas permis d’aboutir à la formation de coffinite.

III.3. Synthèse de USiO_4 en milieu carbonate

III.3.1. Transposition du protocole optimisé pour ThSiO_4

Sur la base des résultats obtenus lors de la synthèse de ThSiO_4 en présence d'ions carbonate (cf. II.3) et de ceux reportés pour la coffinite (cf. III.1.1), la formation de USiO_4 en présence d'ions carbonate a été étudiée selon le protocole ayant conduit à la formation de ThSiO_4 (cf. II.3.1). Ces expériences ont été réalisées en procédant à la préparation d'une solution d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique et de Na_2SiO_3 (concentrations en uranium comprises entre $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dont l'acidité a été ajustée autour de $\text{pH} = 8$ par ajout de soude puis d'une quantité déterminée d'hydrogénocarbonate de sodium (concentrations totales en ions carbonate comprises entre $C_{\text{carbonate}} = 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Afin de prendre en compte les contraintes liées aux expériences impliquant de l'uranium (IV), les synthèses ont été réalisées en milieu chlorhydrique et sous atmosphère inerte (Ar). Tous les mélanges obtenus ont été traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$).

Conformément à ce qui était reporté dans la littérature [7, 27], ces expériences n'ont pas permis d'aboutir à la formation de coffinite, quelle que soit la concentration en ions carbonate introduite (Figure III-6). De plus, il semble qu'il n'y ait pas de variation nette de la cristallinité de UO_2 en fonction de la concentration en ions carbonate introduite au sein du milieu réactionnel.

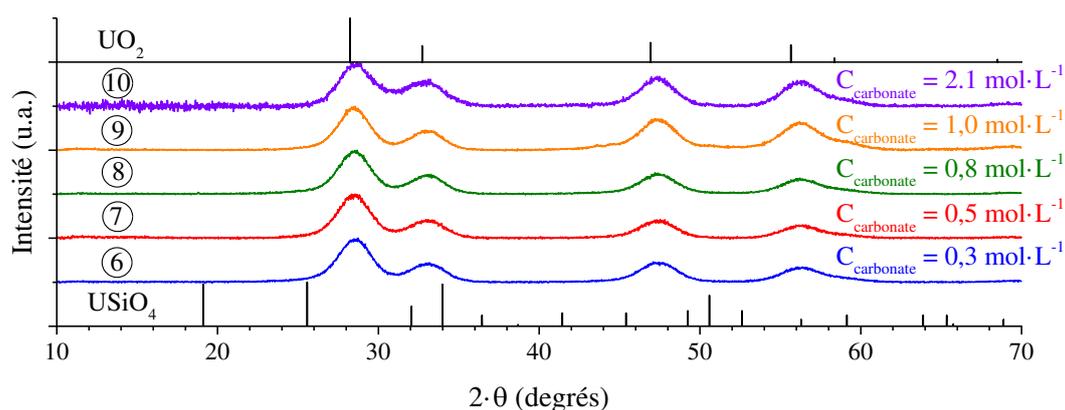


Figure III-6 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à $8,7$ et des concentrations variables en ions carbonate : $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩. Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].

Dans les conditions expérimentales de cette étude, la phase UO_2 présente généralement une surstœchiométrie en oxygène (caractérisée par un paramètre de maille a plus faible que celui attendu pour UO_2 [41-43]). Cette surstœchiométrie peut être attribuée à une oxydation partielle de l'U(IV) soit au sein de la solution mère, soit lors du traitement en conditions hydrothermales. Plus probablement, elle peut aussi résulter de l'oxydation sous air des oxydes d'uranium nanométriques obtenus à l'issue des traitements hydrothermaux, notamment lors des étapes de séchage, de lavage et de caractérisation réalisées sous air.

La caractérisation des solides par spectroscopie infrarouge a conduit à l'obtention de spectres similaires à ceux obtenus pour des valeurs élevées de pH et en l'absence d'ions carbonate, ce qui pourrait traduire la présence de silice ou de silicate amorphe adsorbé à la surface de l'oxyde d'uranium (**Figure III-7**).

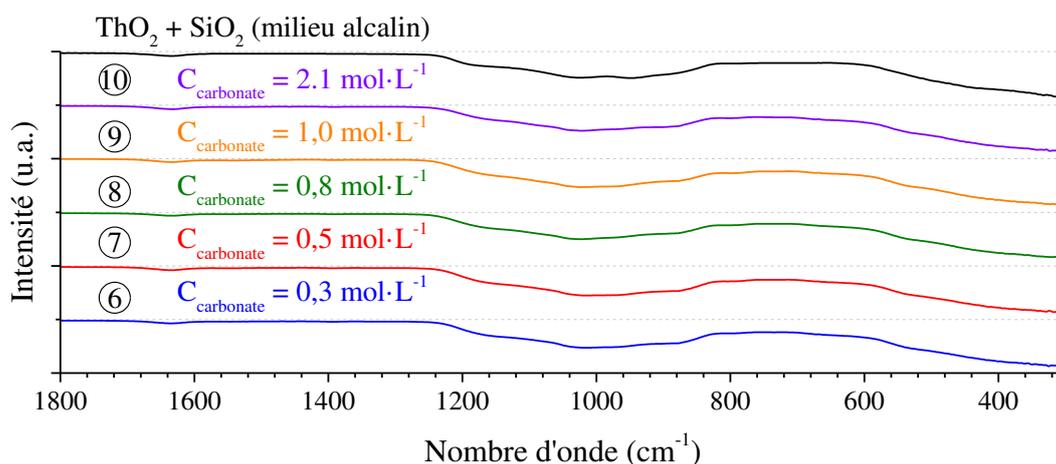


Figure III-7 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑥, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩.

III.3.2. Synthèse en milieu carbonate avec incursion en milieu basique

La synthèse de silicate d'uranium a été entreprise selon le protocole proposé par Mesbah *et al.* [19] en procédant à la préparation d'une solution d'uranium (IV) et de silicate dont le pH est ajusté jusqu'à pH = 12 par ajout de soude concentrée ($8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) puis ramené à pH = 8,7 par ajout d'hydrogénocarbonate de sodium.

Selon ce protocole, un mélange constitué de USiO_4 et de UO_2 a été obtenu, comme cela a été observé par DRX (**Figure III-8**). Les paramètres de maille obtenus pour la phase USiO_4 (groupe d'espace $I4_1/amd$) par affinement par la méthode de Rietveld (**Figure III-9**) atteignent $a = 6,9897(2) \text{ \AA}$, $c = 6,2596(2) \text{ \AA}$, $V = 305,82(1) \text{ \AA}^3$, ce qui est en bon accord avec ceux reportés dans la littérature pour cette phase : $a = 6,9879(1) \text{ \AA}$, $c = 6,2614(1) \text{ \AA}$, $V = 305,75(1) \text{ \AA}^3$ [19]. Par ailleurs, les résultats obtenus suggèrent que de très fortes concentrations en ions carbonate dans le milieu réactionnel favorisent la formation de l'oxyde ; une concentration minimale en ions carbonate de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est cependant imposée par l'étape d'incursion en milieu alcalin dans nos conditions de synthèse afin de ramener le pH à une valeur voisine de 8,7.

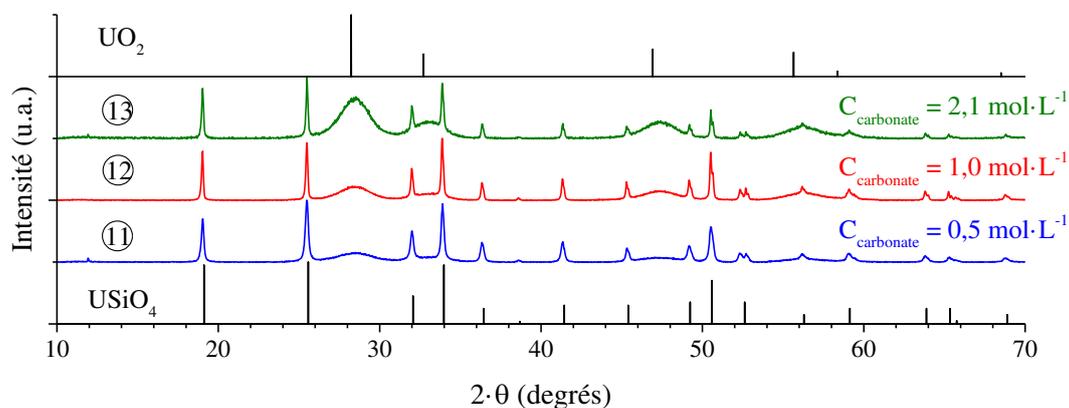


Figure III-8 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19], en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (11), $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (12) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (13). Les raies DRX caractéristiques de USiO_4 et de UO_2 sont respectivement extraites de [37] et [38].

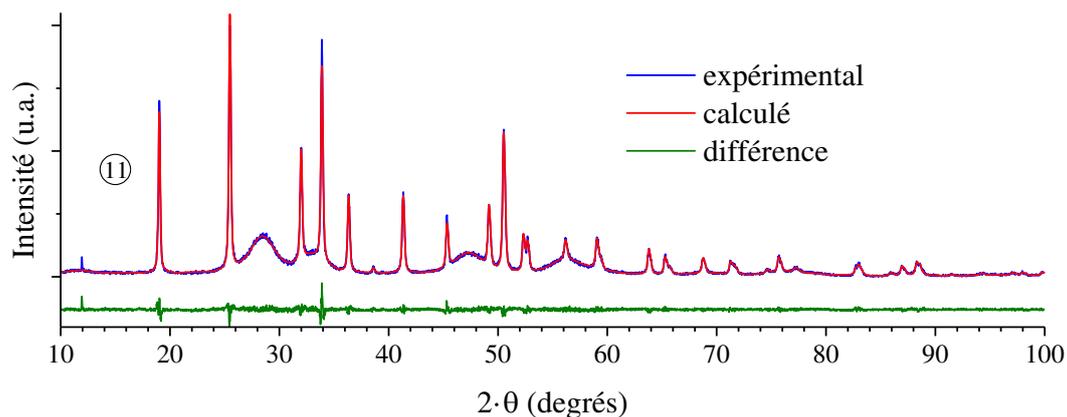


Figure III-9 Résultats d'affinement Rietveld obtenus pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19] en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et une concentration en ions carbonate de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪. USiO_4 : groupe d'espace $I4_1/amd$, $a = 6,9897(2) \text{ \AA}$, $c = 6,2596(2) \text{ \AA}$, $V = 305,82(1) \text{ \AA}^3$, $42 \pm 1 \text{ mass.}\%$; UO_{2+x} : groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ $a = 5,4324(7) \text{ \AA}$, $V = 160,32(4) \text{ \AA}^3$, $58 \pm 1 \text{ mass.}\%$

Une fois de plus, le paramètre de maille de l'oxyde d'uranium obtenu en tant que phase secondaire au cours de ces synthèses ($a = 5,4324(7) \text{ \AA}$) est caractéristique d'un oxyde surstœchiométrique, UO_{2+x} , se caractérisant par un paramètre de maille plus faible que celui attendu pour UO_2 ($a = 5,4682 \text{ \AA}$) [41-44]. Cependant, comme cela a été évoqué précédemment, il apparaît difficile de déterminer à quelle étape du traitement des échantillons cette oxydation partielle est intervenue.

Par ailleurs, il convient de souligner que le vieillissement des solutions d'uranium (IV) (hydrolyse de U^{4+} ou oxydation en UO_2^{2+}) peut très fortement impacter la synthèse en défavorisant la formation de USiO_4 . D'autre part, le pH auquel est réalisée l'incursion en milieu basique pourrait également avoir une influence sur la synthèse. Par conséquent il apparaît difficile de conclure sur un éventuel impact de la concentration en ions carbonate sur la formation de USiO_4 .

La caractérisation par spectroscopie infrarouge des échantillons de USiO_4 préparés selon ce protocole (**Figure III-10**) a conduit à des résultats en bon accord avec les données reportées dans la littérature [9]. En effet, les spectres obtenus présentent les bandes associées aux modes de déformation symétrique et asymétrique (850 cm^{-1} et 970 cm^{-1}) et d'élongations symétrique et asymétrique (437 cm^{-1} et 570 cm^{-1}) du groupement SiO_4 .

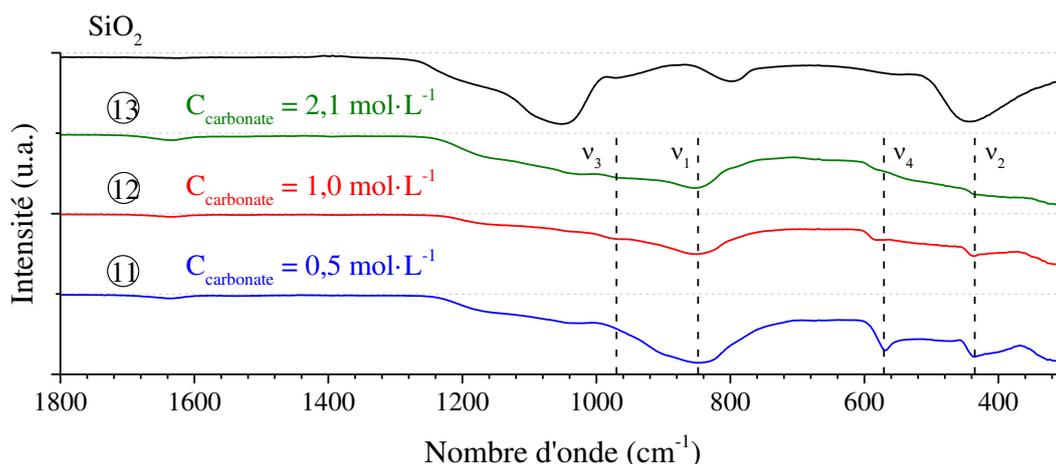


Figure III-10 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) selon le protocole décrit pour la synthèse de la coffinite [19], en considérant des concentrations initiales en uranium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH égale à 8,7 et des concentrations variables en ions carbonate : $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑪, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑫ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑬.

Cette voie de synthèse de USiO_4 ayant été étudiée à travers une étude multiparamétrique exhaustive par Mesbah *et al.* [19], les paramètres déterminés pour ce protocole ont été retenus en vue de sa transposition à la synthèse de PuSiO_4 .

III.4. État de l'art sur le système Np(IV)-silicate

Afin de compléter la comparaison entre les différents silicates d'actinide, la synthèse de NpSiO_4 a été entreprise parallèlement à celle de USiO_4 , l'oxydation constituant un paramètre limitant pour ces deux éléments.

III.4.1. Synthèse hydrothermale du silicate de neptunium

Le seul protocole de synthèse reporté pour la formation de NpSiO_4 est celui décrit par Keller en 1963 [3, 4]. Ce protocole a consisté à préparer un hydroxyde de neptunium (IV) par précipitation ammoniacale sous atmosphère inerte puis à mélanger cet hydroxyde fraîchement précipité à de la silice. Le mélange de NpO_2 et de SiO_2 ainsi obtenu a été ensuite placé dans NaHCO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avant d'être traité en conditions hydrothermales à 230°C pendant 7 jours. À l'issue du traitement, le précipité de couleur vert olive obtenu a été séché sous vide puis caractérisé. Toutefois, aucun résultat relatif à la pureté de cette phase ainsi obtenue n'a été

reporté. À notre connaissance, aucune étude systématique, n'a été menée afin d'évaluer les paramètres d'influence lors de la synthèse de NpSiO_4 ou la stabilité thermodynamique de cette phase.

III.4.2. Espèces silicate de Np(IV) en solution

La formation d'un complexe de silicate de neptunium (IV), $\text{Np}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$, a été reportée par Yusov *et al.* en solution aqueuse diluée (concentration en neptunium voisine de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), entre $\text{pH} = 1,0$ et $\text{pH} = 2,2$. La constante de stabilité associée a été estimée à $\log(\beta_1^\circ) = 11,2$ (**Réaction III-2**) [45, 46]. Dans les conditions de cette étude, la formation de complexes avec les ions silicate semble inhiber la précipitation du neptunium jusqu'à $\text{pH} = 13$ (contre $\text{pH} = 1 - 2$ en l'absence d'espèces silicates) [45, 46]. Ce résultat apparaît cohérent avec celui obtenu pour le plutonium dans les mêmes conditions [45, 47]. Bien que la formation d'autres complexes soit suggérée par la large gamme d'acidité sur laquelle les ions silicate stabilisent le neptunium (IV) en solution, les auteurs n'ont pas proposé de stœchiométrie pour ces espèces.



Comme observé dans le cas du thorium (IV) et de l'uranium (IV), la formation de colloïdes de silicate de neptunium a été observée en milieu NaHCO_3 avec des concentrations de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [48, 49]. Comme dans le cas des colloïdes de silicate de Th(IV) [34, 35, 50] et d'U(IV) [32-35], la caractérisation des colloïdes de silicate de Np(IV) [48, 49] par spectroscopie d'absorption des rayons X a permis d'observer que l'environnement du Np dans ces espèces s'apparente à $\alpha\text{-NpSiO}_4$.

III.5. Expériences de synthèse de NpSiO_4

Sur la base des résultats obtenus pour la synthèse de ThSiO_4 en l'absence d'ions complexants, la synthèse de NpSiO_4 a été entreprise sous air à partir de solutions de Np(IV) obtenues par la dissolution d'hydroxyde de Np(IV) en milieu chlorhydrique (cf. **Annexe D**). Les expériences ont été réalisées par analogie avec celles menées dans le cas du thorium et de l'uranium, à savoir selon les protocoles développés en milieu acide en absence d'ions carbonate et en milieu faiblement alcalin en présence d'ions carbonate.

III.5.1. Transposition des protocoles en milieu acide en absence d'ions carbonate

Le protocole développé pour la synthèse de ThSiO_4 en absence d'ions carbonate a été mis en œuvre dans le cas de NpSiO_4 . Pour cela, une solution de Np(IV) et de Na_2SiO_3 a été préparée. Le pH a été ajusté par ajout de soude concentrée ($8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à des pH initiaux de 1,2 et 3,6 (pH de gélification du milieu de synthèse) puis le mélange a été traité en conditions hydrothermales durant 7 jours à 180°C . Ces conditions de synthèse ont uniquement conduit à la formation de NpO_2 ; aucune trace de NpSiO_4 n'ayant été mise en évidence (**Figure III-11**).

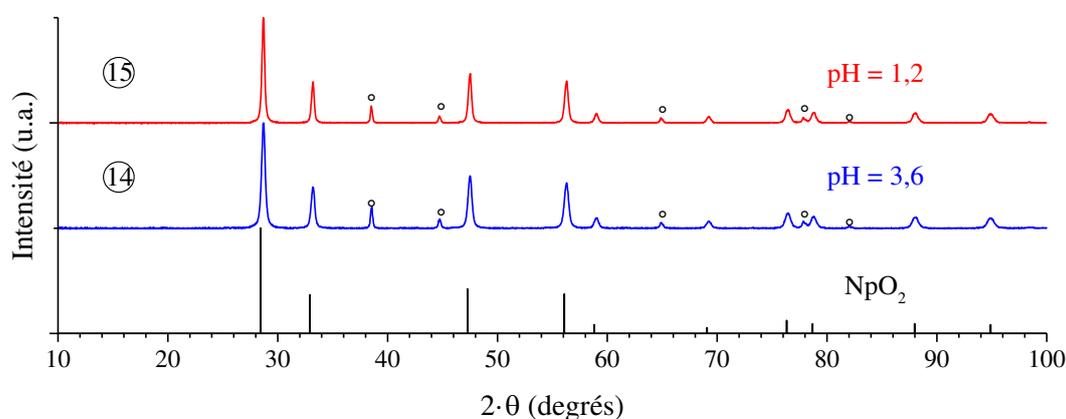


Figure III-11 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et différentes acidités initiales : pH = 3,6 (14) et 1,2 (15). Les raies DRX associées à l'or, utilisé comme étalon interne, sont pointées par un rond et extraites de [51] tandis que celles caractéristiques de NpO_2 sont extraites de [52].

Les spectres infrarouge obtenus pour ces échantillons sont, quant à eux, caractéristiques de la présence de silice amorphe (**Figure III-12**).

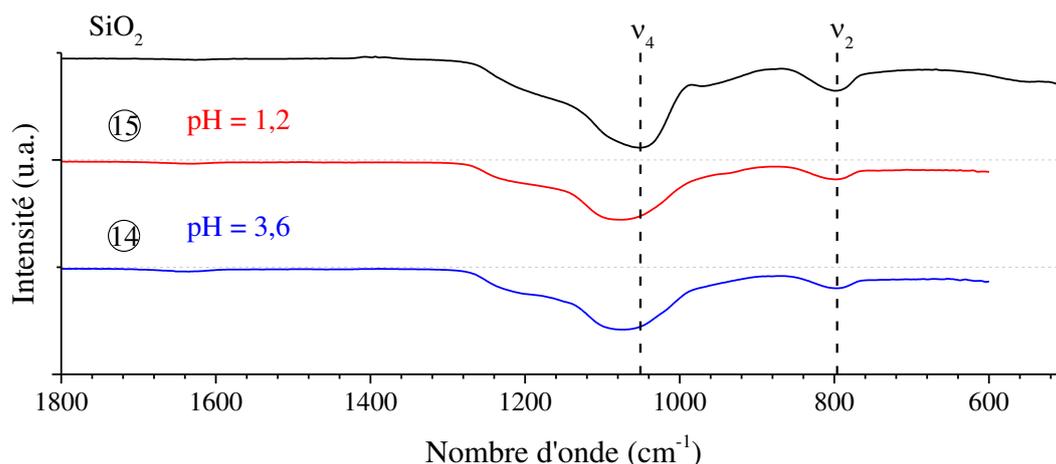


Figure III-12 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et différentes acidités initiales : $\text{pH} = 3,6$ (14) et $1,2$ (15).

La mise en place de synthèses en milieu plus alcalin et en l'absence d'ions carbonate a donc été jugée défavorable à la formation de NpSiO_4 sur la base des résultats obtenus sur l'ensemble des autres systèmes étudiés (Hf, Zr, Th, U et Pu). De telles expériences n'ont donc pas été mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

III.5.2. Transposition des protocoles en milieu carbonate

La synthèse de NpSiO_4 a été entreprise en conditions hydrothermales, à 180°C sur 7 jours, sous air, en milieu faiblement alcalin et en présence d'ions carbonate selon les protocoles optimisés pour ThSiO_4 et USiO_4 (cf. II.3). Par analogie avec ThSiO_4 , le pH du mélange constitué de Np(IV) et de Na_2SiO_3 a été ajusté à $\text{pH} = 8$ par ajout de soude, puis du NaHCO_3 a été introduit au sein du milieu réactionnel pour atteindre la concentration visée en ions carbonate avant de procéder à un ajustement du pH autour de 8,7 à l'aide de soude. Par analogie avec le protocole de référence développé lors de la préparation de coffinite [19], de la soude a été ajoutée au mélange réactionnel jusqu'à $\text{pH} = 12,5$, puis une quantité de NaHCO_3 a été introduite au sein du milieu réactionnel pour atteindre une concentration en ions carbonate de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ramenant le pH à $\text{pH} = 9,1$. Dans ces deux cas, les synthèses réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de NpSiO_4 mais ont conduit à une oxydation (totale ou partielle) du neptunium (IV) en neptunium (V) suivie de la formation de carbonate de neptunium (V) et de sodium, $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)$ (en mélange ou non avec NpO_2) lequel a été identifié par spectroscopie Raman (Figure III-13).

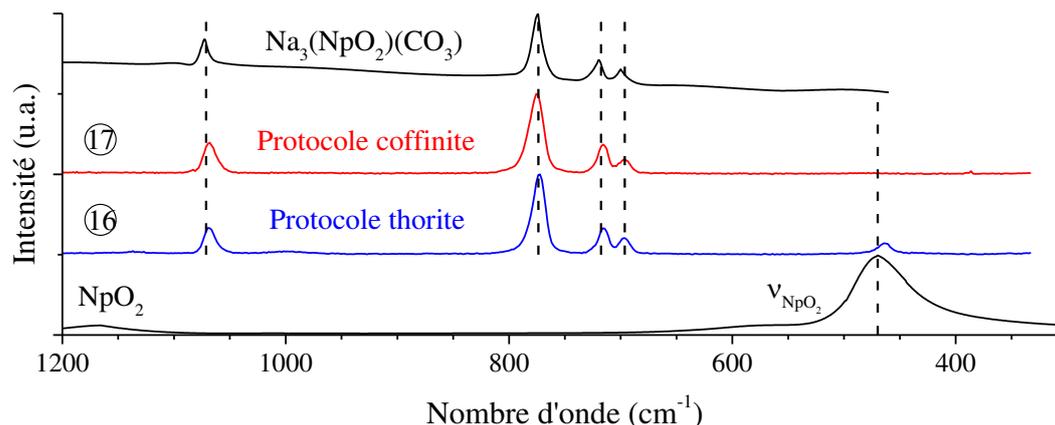


Figure III-13 Spectres Raman enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant des concentrations initiales en neptunium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon les protocoles mis en place pour la synthèse de la thorite ⑯ et la synthèse de la coffinite ⑰. Spectres de NpO_2 et de $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)$ respectivement extraits de [53] et [54].

Par conséquent, la mise en place d'expériences de synthèse de silicates de neptunium en conditions hydrothermales paraît très défavorable sous air compte tenu du comportement redox du neptunium (IV). En raison des contraintes expérimentales inhérentes à la préparation de synthèses hydrothermales similaires sous atmosphère inerte, de telles expériences n'ont pas pu être mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

III.5.3. Comportement du neptunium (IV) en milieu riche en ions silicate

La réactivité du neptunium (IV) en présence d'ions silicate a été étudiée en procédant à l'ajout d'une solution de Np(IV) en milieu chlorhydrique à une solution de Na_2SiO_3 à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de manière à obtenir une solution présentant un très large excès en ions silicate par rapport au neptunium en milieu fortement alcalin $\text{pH} \geq 13$. Après centrifugation du mélange, un gel constitué de NpO_2 et de SiO_2 et une solution de colloïdes ou de complexes de silicate de neptunium (IV) peuvent être isolés. La solution présente une stabilité très limitée sous air et une phase précipite au bout de quelques heures sans qu'il n'ait été possible de déterminer si cette précipitation était liée à une oxydation du Np(IV) (au demeurant probable sous air en milieu alcalin).

Cette solution a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible puis comparée aux solutions colloïdales de silicate de neptunium (IV) reportées dans la littérature en milieu

carbonate (**Figure III-14**) par Husar *et al.* [48, 49] (en particulier à travers les bandes observées pour $\lambda = 560$ nm, $\lambda = 715$ nm et $\lambda = 810$ nm). Il ressort de cette comparaison que les silicates formés dans ces deux conditions pourraient être similaires. Cependant ce résultat est à considérer avec précaution en raison des faibles différences existant entre les spectres d'absorption attribués aux colloïdes de silicate de neptunium (IV) et ceux obtenus pour NpO₂.

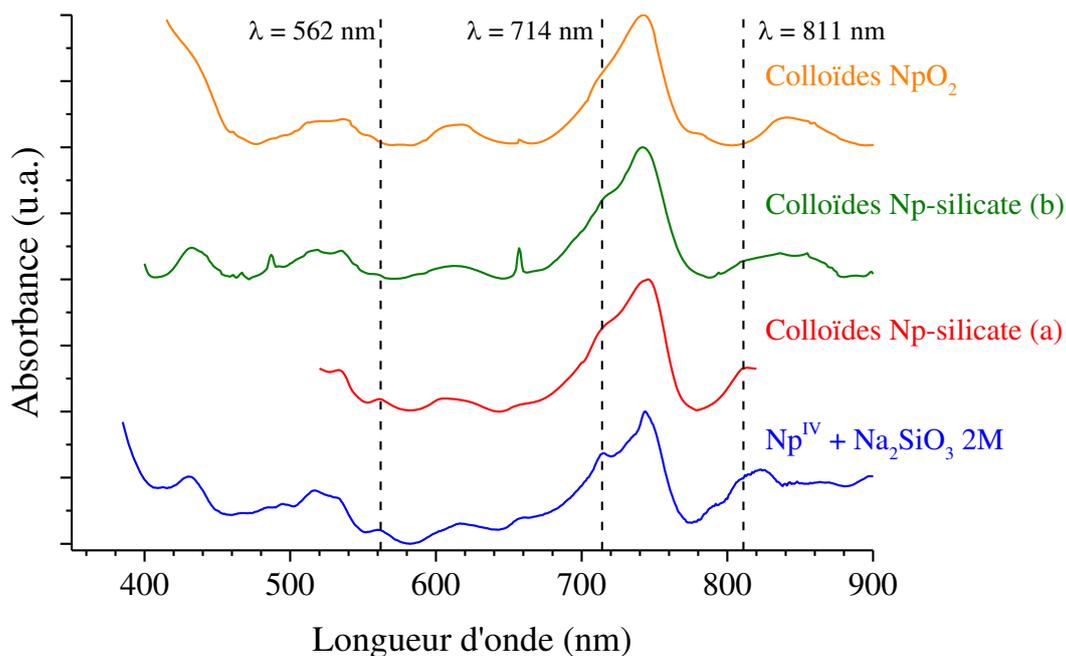


Figure III-14 Spectres UV-visible obtenu lors de la préparation d'une solution de Np(IV) en milieu Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹ et reportés dans la littérature pour les colloïdes de silicate de Np(IV) (a) [48] et (b) [49], et pour des colloïdes de NpO₂ [49].

Comme dans le cas de l'uranium (**III.2.2**), il n'a pas été clairement établi que ces espèces pourraient constituer des intermédiaires favorables à la formation de NpSiO₄. La réalisation de traitements hydrothermaux sur de telles solutions (T = 180°C, t = 7 jours) n'a pas permis de former NpSiO₄.

Résumé

La transposition du protocole mis en œuvre pour préparer la thorite en milieu acide et en l'absence d'ions carbonate, aux systèmes uranium (IV)–silicate et neptunium (IV)–silicate n'a abouti ni à la formation de $USiO_4$ ni à celle de $NpSiO_4$ mais a conduit uniquement à l'obtention des oxydes d'actinide (IV) correspondant. Cette difficulté pourrait s'expliquer par l'instabilité thermodynamique des silicates d'uranium (IV) et de neptunium (IV) par rapport aux mélanges de dioxyde et de silice correspondants. Dans le cas de l'uranium (IV), la mise en œuvre de synthèses hydrothermales en milieu alcalin a probablement conduit à des interactions uranium-silicate, avec la formation d'espèces identifiées comme des oxydes d'uranium nanométriques ayant interagi avec une couche de silice ou de silicate d'uranium amorphe adsorbée à leur surface.

Des interactions entre les ions silicate et l'uranium (IV) ou le neptunium (IV) ont également été mises en évidence en solution en milieu fortement alcalin et riche en ions silicate. Ces interactions se traduisent par la formation de complexes ou d'espèces colloïdales qui augmentent très fortement la solubilité de l'actinide correspondant sur la gamme de pH considérée. L'étude de ces espèces par spectroscopie UV-visible suggère que celles-ci pourraient correspondre aux colloïdes de silicates d'uranium et de neptunium reportés dans la littérature (formés en milieu faiblement alcalin en présence d'ions carbonate).

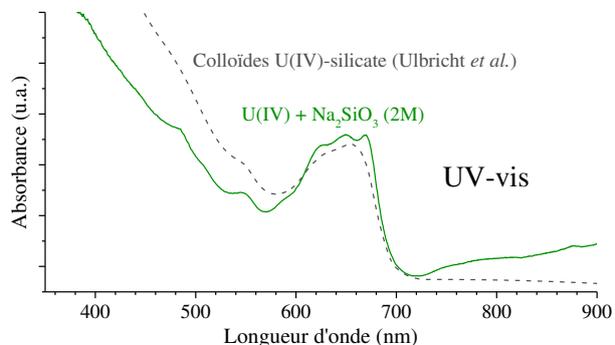
L'étude de la synthèse de la coffinite en conditions hydrothermales en présence d'ions carbonate dans le milieu réactionnel a confirmé les résultats déjà reportés dans la littérature soulignant la nécessité de réaliser une incursion en milieu alcalin afin de favoriser la synthèse de $USiO_4$. Comme reporté précédemment, ce résultat pourrait s'expliquer par la formation de complexes ou de colloïdes de silicate ou d'hydroxosilicate d'uranium (IV) au cours de l'étape d'incursion à pH élevé, favorisant par la suite la formation de la coffinite. L'impact direct de la concentration en ions carbonate au sein du milieu réactionnel sur la formation de $USiO_4$ par ce protocole apparaît difficile à évaluer en raison de la dépendance entre l'étape d'incursion en milieu alcalin et la quantité d'hydrogencarbonate de sodium introduite pour ramener l'acidité du milieu réactionnel autour de $pH = 8,7$.

La transposition sous air des protocoles développés lors de la synthèse des silicates d'actinides en milieu carbonate n'a pas permis d'aboutir à la formation de $NpSiO_4$ en raison de l'oxydation du neptunium (IV) dans ces conditions expérimentales. Par conséquent, la mise en œuvre d'expériences sous atmosphère inerte apparaît donc incontournable pour poursuivre les études sur ce système.

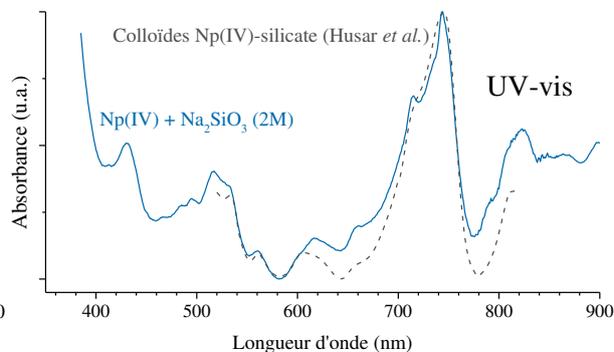
SILICATES DE U(IV) ET DE Np(IV) STABLES

Espèces stables en solution à pH ≥ 13

U(IV) + Na₂SiO₃ (2M)



Np(IV) + Na₂SiO₃ (2M)



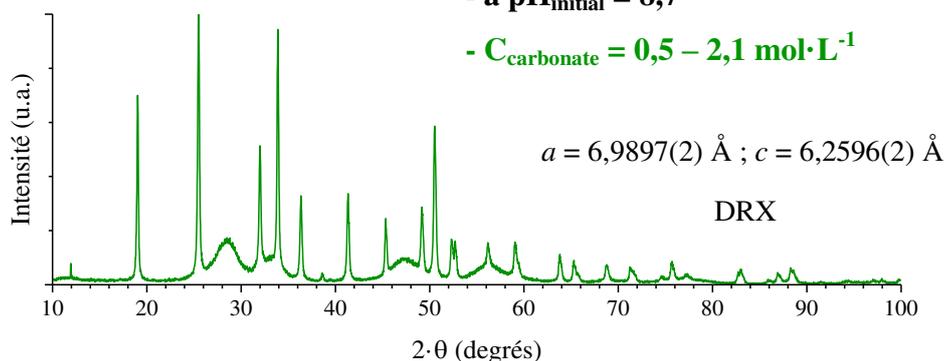
SYNTHÈSE DE USiO₄ EN MILIEU CARBONATE

Uniquement obtenu en mélange avec UO₂ : - sous atmosphère inerte

- après incursion en milieu basique pH ≈ 12

- à pH_{initial} = 8,7

- C_{carbonate} = 0,5 – 2,1 mol·L⁻¹

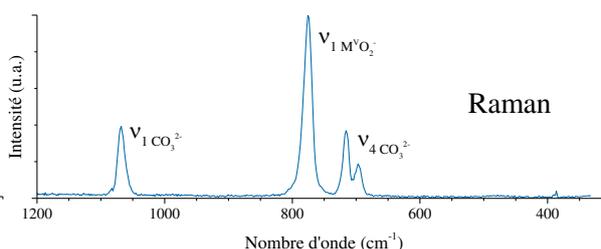
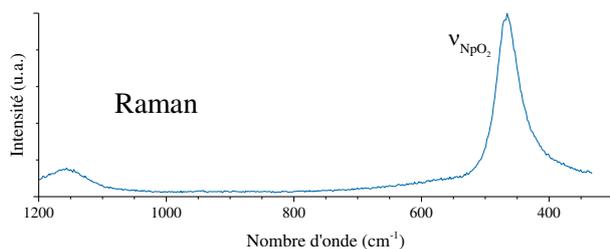


SYNTHÈSE DE NpSiO₄

Transposition du protocole ThSiO₄ en absence
d'ions complexants → Np^{IV}O₂

Transposition des protocoles ThSiO₄ / USiO₄ en
milieu carbonate → Na₃(Np^VO₂)(CO₃)

Absence de NpSiO₄ sous air



Références

1. H. R. Hoekstra and L. H. Fuchs, *Synthesis of coffinite - USiO₄*. Science, 1956. **123**, 105.
2. L. H. Fuchs and H. R. Hoekstra, *The preparation and properties of uranium(IV) silicates*. The American Mineralogist, 1959. **44**, 1057-1063.
3. C. Keller, *Über die Festkörperchemie der Actiniden-oxide*. Karlsruhe Kernforschungszentrum report, 1964. **KFK 225**.
4. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO₄ der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41-48.
5. J. Mulak, *Crystal field parameters in USiO₄, from temperature dependence of paramagnetic susceptibility*. Journal of Solid State Chemistry, 1977. **21**, 117-126.
6. F. Pishva, *Synthesis of uranium silicate by a hydrothermal method*. 1991, Master Thesis. East Texas State University: Commerce, TX.
7. V. Robit-Pointeau, *Etude des phases neoformées lors de la dissolution du combustible nucléaire en condition de stockage géologique : influence des ions silicate*. 2005, Ph.D. Thesis. Université de Paris XI: Orsay, France.
8. M. Amme, T. Wiss, H. Thiele, P. Boulet and H. Lang, *Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of UO₂ nuclear fuel*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **341**, 209-223.
9. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th_{1-x}U_xSiO₄ solid solutions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118, 2014. **118**, 302-307.
10. V. Pointeau, A. P. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Synthesis and characterization of coffinite*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **393**, 449-458.
11. J. Lian, J. M. Zhang, V. Pointeau, F. X. Zhang, M. Lang, F. Y. Lu, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Response of synthetic coffinite to energetic ion beam irradiation*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **393**, 481-486.
12. F. X. Zhang, V. Pointeau, L. C. Shuller, D. M. Reaman, M. Lang, L. Zhenxian, J. Hu, W. R. Panero, U. Becker, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Structural transitions and electron transfer in coffinite, USiO₄, at high pressure*. American Mineralogist, 2009. **94**, 916-920.
13. J. M. Zhang, F. Y. Lu, V. Pointeau, F. X. Zhang, M. Lang, C. Poinssot, J. Lian and R. C. Ewing, *Irradiation effects of synthetic coffinite (USiO₄) studied by in-situ TEM*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2009. **1193**, 9-14.
14. A. P. Deditius, S. Utsunomiya, V. Pointeau and R. C. Ewing, *Precipitation and alteration of coffinite (USiO₄·nH₂O) in the presence of apatite*. European Journal of Mineralogy, 2010. **22**, 75-88.
15. A. P. Deditius, V. Pointeau, J. M. Zhang and R. C. Ewing, *Formation of nanoscale Th-coffinite*. American Mineralogist, 2012. **97**, 681-693.
16. H. S. Reynolds, *Synthesis, characterisation and dissolution studies of the uranium mineral coffinite*. 2013, PhD. Thesis. Royal Melbourne Institute of Technology University: Melbourne, Australia.
17. S. Labs, C. Hennig, S. Weiss, H. Curtius, H. Zänker and D. Bosbach, *Synthesis of coffinite, USiO₄, and structural investigations of U_xTh_(1-x)SiO₄ solid solutions*. Environmental science & technology, 2014. **48**, 854-860.
18. S. Labs, *Secondary uranium phases of spent nuclear fuel - coffinite, USiO₄, and studtite, UO₄·4H₂O - Synthesis, characterization, and investigations regarding phase stability*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2015. **267**.
19. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer,

- R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, $USiO_4$, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687-6696.
20. S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H. P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R. C. Ewing and N. Dacheux, *First experimental determination of the solubility constant of coffinite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016. **181**, 36-53.
 21. D. Langmuir, *Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978. **42**, 547-569.
 22. D. Langmuir and J. R. Chatham, *Groundwater prospecting for sandstone-type uranium deposits: a preliminary comparison of the merits of mineral-solution equilibria, and single-element tracer methods*. Journal of Geochemical Exploration, 1980. **13**, 201-219.
 23. B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of selected uranium compounds and aqueous species at 298.15 K and 1 bar and at higher temperatures - Preliminary models for the origin of coffinite deposits*. United State Departement of the Interior Geological Survey report, 1982.
 24. I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, A. B. Muller and H. Wanner, *Chemical thermodynamics of uranium*. 1992: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
 25. R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. H. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 2003: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
 26. J. L. Fleche, *Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluorapatite, and iodoapatite from ab initio calculations*. Physical Review B, 2002. **65**, 245116.1-245116.10.
 27. D. T. Costin, *Solutions solides d'uranothorite : de la préparation à la dissolution*. 2012, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
 28. S. Szenknect, D. T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge and N. Dacheux, *From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of $USiO_4$* . Inorganic Chemistry, 2013. **52**, 6957-6968.
 29. X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, S. Labs, N. Clavier, C. Poinssot, S. V. Ushakov, H. Curtius, D. Bosbach, R. C. Ewing, P. C. Burns, N. Dacheux and A. Navrotsky, *Thermodynamics of formation of coffinite, $USiO_4$* . Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**, 6551-6555.
 30. R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher pressure*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1995. **2131**.
 31. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for $ThO_2(am)$ solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
 32. I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard and H. Zänker, *Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011. **75**, 352-367.
 33. I. Ulbricht, *Bildung von Kolloiden des tetravalenten Urans unter Einfluss von Silikat in neutralen und schwachalkalischen wässrigen Systemen*. 2010, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
 34. H. Zänker and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides : A brief review*. Journal of Contaminant Hydrology, 2014. **157**, 87-105.
 35. H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler and A. Ikeda-Ohno, *Oxyhydroxy silicate colloids: a new type of waterborne actinide(IV) colloids*. Chemistry Open, 2016. **5**, 174-182.
 36. T. S. Neill, K. Morris, C. I. Pearce, N. K. Sherriff, M. G. Burke, P. A. Chater,

- A. Janssen, L. S. Natrajan and S. Shaw, *Stability, composition and core-shell particle structure of uranium(IV)-silicate colloids*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**, 9118–9127.
37. L. H. Fuchs and E. Gebert, *X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 243-248.
38. H. Weitzel and C. Keller, *Neutronenbeugungsuntersuchungen an $(SE_{0.5}U_{0.5})O_2$ ($SE = Y, La, Nd, Ho, und Lu$)*. Journal of Solid State Chemistry, 1973. **13**, 136-141.
39. J. Martinez, *Frittage des oxydes $(U,Ce)O_2$ et $(U,Pu)O_2$: influence des paramètres physico-chimiques hérités de la préparation et de la conversion des précurseurs*. 2014, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
40. J. Martinez, F. Audubert, N. Clavier and N. Dacheux. *Procédé de préparation d'une poudre d'oxyde métallique, procédé de fabrication d'une pastille d'oxyde métallique et utilisations des poudre et pastille telles qu'obtenues selon ces procédés*. Areva NC and (CEA) Commissariat à l'Energie Atomique, France, 2014, **1450276**.
41. L. Lynds, W. A. Young, J. S. Mohl and G. G. Libowitz, *X-Ray and Density Study of Nonstoichiometry in Uranium Oxides*. Advances in Chemistry, 1963. **39**(5), 58–65.
42. B. Belbeoch, E. Laredo and P. Perio, *Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type UO_2* . Journal of Nuclear Materials, 1964. **13**, 100-106.
43. S. Berzati, *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$* . 2013, Ph.D. Thesis. Université de Bordeaux 1: Bordeaux, France.
44. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vol. 1. 1963. 239-444.
45. A. B. Yusov, A. M. Fedosseev and C. H. Delegard, *Hydrolysis of Np(IV) and Pu(IV) and their complexation by aqueous $Si(OH)_4$* . Radiochimica Acta, 2004. **92**, 869-881.
46. A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, *Reaction of Np(IV) with orthosilicic acid, $Si(OH)_4$, in acid solutions*. Radiochemistry, 2004. **46**, 115-120.
47. E. M. Pazukhin, A. S. Krivokhatskii and E. G. Kudryatsev, *Possible formation of Pu(IV) complexes with silicic acid*. Soviet Radiochemistry, 1990. **32**, 26-32.
48. R. Husar, *Investigation into the formation of nanoparticles of tetravalent neptunium in slightly alkaline aqueous solution*. 2015, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
49. R. Husar, S. Weiss, C. Hennig, R. Hübner, A. Ikeda-Ohno and H. Zänker, *Formation of Neptunium(IV) – Silica Colloids at Near-Neutral and Slightly Alkaline pH*. Environmental science & technology, 2015. **49**, 665-671.
50. C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A. C. Scheinost and H. Zänker, *Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013. **103**, 197-212.
51. L. M. Rösken, S. Körsten, C. B. Fischer, A. Schönleber, S. van Smaalen, S. Geimer and S. Wehner, *Time-dependent growth of crystalline Au^0 -nanoparticles in cyanobacteria as self-reproducing bioreactors: 1. Anabaena sp.* Journal of Nanoparticle Research, 2014. **16**, 2370.
52. J. W. Ross and D. J. Lam, *The magnetic susceptibility of neptunium oxide and carbide between 4.2° and $350^\circ K$* . Journal of Applied Physics, 1967. **38**, 1451-1452.
53. M. Naji, N. Magnani, J. Y. Colle, O. Beneš, S. Stohr, R. Caciuffo, R. J. M. Konings and D. Manara, *Raman Scattering from Decoupled Phonon and Electron States in NpO_2* . The journal of Chemical Physics C, 2016. **120**, 4799-1805.
54. C. Madic, D. E. Hobart and G. M. Begun, *Raman spectrometric studies of actinide(V) and -(VI) complexes in aqueous sodium carbonate solution and of solid sodium actinide(V) carbonate compounds*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**, 1494-1503.

Chapitre IV :
Synthèse hydrothermale
du silicate de cérium,
CeSiO₄

IV.1. État de l'art

IV.1.1. Synthèse hydrothermale de CeSiO₄

Le seul protocole de synthèse de CeSiO₄ reporté dans la littérature est celui développé à l'université d'Aberdeen en 2000 par Dickson et Glasser dans le cadre d'études sur les matériaux cimentaires [1, 2]. Ce protocole consiste à préparer sous atmosphère inerte un mélange de Ce(NO₃)₃, de SiO₂ et de CaO (obtenu par traitement de CaCO₃ à 1000°C) en phase aqueuse, à un pH initial proche de la neutralité, puis à traiter celui-ci entre 55°C et 180°C sur des durées comprises entre 14 et 700 jours. Cependant, ce protocole n'apporte que peu de détails sur les conditions de concentration et d'acidité nécessaires à la formation du silicate de cérium (IV). En effet, il ne précise pas le rôle potentiel des différents éléments introduits ; la présence de CaO ne pouvant s'expliquer que par le contexte de l'étude sur des matériaux cimentaires. Les raisons concernant le choix d'une atmosphère de travail en conditions inertes sont liées au risque de carbonatation de CaO tandis que le choix du précurseur en cérium (III) n'est pas justifié.

Dans le cadre d'études sur l'altération de verres riches en cérium (III) (menées à 90°C en eau pure), la formation d'une espèce qualifiée comme un silicate de cérium (IV) a également pu être observée par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS), au sein de la couche de gel formée à la surface du verre [3]. Cependant, faute de données bibliographiques alors disponibles sur la structure du silicate de cérium (IV), la nature de cette phase n'avait alors pas pu être déterminée.

Enfin, la formation de silicate de cérium (IV) en milieu naturel a été observée en 2009 par Schlüter *et al.* [4] dans des échantillons de pegmatites du mont Stetind, à Tysfjord en Norvège, dans des roches riches en terres rares, présentes sous formes d'espèces carbonatées, fluorées ou silicatées. À notre connaissance, aucune étude publiée ne fait état de la formation de complexes entre le cérium (III ou IV) et les ions silicate en phase aqueuse.

IV.1.2. Données thermodynamiques

Aucune étude thermodynamique expérimentale n'ayant été réalisée sur CeSiO₄, les seules données reportées pour cette phase sont celles obtenues par calcul *ab-initio*. Celles-ci prédisent que le silicate de cérium (IV) serait thermodynamiquement instable par rapport à un mélange d'oxydes cristallisés de CeO₂ et de SiO₂ [5-8] (**Tableau IV-1**).

Tableau IV-1 Données thermodynamiques relatives à la formation du silicate de cérium (IV).

Phase	$\Delta_f G^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ_{298K,ox}$ (kJ/mol)	Référence
CeSiO ₄	- 1874,6	---	---	7,1	[6-8]
CeO ₂	- 1025,4 ± 1,9	- 1088,7 ± 1,5	---	---	[9]
SiO ₂ (quartz)	- 856,3 ± 1,0	- 910,7 ± 1,0	---	---	[9]

IV.1.3. Silicates de cérium (III)

Contrairement aux silicates de cérium (IV) dont la synthèse est *a priori* impossible par traitement haute température ($T > 800^\circ\text{C}$), la formation de silicates de cérium (III) a été reportée par de telles méthodes [10-22]. De même que pour les silicates d'actinide, il convient de distinguer parmi eux les silicates binaires ne comportant que le cérium et le silicium comme cations et les silicates ternaires comportant en plus des ions alcalins ou alcalino-terreux (cf. I.4.1).

La synthèse des silicates de cérium (III) binaires a été plus particulièrement étudiée en raison des propriétés catalytiques et optoélectroniques de ces composés [10, 15-17, 19-26]. Ainsi, quatre silicates sont généralement reportés :

- Ce₂SiO₅, de structure monoclinique et de groupe d'espace P2₁/c ;
- Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, de structure hexagonale et de groupe d'espace P6₃/m ;
- Ce₂Si₂O₇ de forme tétragonale et de groupe d'espace P4₁ – aussi qualifié de forme basse température (Ce₂Si₂O₇ – LT ou A-Ce₂Si₂O₇) ;
- Ce₂Si₂O₇ de forme monoclinique et de groupe d'espace P2₁/n – aussi qualifié de forme haute température (Ce₂Si₂O₇ – HT ou G-Ce₂Si₂O₇).

Parmi ces phases il convient de distinguer le Ce_{4,67}(SiO₄)₃O et le G-Ce₂Si₂O₇ pour lesquels des phases analogues ont aussi été reportées pour le plutonium, l'américium et le curium (cf. I.4.1). L'existence d'autres silicates de cérium (III), tels que Ce₆(Si₄O₁₃)(SiO₄)₂ (reporté comme se formant à 900°C sous atmosphère réductrice, par Kępiński *et al.* [19]), n'est pas à exclure. Cependant, ces phases n'ont été que très peu étudiées dans la littérature et ne présentent pas d'analogues reportés pour les actinides.

La formation de ces silicates est généralement réalisée par traitement à haute température, sous vide ou sous atmosphère inerte ou réductrice, de mélanges de poudres constitués de CeO₂ et de SiO₂ et homogénéisés à l'aide d'un broyage mécanique [12].

La formation des silicates de cérium (III) est limitée, à basse température, par la cinétique de formation des phases silicatées et par la difficulté à réduire le cérium (IV), et, à haute température, par la fusion de la phase solide. Les gammes de températures associées à la stabilité des différentes phases se situent entre 1150°C et 1970°C pour Ce₂SiO₅, entre 1150°C et 1950°C pour Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, entre 1150°C et 1274°C pour A-Ce₂Si₂O₇ et entre 1274°C et 1788°C pour G-Ce₂Si₂O₇ [16, 22]. Par conséquent, la préparation de ces silicates est généralement réalisée à 1550°C (plus globalement entre 1400°C et 1700°C) pour Ce₂SiO₅ [16, 21], Ce_{4,67}(SiO₄)₃O [10, 13, 15, 16, 21, 25] et G-Ce₂Si₂O₇ [11, 12, 16-18, 21, 22]. La formation de A-Ce₂Si₂O₇ a été obtenue pour des traitements à des températures inférieures à 1400°C [22].

Le cérium (III) peut former de nombreux silicates ternaires avec les métaux alcalins et alcalinoterreux, tels que LiCe₉(SiO₄)₆O₂, NaCe₉(SiO₄)₆O₂ et Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ [13, 27], ces silicates pouvant se former par traitement à haute température (et pouvant cristalliser lors de la préparation de verres riches en éléments lanthanide [28]). Il est également important de signaler que la formation de Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ par voie hydrothermale a été reportée selon un protocole proche de celui proposé par les mêmes auteurs pour CeSiO₄ [1, 2] (à l'exception des rapports molaires considérés et du pH initial de la solution, à savoir pH ≈ 12 [2]). Cependant, bien que ces silicates présentent des analogues pour les actinides (cf. I.4.1), l'étude des silicates binaires a été privilégiée dans le cadre de ces travaux.

IV.2. Expériences à partir de précurseurs en cérium (IV)

IV.2.1. Essais de synthèse de CeSiO₄ à partir de Ce⁴⁺ en l'absence d'ions carbonate

Sur la base des résultats obtenus pour la synthèse de ThSiO₄ en absence d'ions carbonate, la synthèse de CeSiO₄ a été étudiée à partir de solutions aqueuses de Ce⁴⁺ en milieu sulfurique et nitrique (préparées par dissolution de Ce(SO₄)₂ en milieu sulfurique ou de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ en milieu nitrique) et de Na₂SiO₃. Le protocole retenu dans le cadre de cette étude a été développé sur la base de celui mis en œuvre pour la synthèse de la thorite en absence d'ions carbonate (cf. II.2.1). Les expériences ont été réalisées pour des concentrations de cérium et de métasilicate de sodium comprises entre 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ et 0,21 mol·L⁻¹, à différents pH (1 ≤ pH ≤ 12) et pour des traitements hydrothermaux réalisés entre 90°C et 250°C pendant 7 à 10 jours.

Comme cela a été observé dans le cas des synthèses réalisées avec du thorium ou de l'uranium en absence d'ions carbonate, le traitement en conditions hydrothermales conduit à une baisse importante de pH en particulier pour les synthèses réalisées en milieu acide ($\text{pH} \leq 9$). Cependant, aucune des conditions retenues n'a permis de former CeSiO₄, y compris en très faible quantité : elles ont toutes abouti à la formation de mélanges constitués de CeO₂ et de SiO₂ amorphe (**Figure IV-1**). Par ailleurs, un élargissement des pics de diffraction de CeO₂ a été logiquement observé avec l'alcalinisation du milieu traduisant une diminution de la taille des cristallites de l'oxyde formé.

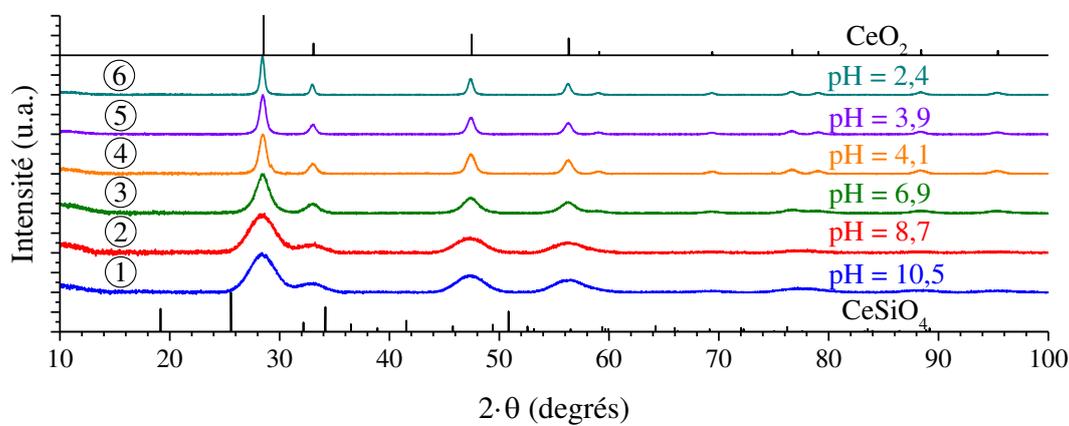


Figure IV-1 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours) en milieu nitrique en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différents pH initiaux : $\text{pH}_{\text{initial}} = 10,5$ ①, $8,7$ ②, $6,9$ ③, $4,1$ ④, $3,9$ ⑤ ou $2,4$ ⑥. Les raies DRX associées à CeSiO₄ et à CeO₂ sont extraites de [2] et [29].

Comme cela a été obtenu pour l'uranium (cf. **III.2**), une modification des spectres infrarouge des échantillons est observée en fonction du pH initial du milieu réactionnel (**Figure IV-2**). Pour les faibles valeurs de pH (typiquement pour $\text{pH} \leq 4,1$), un spectre similaire à celui de la silice amorphe est observé tandis qu'en milieu plus basique un spectre assez différent, proche de ceux enregistrés avec le thorium et l'uranium pour les échantillons obtenus à haut pH (respectivement à $\text{pH} > 9,1$ et $\text{pH} > 6,4$, cf. **II.2.2** et **III.2.1**) et reportés dans la littérature comme étant caractéristiques de la sorption d'une phase silicatée (silice ou silicate de cérium amorphe) en surface de nanoparticules d'oxyde [30, 31]. Il est cependant important de signaler que les diffractogrammes RX ne permettent pas d'identifier de modification significative des paramètres de maille de CeO₂ en fonction du pH initial du

milieu réactionnel. La réalisation de caractérisations par spectroscopie Raman ne permet pas non plus de mettre en évidence de modifications en fonction du pH.

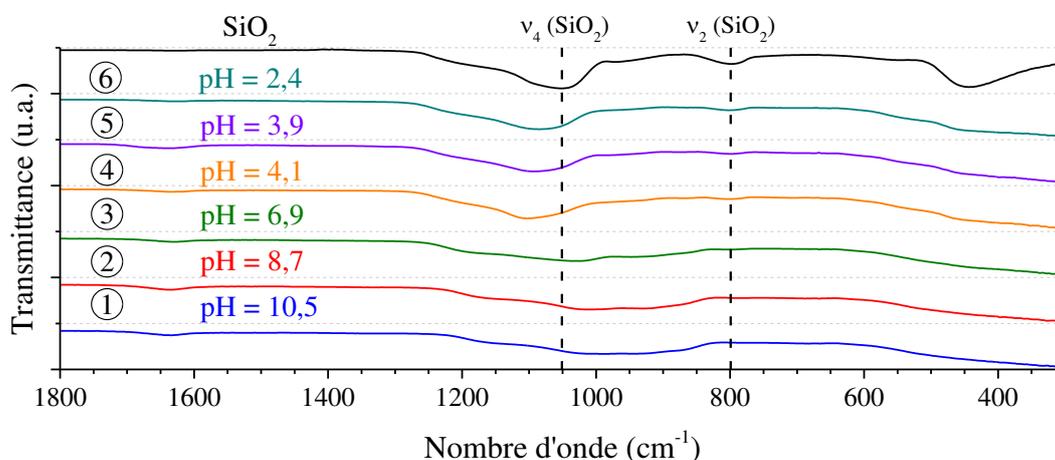


Figure IV-2 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours), en milieu nitrique, en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs de pH initial : $\text{pH}_{\text{initial}} = 10,5$ ①, $8,7$ ②, $6,9$ ③, $4,1$ ④, $3,9$ ⑤ ou $2,4$ ⑥.

La mise en place d'expériences visant à former des espèces silicatées de cérium dans des conditions similaires à celles ayant conduit à la formation de telles espèces dans le cas du thorium, de l'uranium et du neptunium (cf. III.2.2 et III.5.3) n'a pas conduit à des résultats concluants.

Le fait que la formation de CeSiO₄ n'ait pas été observée dans ces conditions de synthèse pourrait s'expliquer par la plus grande sensibilité du cérium à l'hydrolyse par rapport au thorium (cf. I.6). Ainsi, dans la gamme de pH favorable à la formation de silicates de cérium, le cation précipiterait sous forme de CeO₂ et ne serait alors que peu disponible pour former CeSiO₄. Ce résultat semble également aller dans le sens de l'instabilité thermodynamique de CeSiO₄ par rapport à un mélange de CeO₂ et de SiO₂ comme le suggèrent les résultats obtenus par calculs *ab initio* (cf. IV.1.2).

IV.2.2. Essais de synthèse de CeSiO_4 à partir de Ce^{4+} en présence d'ions carbonate

Des tentatives de synthèse de CeSiO_4 ont été mises en place en transposant les protocoles développés pour ThSiO_4 (cf. II.3.1) et USiO_4 (cf. III.3.2) et en considérant des concentrations en cérium et en Na_2SiO_3 comprises entre $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, des concentrations en NaHCO_3 comprises entre 0,1 et $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, différentes valeurs de pH initial et en réalisant des traitements en conditions hydrothermales durant 7 à 10 jours, à des températures comprises entre 150°C et 250°C .

La mise en place de tels protocoles n'a jamais permis de former la phase CeSiO_4 à l'issue du traitement en conditions hydrothermales ; un mélange de CeO_2 et de SiO_2 ayant été systématiquement obtenu (**Figure IV-3**). Par ailleurs, la caractérisation par spectroscopie infrarouge des phases formées a permis d'observer que l'oxyde présentait un spectre similaire à ceux obtenus à haut pH en l'absence d'ions carbonate (**Figure IV-4**).

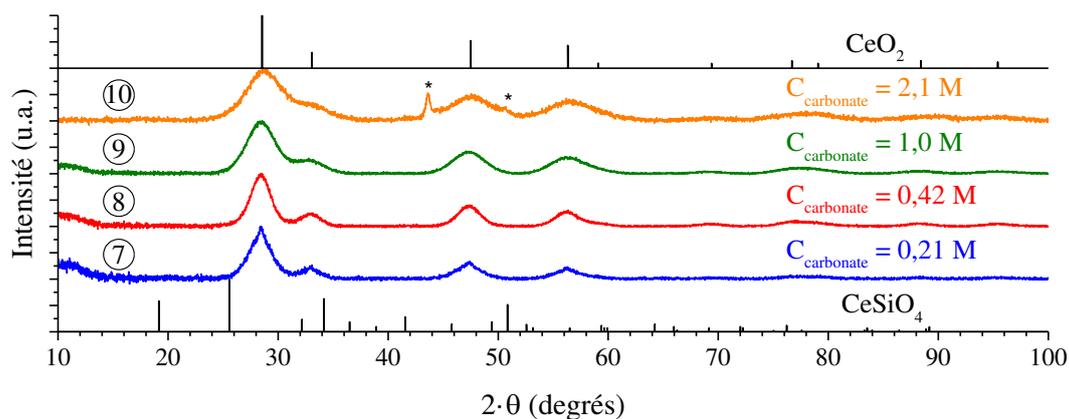


Figure IV-3 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours), en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$ pour une concentration initiale en ions carbonate de : $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et de $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩. Les pics de diffraction associés au support métallique utilisé sont identifiés par un astérisque. Les raies DRX associées à CeSiO_4 et CeO_2 sont respectivement extraites de [2] et [29].

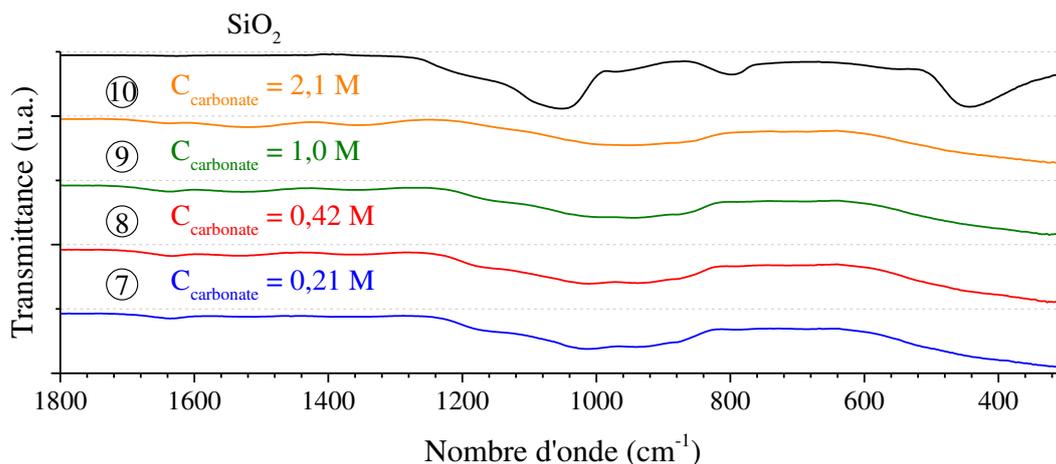


Figure IV-4 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,7$ et pour une concentration initiale en ions carbonate égale à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑦, $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑧, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑨ et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑩.

Cette différence de réactivité de Ce(IV) par rapport à celles observées pour Th(IV) et U(IV) pourrait s'expliquer par une différence de stœchiométrie entre les complexes carbonatés obtenus pour le cérium et pour les actinides. En effet, alors que les actinides tétravalents forment généralement des complexes limites pentamériques, $\text{An}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$, en milieu carbonate concentré [32, 33], le complexe limite serait hexamérique $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_6^{8-}$ dans le cas du cérium [34]. Ainsi, la formation d'un tel complexe présentant un encombrement stérique plus important que celui d'un complexe pentamérique pourrait défavoriser la formation d'espèces silicatées en cérium. Il est également important de signaler que le cérium présente une affinité plus importante pour les ions carbonate que celle des actinides, ce qui se traduirait par un effet compétitif défavorable à la formation d'espèces silicates (**Tableau IV-2**).

Tableau IV-2 Constantes de complexation reportées pour les complexes limites Ce-carbonate et An-carbonate à 25°C . $\text{An}^{4+} + n \text{CO}_3^{2-} = \text{An}(\text{CO}_3)_n^{4-n}$ (β_n°).

Ln/An	$\log(\beta_5^{\circ})$	$\log(\beta_6^{\circ})$	Référence
Th	$31,0 \pm 0,7$	---	[35]
U	$34,0 \pm 0,9$	---	[36]
Np	$35,6 \pm 1,1$	---	[36]
Pu	$35,7 \pm 1,1$	---	[36]
Ce	$\leq 41,8 \pm 0,5$	$42,2 \pm 0,5$	[34]

IV.2.3. Essais de synthèse de CeSiO₄ à partir de Ce⁴⁺ en présence d'ions fluorures

Afin de se placer dans des conditions permettant de stabiliser à la fois le cérium et le silicium sous forme de complexes en phase aqueuse, des expériences ont été menées en ajoutant des ions fluorure au sein du milieu réactionnel, sur la base des résultats reportés par Frondel et Colette lors de la synthèse de ThSiO₄ [37] et par Valero lors de la synthèse de ZrSiO₄ [38].

Le protocole mis en place est proche de celui développé en l'absence d'ions carbonate. Il a consisté à préparer une solution de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ et de Na₂SiO₃ à une concentration de 0,21 mol·L⁻¹ en milieu nitrique en présence de HF à 0,1 mol·L⁻¹ dont le pH a été ajusté par ajout de NaOH 8 mol·L⁻¹ avant de procéder à un traitement en conditions hydrothermales à 150°C.

La réalisation d'expériences pour des acidités initiales comprises entre C_{HNO₃} = 1 mol·L⁻¹ et pH = 3 n'a pas permis d'observer la formation de CeSiO₄, mais a toujours conduit à l'obtention de CeF₃ en mélange avec CeO₂ et SiO₂ (**Figure IV-5**). La phase CeF₃ obtenue en milieu acide présente une très forte orientation préférentielle selon l'axe [001], conduisant à une quasi-extinction des autres pics de diffraction RX. Il a néanmoins été observé que cette orientation s'atténuait en milieu plus alcalin. Les conditions décrites dans la littérature pour la formation de ZrSiO₄ et ThSiO₄ semblent par conséquent défavorables à une transposition à la synthèse de CeSiO₄.

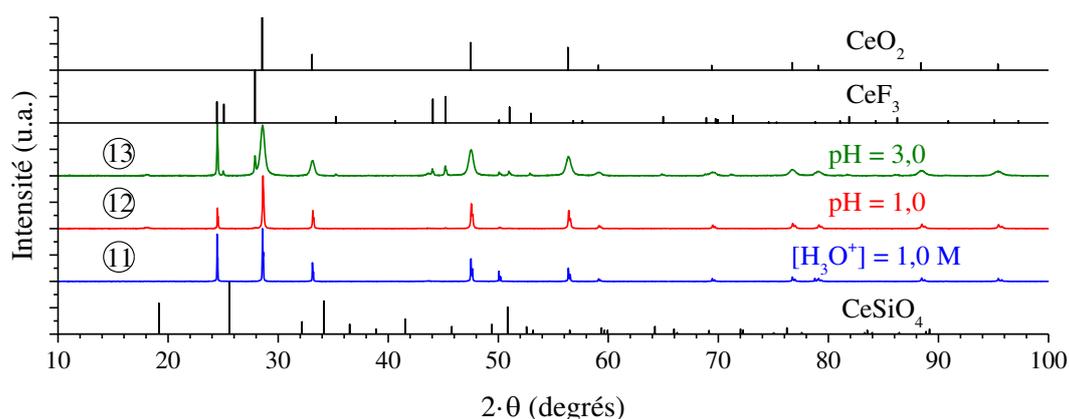


Figure IV-5 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) avec des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une concentration en ions fluorure de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes acidités initiales : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initiale}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ①, $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,0$ ② et $3,0$ ③. Les raies DRX associées à CeSiO₄, à CeO₂ et à CeF₃ sont respectivement extraites de [2], [29] et [39].

IV.3. Expériences à partir de précurseurs en cérium (III) en phase aqueuse

IV.3.1. Protocole de synthèse

Sur la base des conditions de synthèse de CeSiO₄ reportées dans la littérature (cf. IV.1.1), ainsi que du protocole développé pour la synthèse de la thorite en absence d'ions carbonate (cf. II.2.1), des expériences ont été réalisées à partir d'une solution de Ce³⁺ préparée en milieu nitrique ou chlorhydrique (par dissolution de Ce(NO₃)₃·6H₂O ou de CeCl₃·7H₂O) et de Na₂SiO₃. Les concentrations en cérium (III) et en silicium étaient comprises entre 4,2 × 10⁻² mol·L⁻¹ et 1,0 mol·L⁻¹ tandis que le pH de la solution a été fixé entre pH = 1 et pH = 12. Tous les traitements ont été réalisés en conditions hydrothermales durant 7 à 10 jours à des températures comprises entre 40°C et 250°C.

Cette série d'expériences ayant parfois conduit à la formation de CeSiO₄, les conditions adaptées à sa synthèse ont été précisées. Ainsi, la préparation de CeSiO₄ intervient à l'issue d'un traitement en conditions hydrothermales réalisé pendant 10 jours à 150°C, en milieu nitrique, sous atmosphère inerte (Ar), à partir d'un mélange de solutions contenant du cérium (III) et du métasilicate de sodium, à un pH initial voisin de 8,0. Travailler sous atmosphère inerte s'est avéré nécessaire pour éviter l'oxydation du cérium (III) par l'air en milieu neutre ou basique [40], laquelle est associée à une coloration brune du mélange et à une chute importante du rendement de formation de CeSiO₄ après traitement hydrothermal.

Afin d'étudier l'influence des principaux paramètres expérimentaux (nature du milieu de synthèse retenu, acidité, concentration en réactifs, température et durée du traitement hydrothermal), une étude multiparamétrique a été réalisée afin d'aboutir aux conditions optimisées pour l'obtention de CeSiO₄ (cf. IV.3.8). Faute de données de référence disponibles dans la littérature, la phase silicatée obtenue à l'issue de ces essais d'optimisation sera utilisée en appui pour l'interprétation des données spectroscopiques présentées dans le cadre de l'étude paramétrique.

IV.3.2. Études réalisées en milieu nitrique en fonction du pH initial du milieu de synthèse

Pour les synthèses réalisées à 150°C, en milieu nitrique, à des concentrations en cérium et silicium comprises entre 0,21 mol·L⁻¹ et 1,0 mol·L⁻¹, la réalisation d'un balayage en pH a permis de mettre en évidence la formation de CeSiO₄ sur une gamme de pH restreinte,

comprise entre $\text{pH}_{\text{initial}} = 7$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 9$ (**Figure IV-6**). L'analyse par DRX des solides formés à l'issue du traitement hydrothermal a montré que la formation de CeSiO₄ était limitée en milieu faiblement acide ($3 \leq \text{pH}_{\text{initial}} \leq 6$) et alcalin ($\text{pH}_{\text{initial}} \geq 10$) par la formation de CeO₂. En milieu très acide (typiquement pour $\text{pH}_{\text{initial}} \leq 1,3$), le cérium stabilisé au degré d'oxydation (III) ne précipite pas. En conditions faiblement acides, les rendements massiques suggèrent le maintien d'une partie du cérium au degré d'oxydation (III) au sein de la solution. Comme cela a été précédemment observé pour les synthèses en Th(IV), U(IV) et Ce(IV), une baisse de pH importante a été mise en évidence à l'issue du traitement hydrothermal (en particulier pour les échantillons traités à $\text{pH} \leq 9$). Dans le cas de la formation de CeSiO₄, cette chute de pH se traduit par l'obtention d'un pH final compris entre 1,5 et 2,5.

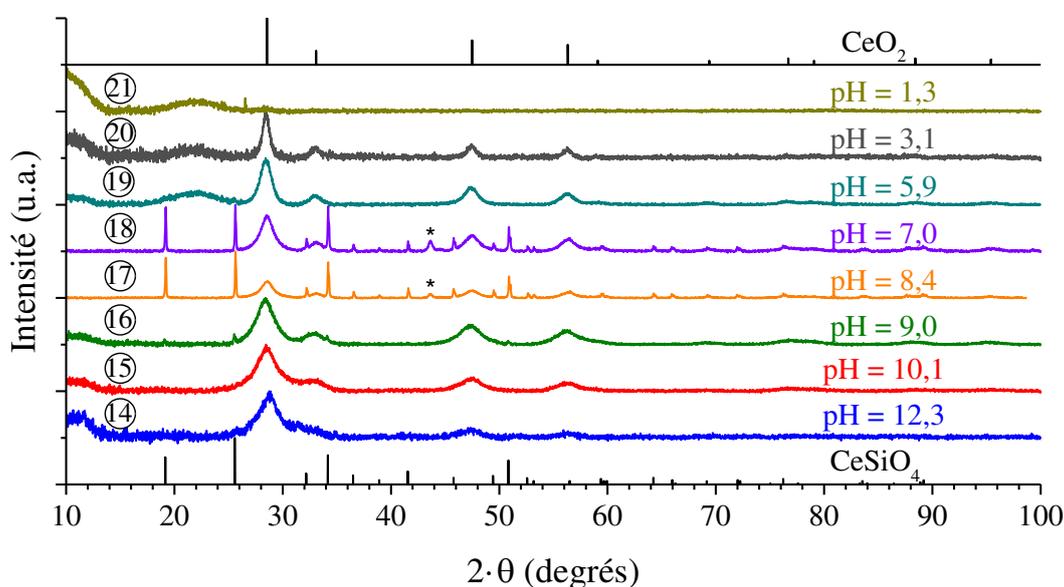


Figure IV-6 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique, avec une concentration initiale en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 12,3$ (14), $10,1$ (15), $9,0$ (16), $8,4$ (17), $7,0$ (18), $5,1$ (19), $3,2$ (20) ou $1,3$ (21). Les pics de diffraction associés au support sont identifiés par un astérisque tandis que celles associées à CeSiO₄ et CeO₂ sont respectivement extraites de [2] et [29].

Une série d'expériences complémentaires réalisées pour $C_{\text{Ce}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ont montré que la valeur optimale de pH pour préparer CeSiO₄ se situait vers $\text{pH} = 8,0$ (**Figure IV-7**) ; le rendement de formation diminuant très fortement en s'écartant de cette valeur. Ces résultats paraissent en bon accord avec ceux obtenus pour $C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cependant, cette valeur ne peut être que difficilement considérée comme chimiquement significative en raison de la

force ionique très importante du milieu de synthèse considéré. Cette valeur se situe au début d'un saut de pH vraisemblablement associé au couple acido-basique $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ($\text{pK}_A = 9,81$) rendant difficile un affinement plus précis des conditions de synthèse. Par ailleurs, il est important de signaler que pour $7 \leq \text{pH} \leq 9$, la vitesse de polymérisation des espèces silicatées et la précipitation de SiO_2 sont fortement accélérées en raison du rôle catalytique joué par les ions hydroxyde (cf. **I.5.1**), entraînant une gélification du milieu de synthèse (complicant ainsi l'ajustement de l'acidité du milieu de synthèse). Enfin, il est difficile de déterminer si une telle gélification peut être directement corrélée (ou non) à la formation de CeSiO_4 .

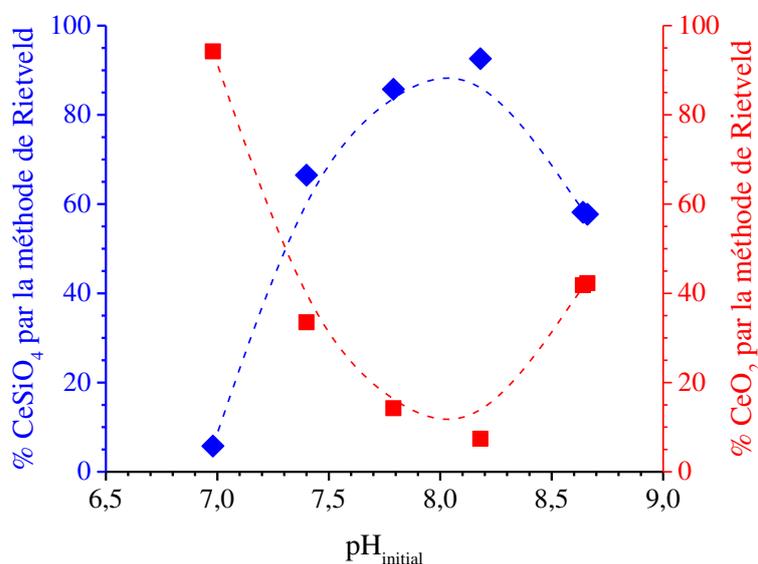


Figure IV-7 Fractions massiques associées à CeSiO_4 et à CeO_2 déterminées par la méthode de Rietveld pour les diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH.

La caractérisation de cet ensemble d'échantillons par spectroscopie infrarouge a montré que les solides formés pour les plus faibles valeurs de pH présentaient une composante caractéristique de la présence de SiO_2 amorphe, suggérant l'absence d'interactions fortes entre le cérium et les silicates au sein du milieu réactionnel (**Figure IV-8**). En milieu alcalin, le spectre obtenu est significativement différent de celui de SiO_2 , suggérant, comme dans le cas de Ce(IV) (cf. **IV.2.1**), de Th(IV) et de U(IV) , une interaction entre le cérium et des espèces silicatées. Cependant, bien qu'*a priori* le cérium soit principalement au degré d'oxydation (IV) au sein de cette phase (uniquement sous forme de CeO_2 d'après les résultats obtenus par

DRX et par spectroscopie Raman), le spectre obtenu pour les échantillons préparés pour des valeurs élevées de pH à partir du mélange Ce(III)-silicate diffère sensiblement de ceux obtenus pour les mélanges Ce(IV)-silicate. Une telle différence pourrait être liée à une meilleure homogénéité du mélange formé à partir du cérium (III) en raison de la plus faible tendance à l'hydrolyse du Ce(III) par rapport au Ce(IV). Ce résultat pourrait également traduire une différence d'affinité de Ce(III) et de Ce(IV) avec le silicium. Ainsi, l'échantillon de CeSiO₄ formé pour des valeurs intermédiaires de pH présente un spectre proche de ceux obtenus pour ThSiO₄ et USiO₄ (cf. II.2.2 et III.2.1), ce qui n'est pas surprenant sur la base de leur isostructuralité. En particulier, les bandes associées aux modes de déformation symétrique et asymétrique de SiO₄ ont été respectivement observées à 903 cm⁻¹ et 919 cm⁻¹, les bandes associées aux modes d'élongation symétrique et asymétrique de SiO₄ étant respectivement observées à 416 cm⁻¹ et à 572 cm⁻¹ (**Tableau IV-5**).

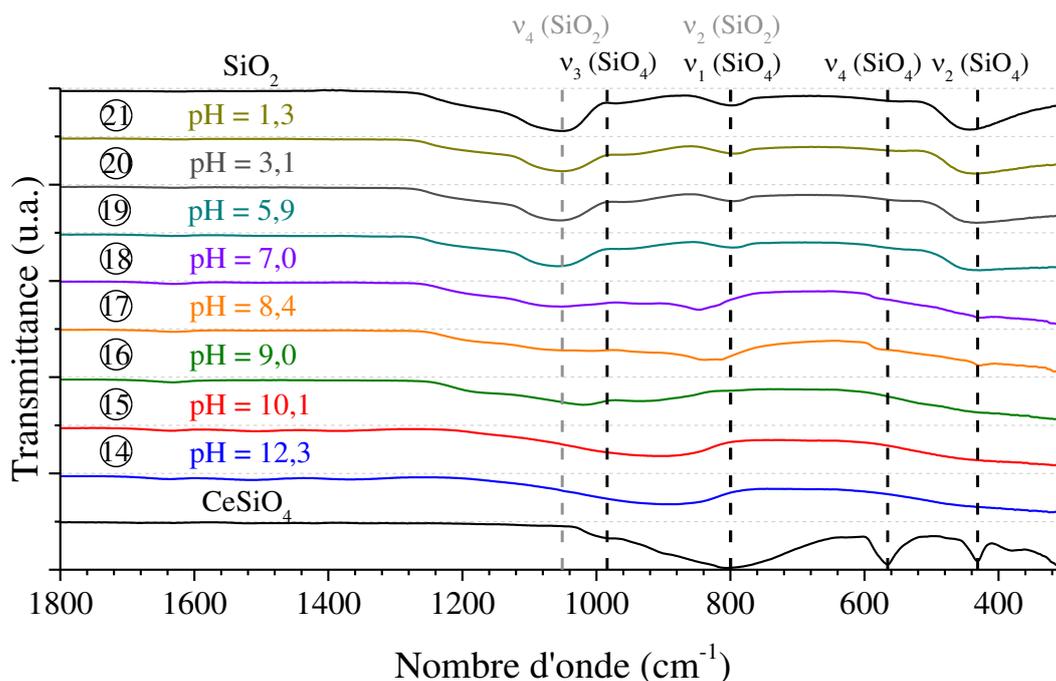


Figure IV-8 Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique et en considérant une concentration initiale en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 12,3$ (14), $10,1$ (15), $9,0$ (16), $8,4$ (17), $7,0$ (18), $5,1$ (19), $3,2$ (20) ou $1,3$ (21).

L'observation des solides formés par microscopie électronique à balayage a permis de confirmer la formation de CeSiO₄ sur la base de la morphologie bipyramidale à base carrée

caractéristique des composés de la famille des zircons (**Figure IV-9**). Au sein d'un même échantillon, ces bipyramides présentent une dispersion de taille assez importante, qui pourrait traduire la variation importante du pH du milieu réactionnel au cours du traitement hydrothermal ($\text{pH}_{\text{initial}} = 8$ contre $\text{pH}_{\text{final}} = 2$).

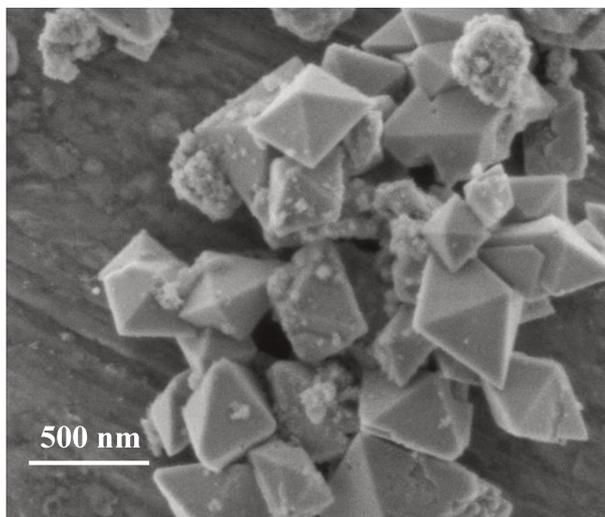


Figure IV-9 Observation par MEB d'un échantillon synthétisé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant une concentration initiale en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

IV.3.3. Impact de la température sur la synthèse de CeSiO₄

La formation de CeSiO₄ a été étudiée pour des traitements réalisés entre 90°C et 250°C , en milieu nitrique, en considérant des concentrations en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 9. Cette série d'expérience a permis d'observer la formation de CeSiO₄ pour des températures inférieures ou égales à 150°C (**Figure IV-10**). À plus haute température, la formation du silicate semble fortement limitée, la fraction massique de CeSiO₄ au sein du mélange étant estimée inférieure à 5 mass.% d'après l'affinement des données DRX par la méthode de Rietveld. Si les essais réalisés à basse température semblent plus favorables à la formation de CeSiO₄, il est aussi important de souligner que la faible cristallinité de la phase CeO₂ formée à basse température peut perturber l'estimation de la proportion massique des deux phases au sein du mélange final. Par ailleurs, la caractérisation des phases formées par les méthodes spectroscopiques a révélé la présence d'oxyde et de silice amorphe (**Figure IV-11**). Pour cette raison, la température de 150°C a été retenue comme température de référence pour étudier la formation de CeSiO₄.

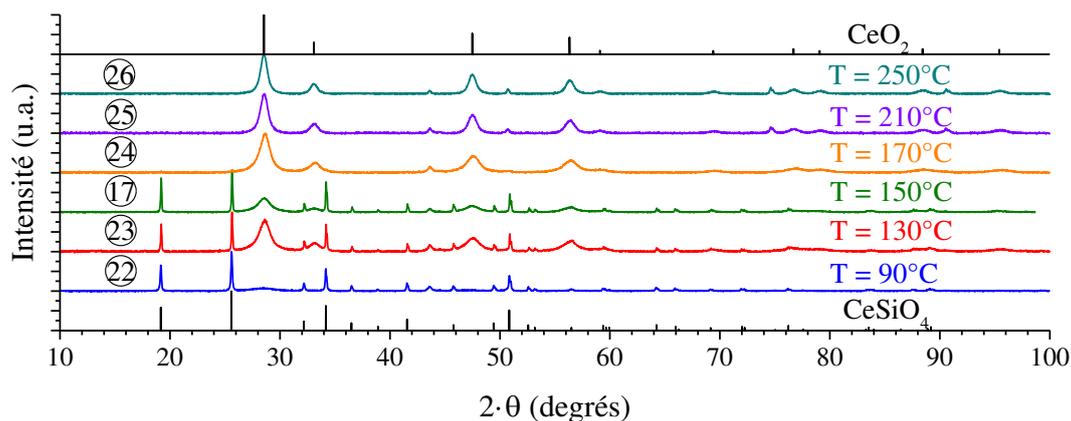


Figure IV-10 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ une valeur initiale de pH comprise entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 8$ pour différentes températures : $T = 90^\circ\text{C}$ (22), 130°C (23), 150°C (17), 170°C (24), 210°C (25) et 250°C (26). Les raies DRX associées à CeSiO₄ et CeO₂ sont respectivement extraites de [2] et [29].

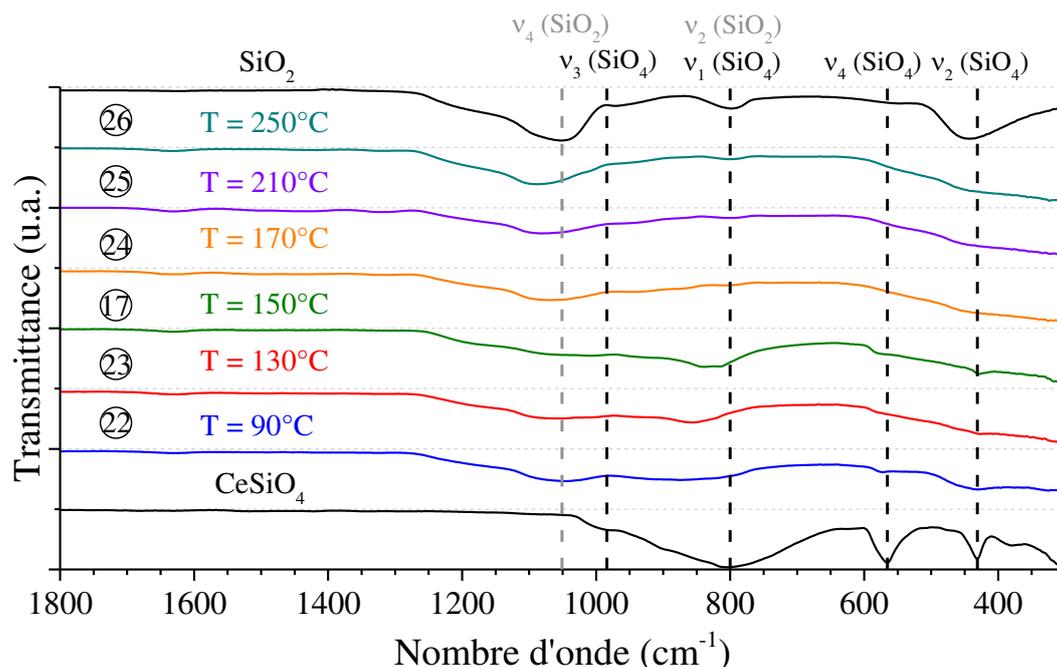


Figure IV-11 Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales ($t = 10$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH comprise entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 8$ et différentes températures : $T = 90^\circ\text{C}$ (22), 130°C (23), 150°C (17), 170°C (24), 210°C (25) et 250°C (26).

La réalisation d'un balayage en pH à 90°C a permis de mettre en évidence une variation du pH optimal de formation de CeSiO₄ avec la température, la formation du silicate étant

décalée vers les plus bas pH à plus basse température (**Figure IV-12**). Ce décalage pourrait s'expliquer par la variation des constantes thermodynamiques associées à la formation de CeSiO₄ (par exemple celle de la constante d'autoprotolyse de l'eau qui varie sous pression autogène de $pK_e = 14,0$ à 25°C, à 12,4 à 90°C puis à 11,6 à 150°C). Toutefois le balayage en pH réalisé à 250°C n'a pas permis de mettre en évidence de domaine favorable à la formation de CeSiO₄ avec un rendement supérieur à 5 mass.%.

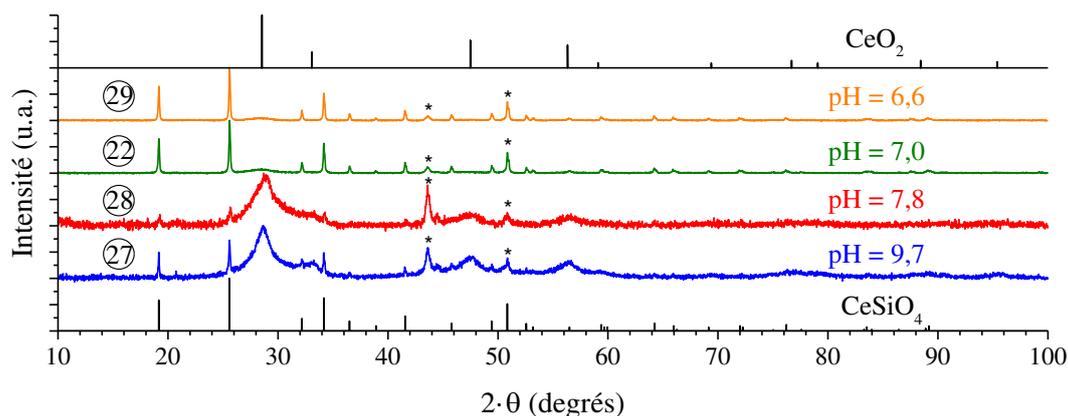


Figure IV-12 Diffractogrammes RX enregistré pour des échantillons préparés par traitement à 90°C pendant 10 jours, en considérant un milieu nitrique, des concentrations initiales en cérium et en silicium de 0,21 mol·L⁻¹ et des valeurs initiales de pH variables : $pH_{initial} = 9,7$ (27), 7,8 (28), 7,0 (22) et 6,6 (29). Les pics de diffraction RX associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX caractéristiques de CeSiO₄ et de CeO₂ sont respectivement extraites de [2] et [29].

En complément à cette étude, des expériences de traitement en conditions hydrothermales ($T = 250^\circ\text{C}$) ont été réalisées sur des échantillons de CeSiO₄ préparés à plus basse température sans qu'une décomposition de la phase silicatée (en CeO₂ et SiO₂) ne soit observée à l'issue du traitement. Ce résultat suggère que l'absence de formation de CeSiO₄ à haute température ne serait pas directement liée à l'instabilité de cette phase mais plus vraisemblablement à l'instabilité des intermédiaires réactionnels impliqués au cours de sa formation. Ainsi, la faible proportion de CeSiO₄ obtenue lors des essais menés avec un palier de traitement hydrothermal à $T \geq 170^\circ\text{C}$ pourrait être formée au cours de la phase de montée en température du réacteur hydrothermal (tant que la température du milieu de synthèse reste inférieure à la température de décomposition des intermédiaires réactionnels), correspondant aux premières heures du traitement, avant que la formation de CeSiO₄ ne soit défavorisée à plus haute température. D'autre part, des essais menés à 40°C et à 60°C ont conduit à la

formation de CeSiO₄ pour des durées de traitement nettement supérieures (respectivement après 210 jours et 52 jours) (**Figure IV-13**).

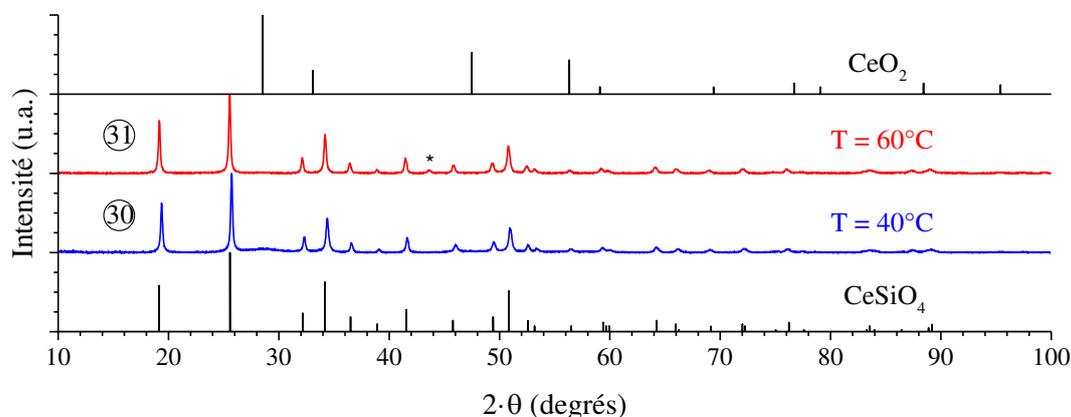


Figure IV-13 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de 1,0 mol·L⁻¹, une valeur initiale de pH égale à 7 à l'issue d'un traitement thermique de 210 jours à 40°C (30) et de 52 jours à 60°C (31). Les pics de diffraction RX associés au support sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX associées caractéristiques de CeSiO₄ et de CeO₂ sont respectivement extraites de [2] et [29].

Comme cela a été réalisé dans le cas de ThSiO₄, la variation des paramètres de maille de CeSiO₄ a été suivie en fonction de la température du traitement hydrothermal. Ainsi, une diminution du paramètre *a* et une augmentation du paramètre *c* ont été observées lors d'une augmentation de la température (**Figure IV-14**). Comme cela a déjà été mentionné pour ThSiO₄, cette variation pourrait traduire l'élimination de défauts liés à l'insertion de groupements hydroxyde au sein de la maille de la phase silicatée.

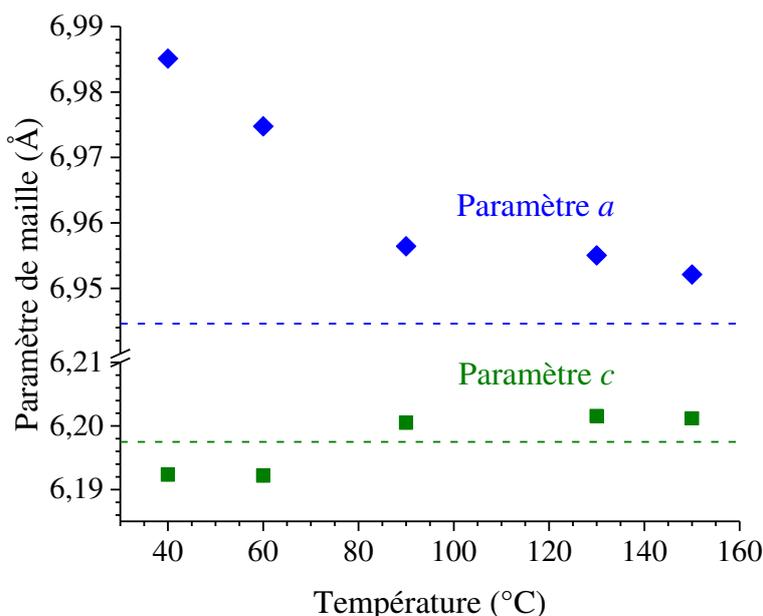


Figure IV-14 Variation des paramètres de maille de CeSiO₄ relevés en fonction de la température de synthèse. Paramètres de maille obtenus à l'issue du traitement de CeSiO₄ à 1000°C reportés comme référence (en pointillés).

IV.3.4. Impact de la concentration en cérium et en silicate sur la formation de CeSiO₄

Des essais complémentaires de synthèse de CeSiO₄ ont été réalisés pour des concentrations initiales en cérium et en silicium de 0,21 mol·L⁻¹ et de 1,0 mol·L⁻¹. La synthèse du silicate étant très fortement dépendante du pH initial au sein du milieu réactionnel, une comparaison directe des conditions de synthèse à pH fixé n'a pas pu être mise en œuvre. Néanmoins, la réalisation de balayages en pH pour ces deux concentrations a permis de confirmer l'existence d'une valeur optimale au voisinage de pH = 8,0 pour la synthèse de CeSiO₄. Pour une concentration de C_{Ce} = 0,21 mol·L⁻¹, la proportion maximale de CeSiO₄ au sein du mélange obtenu à l'issue du traitement hydrothermal a été estimée à environ 20 mass.% par la méthode de Rietveld, tandis qu'elle atteint environ 90 mass.% pour C_{Ce} = 1,0 mol·L⁻¹. De plus, une amélioration du rendement a également été observée pour des milieux plus concentrés, lors de l'évaporation partielle du milieu réactionnel consécutive à des défauts d'étanchéité de certains réacteurs.

L'étude des paramètres de maille de CeSiO₄ déterminés par affinement par la méthode de Rietveld n'a pas permis d'observer de variation significative en fonction de la concentration en cérium et en silicium au sein du milieu réactionnel. Ce résultat est compatible avec ceux obtenus dans le cas du thorium (cf. II.2.4), système pour lequel une

faible variation de la maille de ThSiO₄ a été relevée pour de fortes concentrations en thorium et en silicium. De tels résultats prouvent donc la nécessité de travailler à forte concentration en cérium et en silicium pour aboutir à la formation de quantités significatives de CeSiO₄.

IV.3.5. Étude de la cinétique de formation de CeSiO₄

La cinétique de formation de CeSiO₄ a été étudiée par préparation d'une solution mère de concentration initiale $C_{Ce} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à pH = 8,0. Celle-ci a été divisée en plusieurs fractions, placées dans plusieurs réacteurs afin d'être traitées à 150°C pendant des durées variables. Toutefois il est important de signaler que l'évaluation d'une telle cinétique est difficile en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (lié à la gélification de la solution entre pH = 7 et pH = 9), conduisant à des mesures parfois erratiques de la fraction de CeSiO₄ formée à l'issue du traitement hydrothermal (comprise entre 53 et 96 mass.% de CeSiO₄ dans les conditions étudiées). Cependant, il a été observé qu'après 5 jours de traitement hydrothermal dans de telles conditions, la synthèse d'un échantillon présentant 95,6 mass.% de CeSiO₄ a été obtenue. D'autre part la prolongation du traitement hydrothermal ne semble pas accroître la proportion de CeSiO₄ formée et ne semble pas générer de dégradation significative du silicate de cérium (IV) (fraction de CeSiO₄ évaluée à 69,3 mass.% et à 82,2 mass.% respectivement après 25 jours et 66 jours de traitement hydrothermal).

IV.3.6. Synthèses menées en milieu chlorhydrique

En complément des essais menés en milieu nitrique, la formation de CeSiO₄ a également été étudiée en milieu chlorhydrique. Ainsi, il est apparu que la phase CeSiO₄ était obtenue entre pH = 4 et pH = 9, c'est-à-dire sur une gamme de pH bien plus étendue qu'en milieu nitrique. Par ailleurs, la chute de pH observée en milieu chlorhydrique (entre les conditions initiales et finales du milieu réactionnel) est nettement inférieure à celle relevée en milieu nitrique. Aucune différence dans la fraction de CeSiO₄ n'a été observée entre les deux milieux pour $C_{Ce} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (fraction maximale d'environ 20 mass.%). Pour les synthèses réalisées en milieu faiblement alcalin (pH ≥ 7) et pour des concentrations en cérium et en silicium plus élevées ($C_{Ce} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la formation de Ce(OH)₂Cl en tant que phase secondaire a été observée. Elle est systématiquement associée à CeO₂ et à CeSiO₄ (**Figure IV-15**). Une telle formation paraît en bon accord avec les voies de synthèses hydrothermales reportées pour les phases Ln(OH)₂Cl [41, 42]. Les bis-hydroxo-chlorure de

lanthanide (III) sont reportés dans la littérature comme insolubles dans l'eau et peu solubles en milieu acide (HCl 6 M) [43]. Néanmoins, l'élimination de la phase cristalline Ce(OH)₂Cl a pu se produire par lavage du solide avec HNO₃ 6M (**Figure IV-15**).

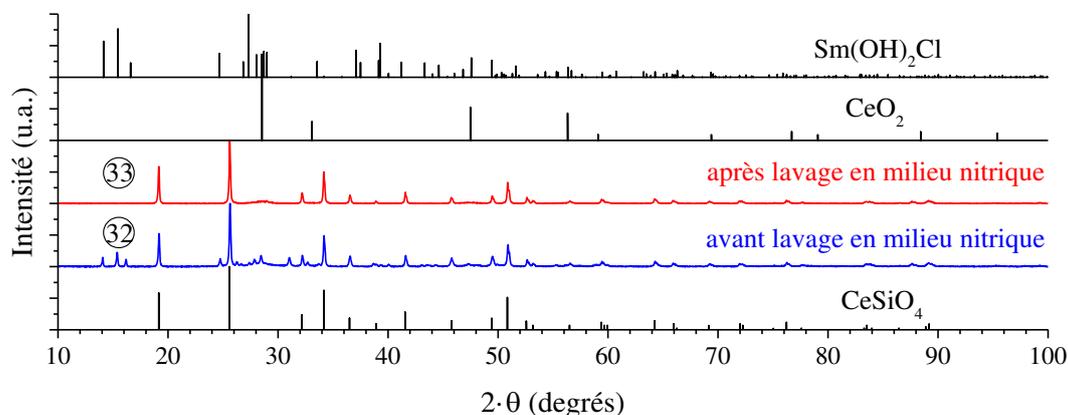


Figure IV-15 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours) lors de synthèses réalisées en milieu chlorhydrique, en considérant des concentrations initiales en cérium et en silicium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,5$ avant ③② et après lavage en milieu nitrique ③③. Les raies DRX caractéristiques de CeSiO₄, de CeO₂ et de Sm(OH)₂Cl (composé isostructural à Ce(OH)₂Cl) sont respectivement extraites de [2], [29] et [44].

L'étude des paramètres de maille de CeSiO₄ en milieu chlorhydrique par la méthode de Rietveld ($a = 6,9480(1) \text{ \AA}$, $c = 6,1993(1) \text{ \AA}$, $V = 299,27(1) \text{ \AA}^3$) n'a pas permis d'observer de différences significatives par rapport aux synthèses précédemment décrites en milieu nitrique et aux valeurs reportées dans la littérature ($a = 6,9564(3) \text{ \AA}$, $c = 6,1953(4) \text{ \AA}$, $V = 299,80(5) \text{ \AA}^3$) [2]. Par ailleurs, les paramètres de maille obtenus pour Ce(OH)₂Cl (groupe d'espace P2₁/m) ont également été déterminés. Les valeurs obtenues, à savoir : $a = 6,2842(5) \text{ \AA}$, $b = 3,9476(5) \text{ \AA}$, $c = 6,8710(8) \text{ \AA}$, $\beta = 113,50(1) ^{\circ}$ et $V = 156,31(3) \text{ \AA}^3$, sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature : $a = 6,27(8) \text{ \AA}$, $b = 3,94(5) \text{ \AA}$, $c = 6,86(7) \text{ \AA}$, $\beta = 113,30^{\circ}$ et $V = 156,0 \text{ \AA}^3$ [41].

La caractérisation par MEB des échantillons préparés en milieu chlorhydrique a confirmé la présence de cristaux de morphologie bipyramidale à base carrée caractéristique de CeSiO₄ (**Figure IV-16**). Par comparaison avec les résultats obtenus en milieu nitrique, il semble que le Ce(OH)₂Cl adopte une morphologie en aiguilles tandis que CeO₂ et SiO₂ correspondent à des particules de très petite dimension (voisine de quelques nanomètres).

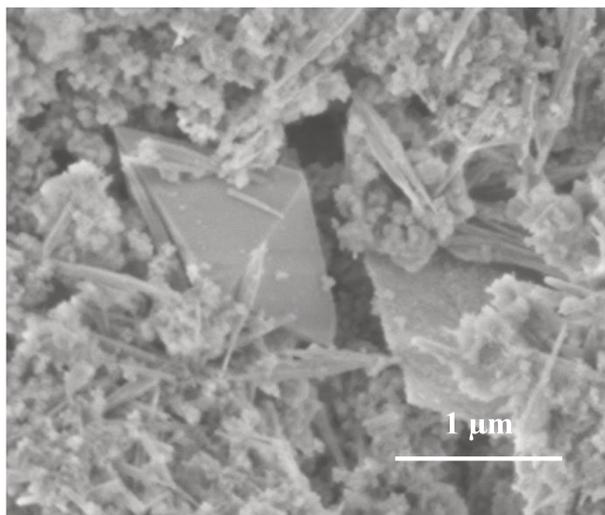


Figure IV-16 Observation par MEB d'un échantillon synthétisé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ jours), en milieu chlorhydrique en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH de 6,8.

En résumé, la formation de CeSiO₄ en milieu chlorhydrique est aussi favorable que lors de synthèses réalisées en milieu nitrique. Cependant, la formation de Ce(OH)₂Cl à forte concentration constitue un facteur limitant nécessitant la réalisation d'une étape de lavage supplémentaire et entraînant une perte importante de solide. Pour cette raison, la synthèse par voie nitrique a été privilégiée dans la perspective d'une transposition au plutonium.

IV.3.7. Synthèses menées en présence d'ions carbonate

A l'instar de l'étude menée pour la synthèse de ThSiO₄ en milieu carbonate, la synthèse de silicate de cérium (IV) a été tentée à partir de précurseurs en cérium (III) en présence d'ions carbonate. En présence de concentrations importantes en ions carbonate, le cérium (III) forme le complexe Ce(CO₃)₄⁵⁻ ($\log(\beta^{\circ}_4) = 13,7 \pm 0,1$) [45], pouvant suggérer sa stabilisation en solution préalablement à sa réaction avec les ions silicate. Cette série d'expériences a été réalisée selon un protocole comparable à celui développé pour ThSiO₄ (cf. II.3.1).

Cependant, dans ces conditions, la synthèse de CeSiO₄ semble perturbée par la formation de carbonates de cérium (III) en conditions hydrothermales : Ce₂O(CO₃)₂ pour les faibles concentrations en ions carbonate ($C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \leq C_{\text{carbonate}} \leq 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'une phase de type burbankite, Na₄Ce₂(CO₃)₅ (groupe d'espace P6₃mc, $a = 10,4723(7) \text{ \AA}$, $c = 6,3690(6) \text{ \AA}$, $V = 604,86(8) \text{ \AA}^3$), pour les concentrations plus

importantes ($C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{carbonate}} > 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (**Figure IV-17**). La réalisation de traitements hydrothermaux à plus haute température (250°C) a conduit à la formation d'un mélange constitué de CeO_2 et de SiO_2 probablement en raison de la décomposition des espèces carbonatées en conditions hydrothermales. La formation de CeSiO_4 n'a pas pu être observée dans ces différentes conditions de synthèse.

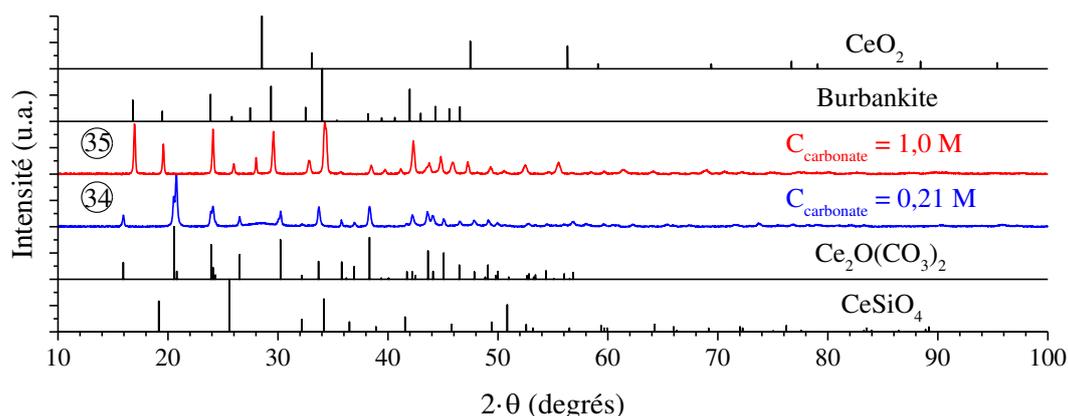


Figure IV-17 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 10$ jours) en considérant des concentrations en cérium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une valeur initiale de pH de 8,7 et différentes concentrations en ions carbonate : $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (34) et $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (35). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 , de $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ et de la burbankite naturelle $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,Sr,Ba,Ln})_3(\text{CO}_3)_5$ sont respectivement extraites de [2], [29], [46] et [47].

IV.3.8. Bilan sur la synthèse de CeSiO_4 à partir de précurseurs en Ce(III) en phase aqueuse

Conformément au protocole proposé dans la littérature [1, 2], l'utilisation de réactifs impliquant du cérium (III) autorise la formation de CeSiO_4 . Néanmoins, contrairement aux suggestions de la littérature, l'ajout de CaO au sein du milieu réactionnel n'est pas nécessaire à la formation de CeSiO_4 . Ce point est important car l'élimination de ce réactif permet d'écartier la formation de Ca_2SiO_4 en tant que phase secondaire à l'issue du traitement hydrothermal.

L'étude menée à partir de précurseurs en cérium (III) en phase aqueuse a permis de préciser les conditions adaptées à la formation de CeSiO_4 . Celles-ci correspondent à une synthèse réalisée en conditions hydrothermales ($T \leq 150^\circ\text{C}$, $t \geq 5$ jours) sous atmosphère inerte, en milieu nitrique et en considérant des concentrations en cérium et en silicium

relativement élevées ($C_{\text{Ce}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et une valeur initiale de pH voisine de 8. Un tel protocole a permis d'aboutir à la formation de CeSiO₄ avec une quantité d'impuretés (principalement CeO₂ et SiO₂) inférieure aux limites de détection des techniques de caractérisation employées (DRX, spectroscopie infrarouge et spectroscopie Raman). Ces conditions sont transposables en milieu chlorhydrique, néanmoins, la formation de Ce(OH)₂Cl en tant que phase secondaire est observée dans ce cas.

IV.3.8.1. Caractérisation de CeSiO₄ pur

D'après les résultats de DRX (**Figure IV-18**) les paramètres de maille de CeSiO₄ déterminés par la méthode de Rietveld atteignent : $a = 6,9606(1) \text{ \AA}$, $c = 6,1951(1) \text{ \AA}$ et $V = 300,16(1) \text{ \AA}^3$, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (**Tableau IV-3**).

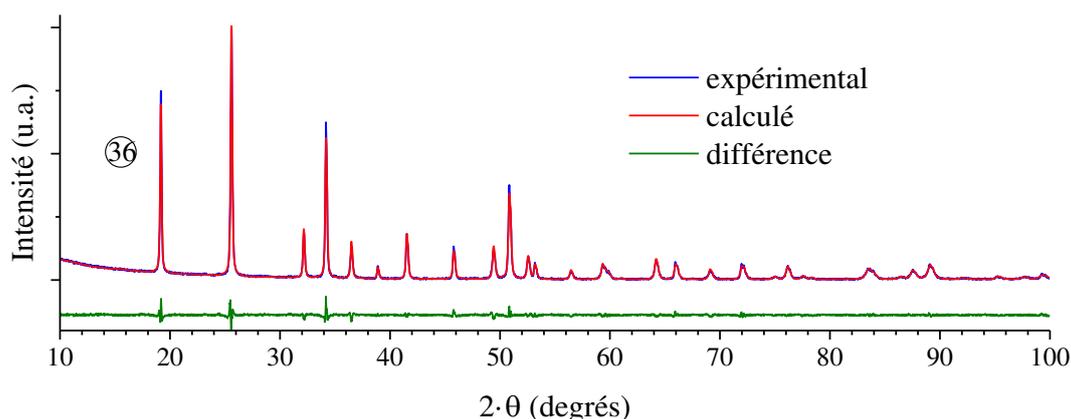


Figure IV-18 Résultat d'affinement Rietveld pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

Tableau IV-3 Paramètres de maille déterminés pour CeSiO₄ dans les différentes conditions de synthèse mises en œuvre au cours de ce travail.

Conditions de synthèse	Paramètre a	Paramètre c	Volume de la maille V
Référence [2]	$6,9564(3) \text{ \AA}$	$6,1953(4) \text{ \AA}$	$299,80(5) \text{ \AA}^3$
Milieu nitrique ③⑥	$6,9606(1) \text{ \AA}$	$6,1951(1) \text{ \AA}$	$300,16(1) \text{ \AA}^3$
Milieu chlorhydrique ③③	$6,9480(1) \text{ \AA}$	$6,1993(1) \text{ \AA}$	$299,27(1) \text{ \AA}^3$
Traitement ③⑥ à 1000°C	$6,9446(1) \text{ \AA}$	$6,1975(2) \text{ \AA}$	$298,89(1) \text{ \AA}^3$

En complément des expériences menées par DRX, l'environnement du cérium au sein de la structure de CeSiO₄ a été étudié par spectroscopie d'absorption X au seuil L_{III} du cérium sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) présenté sur la **Figure IV-19** possède deux pics au niveau du seuil d'absorption avec des maxima à 5731 eV et 5738 eV, lesquels sont caractéristiques de Ce(IV).

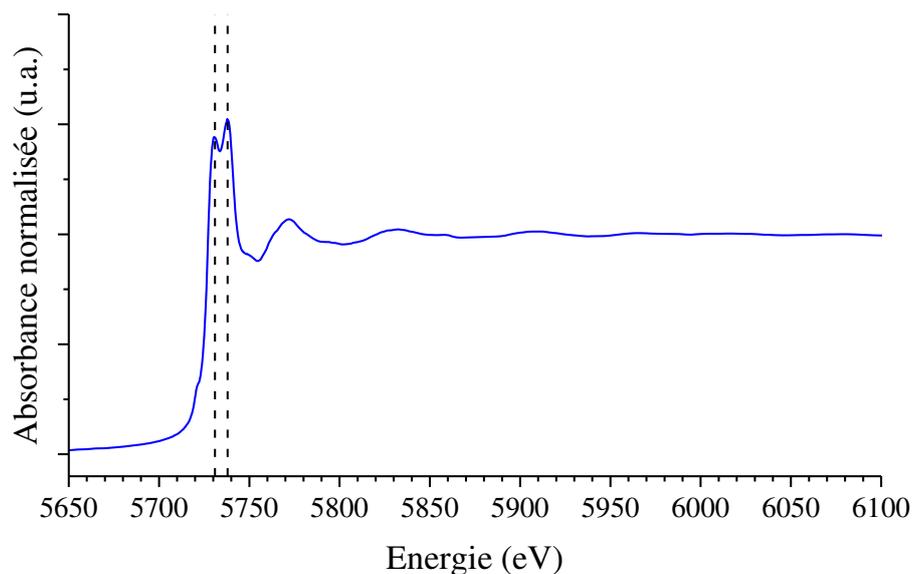


Figure IV-19 Spectre d'absorption XANES au seuil L_{III} du cérium pour un échantillon de CeSiO₄ préparé en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 50 jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de 1,0 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

Afin d'analyser l'environnement du cérium au sein de CeSiO₄, la fonction de distribution pseudo-radiale a été obtenue par transformée de Fourier du spectre EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (**Figure IV-20**). Le modèle retenu pour l'exploitation des données obtenues est basé sur les résultats reportés dans la littérature pour la structure cristallographique de CeSiO₄ [2] en prenant comme variable d'ajustement les facteurs de Debye-Waller correspondants. Les spectres obtenus pour cette simulation apparaissent en bon accord avec les données expérimentales. Le premier pic a été attribué aux atomes d'oxygène se trouvant en première sphère de coordination du cérium (**Figure IV-20** et **Tableau IV-4**). Les deux pics suivants peuvent être attribués à des atomes de silicium en seconde sphère de coordination correspondant à la présence d'entités silicate bidentates et de

monodentates dans la sphère de coordination du cérium. À plus longue distance, une troisième contribution peut être associée à une interaction Ce-Ce en seconde sphère de coordination.

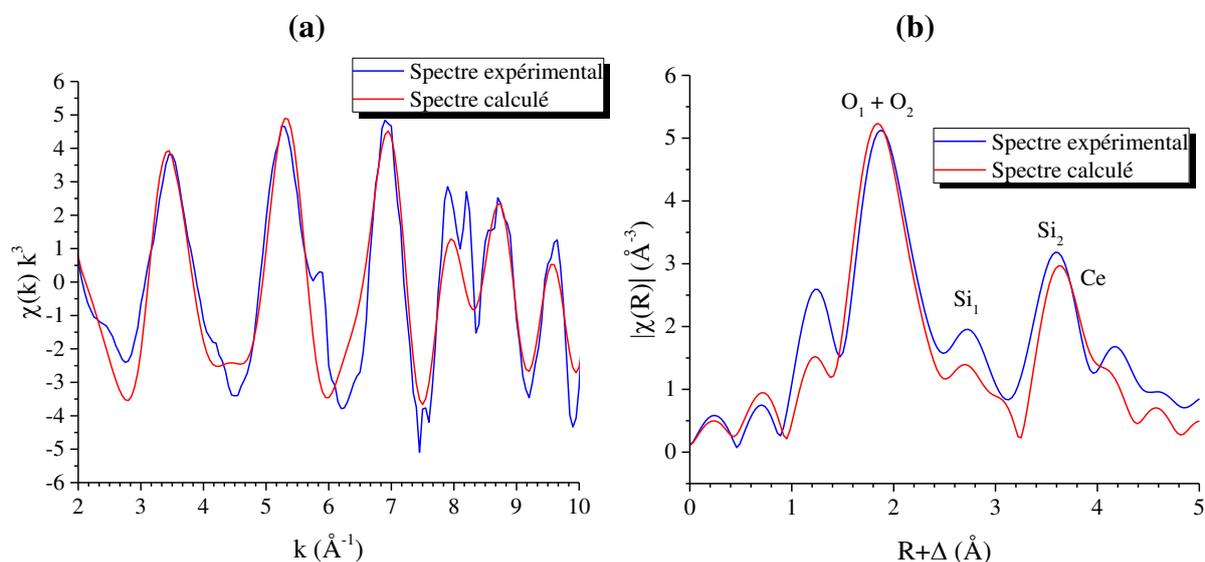


Figure IV-20 Oscillations EXAFS obtenue au seuil L_{III} du cérium obtenues pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ (a) et transformée de Fourier correspondante (b) pour un échantillon de CeSiO₄ préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

Tableau IV-4 Paramètres structuraux déterminés pour CeSiO₄. Valeurs fixées lors de l'ajustement marquées par un astérisque.

	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Ce-O ₁	2,2740 Å *	4 *	0,007 (5)	4,0 eV	0,13
Ce-O ₁	2,3645 Å *	4 *	0,006 (5)		
Ce-Si ₁	3,0976 Å *	2 *	0,001 (1)		
Ce-Si ₂	3,8075 Å *	4 *	0,003 (13)		
Ce-Ce	3,8075 Å *	4 *	0,013 (13)		

Par ailleurs, les caractérisations réalisées par spectroscopies infrarouge et Raman sur CeSiO₄ ont permis d'acquérir des spectres expérimentaux de référence (**Figure IV-21**), en accord avec ceux reportées pour les autres phases silicatées isostructurales de la famille des zircons (**Tableau IV-5**).

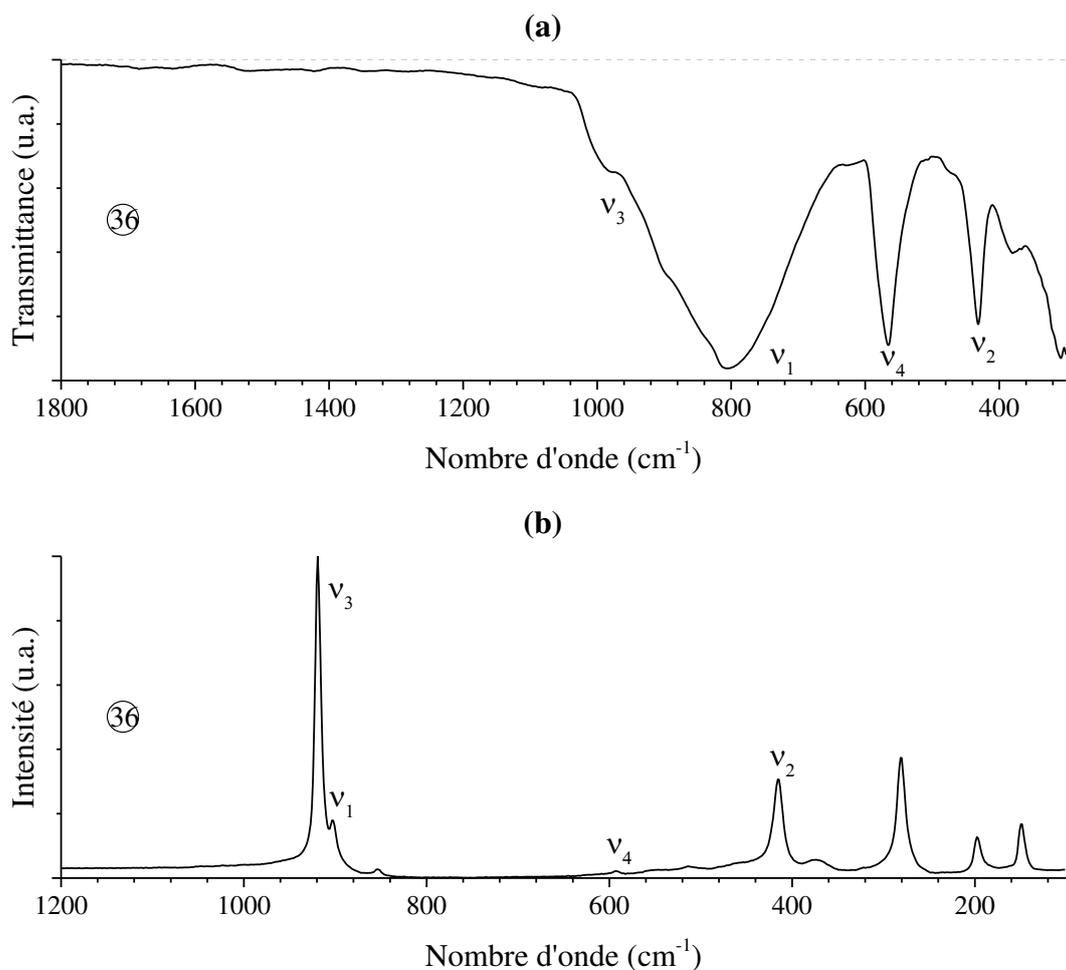


Figure IV-21 Spectres infrarouge (a) et Raman (b) enregistrés dans le cas d'un échantillon de CeSiO₄ préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

Tableau IV-5 Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées par spectroscopies Raman et infrarouge pour CeSiO₄ et valeurs reportées pour les phases silicatées analogues de structure de type zircon.

	Spectroscopie Raman				Spectroscopie infrarouge			
	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃
ZrSiO ₄ [48, 49]	439 cm ⁻¹	608 cm ⁻¹	974 cm ⁻¹	1008 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹	866 cm ⁻¹	1049 cm ⁻¹
HfSiO ₄ [50-52]	448 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹	984 cm ⁻¹	1018 cm ⁻¹	430 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹	890 cm ⁻¹	1020 cm ⁻¹
ThSiO ₄ [53]	438 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	887 cm ⁻¹	914 cm ⁻¹	445 cm ⁻¹	584 cm ⁻¹	823 cm ⁻¹	986 cm ⁻¹
USiO ₄ [53]	424 cm ⁻¹	591 cm ⁻¹	906 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	437 cm ⁻¹	578 cm ⁻¹	850 cm ⁻¹	970 cm ⁻¹
CeSiO ₄ (cette étude)	416 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	903 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	572 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	984 cm ⁻¹

Dans leur étude, Dickson et Glasser [1] décrivent le CeSiO₄ comme stable jusqu'à 1000°C. L'étude de la stabilité de cette phase par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte (argon) et sous air a permis de confirmer ce résultat. Pour l'échantillon ③⑥ une perte de masse de l'ordre de 2,3 mass.% a été observée entre la température ambiante et 1000°C. Une telle perte de masse correspond au départ d'environ 0,3 molécules d'eau par unité formulaire CeSiO₄. Elle se décompose en une première perte de masse obtenue entre 200°C et 600°C suivie d'une seconde entre 800°C et 1000°C (**Figure IV-22**). Cette perte de masse correspond probablement à l'élimination de groupements hydroxyde présents au sein de la structure de CeSiO₄, ce qui conduit à la présence de traces de CeO₂ au sein du résidu de calcination. L'affinement des paramètres de maille de CeSiO₄ par la méthode de Rietveld a conduit à : $a = 6,9446(1)$, $c = 6,1975(2)$ et $V = 298,89(1)$, contre $a = 6,9606(1)$, $c = 6,1951(1)$ et $V = 300,16(1)$ avant traitement en température (**Tableau IV-3**). Comme cela a été observé dans le cas de ThSiO₄ (cf. **II.2**) [37], une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c sont donc observées lors de la calcination de CeSiO₄. De telles variations traduisent probablement l'élimination de groupements hydroxyde au sein de la maille de CeSiO₄.

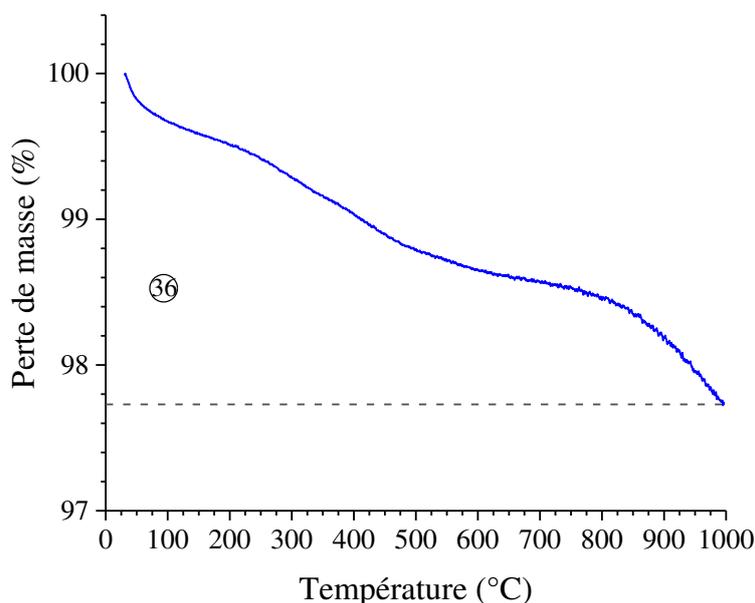


Figure IV-22 Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour un échantillon de CeSiO₄ préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ jours), en milieu nitrique, en considérant des concentrations initiales en silicium et en cérium de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 8,2.

IV.3.8.2. Hypothèse mécanistique sur la formation de CeSiO₄

D'un point de vue mécanistique, la formation de CeSiO₄ pourrait s'expliquer par la formation des complexes silicatés de cérium (III), à forte concentration en réactifs, lesquels seraient oxydés en température par l'eau ou un autre agent oxydant (comme HNO₂ en milieu nitrique) pour conduire à la formation de CeSiO₄, probablement en passant par un complexe silicaté de cérium (IV)-silicate métastable. Dans le cadre de cette hypothèse, la non-obtention de CeSiO₄ pour des traitements hydrothermaux réalisés à $T \geq 170^\circ\text{C}$ pourrait s'expliquer par une déstabilisation en température de l'un des intermédiaires réactionnels. En effet, la phase CeSiO₄ est quant à elle stable jusqu'à 250°C en conditions hydrothermales et jusqu'à 1000°C lors de traitements thermiques (cf. IV.3.3).

IV.3.8.3. Formation de phases silicatées de cérium (IV) en milieu silicate

Comme cela a été reporté précédemment (cf. IV.2.1), la formation d'espèces complexes ou colloïdales de silicate de Ce(IV) stabilisées en solution, à haut pH en milieu concentré en Na₂SiO₃, n'a pas pu être réalisée par les protocoles mis en œuvre pour Th(IV), U(IV) et Np(IV) (cf. III.3.2 et III.5.3). Ce type de solution n'a pu être réalisée qu'en préparant une solution de Ce(III) en milieu Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹ (pH ≥ 13) puis en la laissant s'oxyder sous air. Le suivi de cette solution par spectroscopie UV-visible n'a pas permis d'obtenir d'informations précises concernant les espèces observées. Toutefois, ces espèces présentent une bande d'absorption très large entre $\lambda = 350$ nm et $\lambda = 400$ nm semblable à celle observée pour l'espèce Ce⁴⁺ en solution (**Figure IV-23**). D'autre part, la dérive de la ligne de base observée sur le spectre UV-visible pourrait traduire la présence d'espèces colloïdales en solution. L'acidification des solutions ainsi obtenues permet d'observer la dissolution rapide des espèces précédemment observées pour conduire à la formation d'ions Ce⁴⁺ en solution. Ce résultat peut s'expliquer par la formation de complexes à base de cérium (III) et d'ions silicate pour des valeurs élevées de pH. Leur oxydation lente permettrait ainsi de limiter la réaction d'hydrolyse de Ce⁴⁺ en milieu basique et de privilégier la formation de complexes ou de colloïdes à base de cérium (IV) et d'ions silicate. Néanmoins, ces hypothèses restent à conforter par des caractérisations plus poussées des phases obtenues et de leur mécanisme de formation.

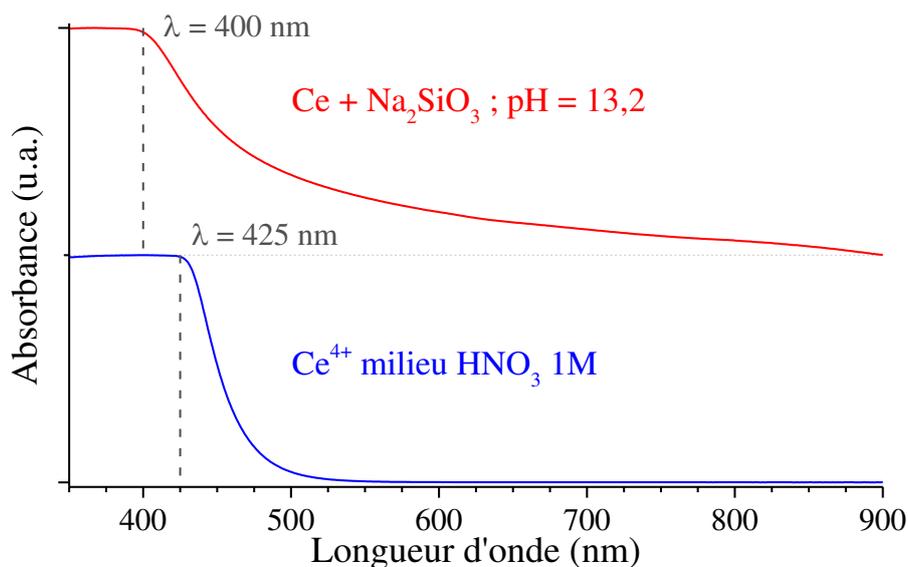


Figure IV-23 Spectres UV-visible pour une solution de Ce(IV) en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹ et une solution de Ce(IV) en milieu Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹.

IV.3.8.4. Bilan sur une possible transposition pour la synthèse de PuSiO₄

Néanmoins, il apparaît que le protocole développé pour préparer CeSiO₄ semble difficilement transposable au plutonium. En effet, la préparation de solutions de Pu³⁺ à concentrations très élevée en milieu nitrique est difficile à réaliser et nécessite généralement l'ajout d'agents réducteurs (urée ou hydroxylamine) en large excès afin de maintenir le plutonium au degré d'oxydation III. Cependant, la réduction du plutonium par ces agents réducteurs conduit à une acidification progressive du milieu de synthèse, rendant difficile la maîtrise du pH, paramètre qui constitue un paramètre clé lors de la synthèse de CeSiO₄. Cette limitation a pu être suggérée lors de synthèses menées dans le cas du cérium en présence d'hydroxylamine puisque celles-ci n'ont pas abouti à la formation de CeSiO₄. Les procédés de réductions électrochimiques du plutonium sont, quant à eux, difficilement réalisables en milieu fortement concentré. De plus, comme dans le cas du Ce(III), l'utilisation d'une solution de Pu(III) nécessiterait de travailler sous atmosphère inerte ou réductrice (condition limitante pour les expériences réalisées en actif) afin d'éviter l'oxydation du plutonium par l'air à haut pH. Afin de palier à ces difficultés expérimentales, un protocole alternatif a été développé à partir de réactifs du type silicate de cérium (III).

IV.4. Expériences à partir de précurseurs silicates de cérium (III) solides

IV.4.1. Synthèse de silicates de cérium (III)

IV.4.1.1. Synthèse par voie sèche

L'élaboration de Ce₂SiO₅, de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, de A-Ce₂Si₂O₇, de G-Ce₂Si₂O₇ et de NaCe₉(SiO₄)₆O₂ a été réalisée sur la base des protocoles reportés dans la littérature (cf. IV.1.3) par réaction en phase solide à haute température et sous atmosphère réductrice. L'homogénéisation des échantillons a été améliorée par broyage mécanique initial (vibro-broyage 1 heure à 30 Hz) des mélanges de CeO₂, de SiO₂ et de Na₂CO₃, puis par traitement thermique à haute température sous atmosphère réductrice (Ar-H₂ 4%), selon les conditions reportées dans le **Tableau IV-6**.

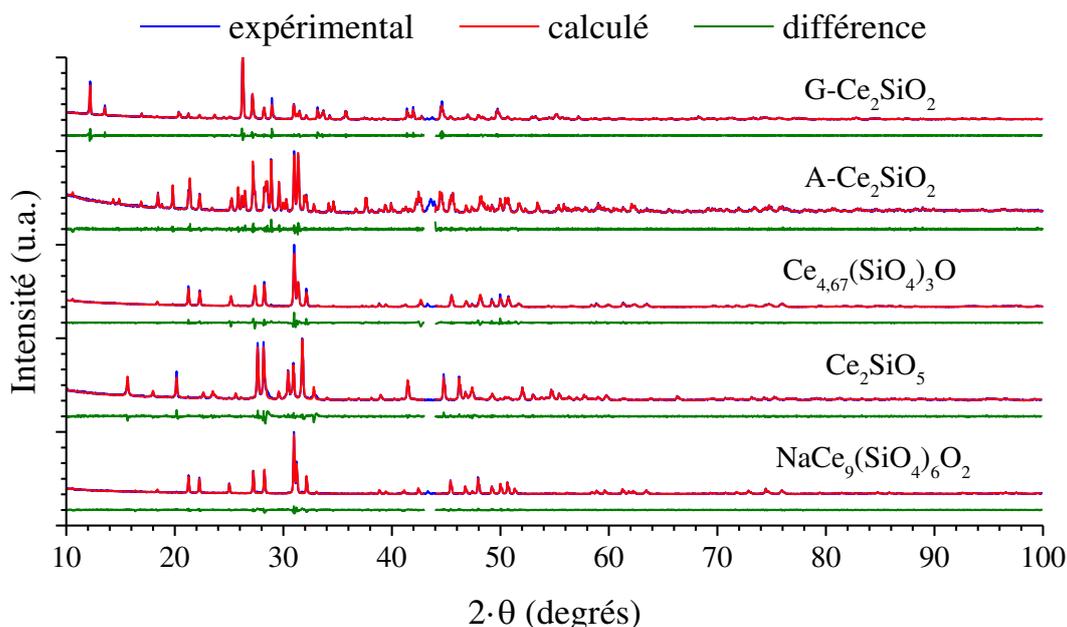
Tableau IV-6 Conditions de synthèse des silicates de cérium (III) : Ce₂SiO₅, Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, A-Ce₂Si₂O₇, NaCe₉(SiO₄)₆O₂ et G-Ce₂Si₂O₇.

Silicate	Rapport molaire CeO ₂ :SiO ₂ :Na ₂ CO ₃	Traitement thermique	Atmosphère de traitement
Ce ₂ SiO ₅	2:1:0		
Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O	14:9:0	9h -1350°C	
A-Ce ₂ Si ₂ O ₇	1 :1 :0		Ar-H ₂ 4%
NaCe ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂	18:12:1		
G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	1 :1 :0	9h -1550°C	

Les silicates ainsi préparés ont été caractérisés par DRX sur poudre. Ils ne présentent aucune trace résiduelle de CeO₂. Néanmoins, dans le cas de la synthèse des phases A-Ce₂Si₂O₇ et G-Ce₂Si₂O₇, la formation de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O en tant que phase secondaire a été observée. Les paramètres de maille obtenus pour chaque silicate de cérium (III) par affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes RX sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (**Tableau IV-7** et **Figure IV-24**).

Tableau IV-7 Paramètres de maille déterminés par affinement par la méthode de Rietveld des silicates de cérium (III) : Ce₂SiO₅, Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, A-Ce₂Si₂O₇, G-Ce₂Si₂O₇ et NaCe₉(SiO₄)₆O₂ et comparaison aux valeurs reportées dans la littérature.

silicate	groupe d'espace	paramètres de maille				
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>β</i> (°)	<i>V</i> (Å ³)
Ce ₂ SiO ₅ [16]	P12 ₁ /c1	9,2775(3)	7,3942(3)	6,9665(3)	108,33(1)	453,65(4)
		9,278	7,382	6,956 Å	108,20	452,26
Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O [16]	P6 ₃ /m	9,6505(4)		7,0738(3)		570,54(4)
		9,658		7,119		575,07
A-Ce ₂ Si ₂ O ₇ [16]	P4 ₁	6,7986(2)		24,7313(7)		1142,54(3)
		6,792		24,700		1139,38
G-Ce ₂ Si ₂ O ₇ [16]	P2 ₁ /n	8,7248(3)	13,0768(5)	5,4031(2)	90,16(1)	616,45(4)
		8,727	13,080	5,405	90,13	617,11
NaCe ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ [13]	P6 ₃ /m	9,6434(2)		7,1147(1)		573,00(1)
		9,628		7,117		571,3

**Figure IV-24** Résultats d'affinement Rietveld des diffractogrammes RX obtenus pour NaCe₉(SiO₄)₆O₂, Ce₂SiO₅, Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, A-Ce₂Si₂O₇ et G-Ce₂Si₂O₇.

IV.4.1.2. Méthode de synthèse par voie sol-gel

La préparation de silicates de cérium (III) a également été réalisée par voie sol-gel. Le protocole mis en œuvre consiste à préparer un mélange de CeO₂ et de SiO₂ par précipitation ammoniacale d'une solution de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ et Na₂SiO₃. Le précipité ainsi obtenu est lavé puis séché avant d'être traité pendant 9 heures à 800°C sous atmosphère réductrice

(Ar-H₂ 4%). Ce protocole conduit à la formation de mélanges constitués de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ pour des essais réalisés avec des rapports molaires en solution entre le cérium et le silicium égaux à 1:1, et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et CeO_2 pour les essais réalisés avec des rapports molaires en solution $\text{Ce:Si} = 14:9$ (**Figure IV-25**). L'obtention de ces mélanges pourrait s'expliquer par la faible maîtrise du rapport Ce:Si au sein des phases solides formées par précipitation ammoniacale (la solubilité des ions silicate étant très élevée en milieu alcalin, cf. **I.5**).

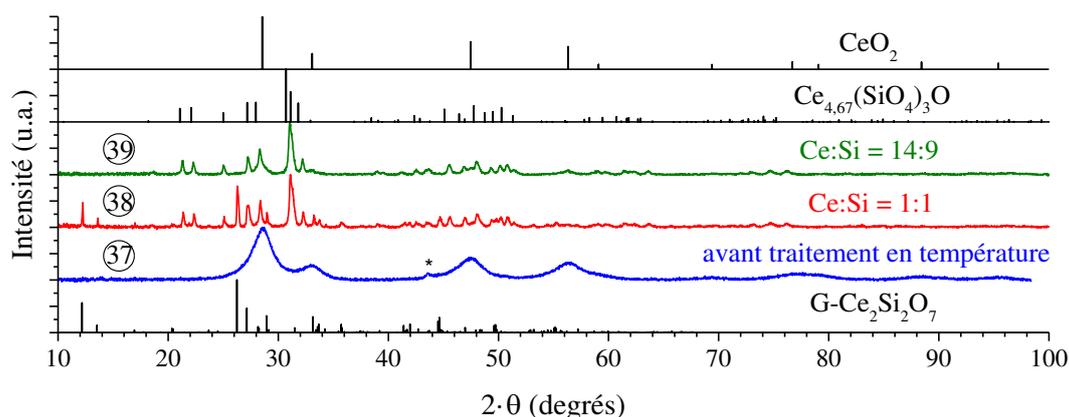


Figure IV-25 Diffractogramme RX enregistrés pour des échantillons préparés par précipitation ammoniacale d'un mélange de CeO_2 et de SiO_2 (37) suivie d'un traitement de 9 h à 800°C sous atmosphère réductrice, pour des rapports molaires Ce:Si égaux à 1:1 (38) et à 14:9 (39). Les pics de diffraction RX associés au support métallique sont identifiés par un astérisque tandis que les raies DRX caractéristiques de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de CeO_2 sont respectivement extraites de [15], [15] et [29].

La formation des silicates de cérium à des températures bien plus basses que celles reportées dans la littérature ($T = 1150^\circ\text{C}$ pour $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $T = 1274^\circ\text{C}$ pour $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, cf. **IV.1.3**) pourrait s'expliquer par l'existence de phénomènes de sorption de phases silicatées amorphes à la surface des nanoparticules de CeO_2 formées par précipitation en milieu alcalin en présence d'ions silicate (cf. **IV.2.1**) (la formation des silicates de cérium (III) n'ayant pas été observée à 800°C pour des mélanges d'oxydes préparés par broyage mécanique). Une autre hypothèse, probablement complémentaire à la précédente, repose sur la bonne homogénéité des mélanges obtenus par co-précipitation et la forte surface réactive développée par ces particules nanométriques. À ce titre, la formation de la phase $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (phase haute température), à la place de $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (phase basse température), pourrait également s'expliquer par la forte réactivité des mélanges constitués de CeO_2 et SiO_2 et préparés par co-précipitation.

IV.4.1.3. Synthèse par voie hydrothermale

Parallèlement, la synthèse de silicates de cérium (III) a été explorée en conditions hydrothermales sur la base du protocole de synthèse de Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ reportée par Dickson et Glasser [2]. La formation de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O est obtenue par traitement en conditions hydrothermales à 250°C durant 7 jours et sous atmosphère inerte d'un mélange de solutions de Ce(NO₃)₃·6H₂O et de Na₂SiO₃ 1,0 mol·L⁻¹ en considérant une valeur initiale de pH égale à 13,3 (**Figure IV-26**). Néanmoins, la phase silicatée formé dans ces conditions est obtenue en mélange avec du CeO₂ (environ 54 mass.% de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O et 46 mass.% de CeO₂, valeurs ne tenant pas compte de la présence potentielle de SiO₂ amorphe au sein des mélanges).

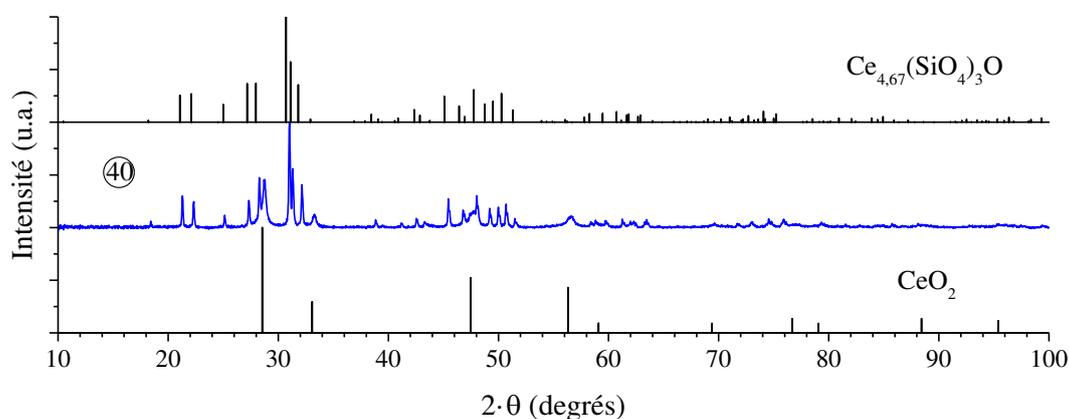


Figure IV-26 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) en considérant une concentration initiale $C_{\text{Ce}^{\text{III}}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une valeur initiale de pH égale à 13,3 (40). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO₄ et de CeO₂ sont respectivement extraites de [2] et [29].

Pour des raisons pratiques (en particulier sur la maîtrise du rapport molaire Ce:Si dans les solides obtenus), les silicates de cérium (III) utilisés par la suite ont été préparés par réaction en phase solide.

IV.4.2. Conversion des silicates de cérium (III) en silicate de cérium (IV)

IV.4.2.1. Protocole de conversion en CeSiO₄

Les synthèses de CeSiO₄ à partir de silicates de cérium (III) ont été réalisées sous air en plaçant le silicate de cérium (III) au contact de Na₂SiO₃ (rapport molaire Si:Ce = 1:1), dans une solution acide ($C_{\text{HNO}_3} = 0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $C_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dont le pH a ensuite été ajusté par ajout de soude ($C_{\text{NaOH}} = 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Pour cette série d'expériences, des concentrations en cérium et en silicium égales à $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été considérées. Les mélanges ainsi constitués ont ensuite été portés en conditions hydrothermales durant 7 jours à 150°C.

Le choix d'utiliser un milieu acide a été retenu par analogie avec le protocole défini à partir de précurseurs en phase aqueuse. Aucune dissolution apparente des silicates de cérium (III) n'a été observée lors de l'ajout des solutions acides. La réalisation d'expériences dans $C_{\text{HNO}_3} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ n'a pas révélé de différence significative par rapport à celles réalisées dans $C_{\text{HNO}_3} = 0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En revanche, l'introduction des silicates de cérium (III) dans l'eau s'est traduite par une faible alcalinisation de la solution.

IV.4.2.2. Synthèses menées en milieu nitrique

Le traitement des silicates de cérium (III) en conditions hydrothermales a conduit à la formation de CeSiO₄ pour la série de conditions suivantes :

- À partir de Ce₂SiO₅, entre pH = 1 et pH = 8,5 ;
- À partir de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, entre $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pH = 8,4 (**Figure IV-27**) ;
- À partir de A-Ce₂Si₂O₇, entre $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pH = 8,1 ;
- À partir de G-Ce₂Si₂O₇, entre pH = 1 et pH = 8,2 ;
- À partir de NaCe₉(SiO₄)₆O₂, entre pH = 4,7 et pH = 9,6.

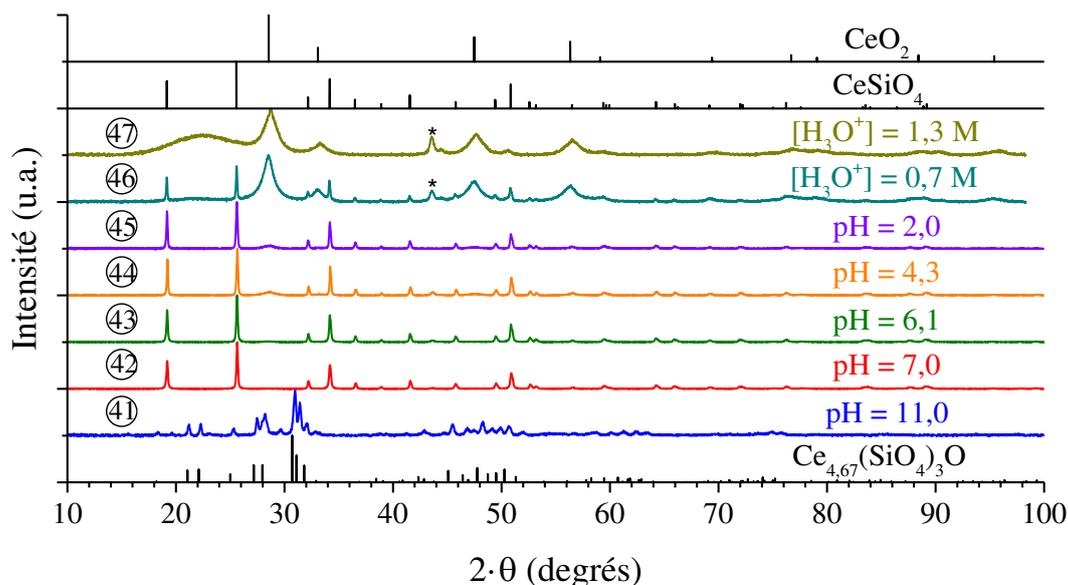


Figure IV-27 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours), en milieu nitrique, à partir de mélanges constitués de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de Na_2SiO_3 , en considérant des concentrations en cérium et en silicium égales à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 11,0$ (41), $7,0$ (42), $6,1$ (43), $4,3$ (44), $2,0$ (45), $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initiale}} = 0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (46) et $1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (47). Les pics de diffraction RX associés au support sont identifiés par un astérisque tandis que ceux caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].

Le travail en milieu fortement acide ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en utilisant des silicates de cérium (III) binaires, conduit principalement à la formation de silice amorphe, le cérium demeurant en solution sous forme de Ce^{3+} (seule une fraction du cérium présent précipitant sous forme de CeSiO_4 ou de CeO_2). En milieu fortement alcalin ($\text{pH} \geq 11$), le traitement des silicates de cérium (III) en conditions hydrothermales n'a pas conduit à la conversion des précurseurs $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, A- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et G- $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en CeSiO_4 . En revanche, le traitement de Ce_2SiO_5 en conditions hydrothermales pour des valeurs élevées de pH a conduit à la formation de CeO_2 suite à la dissolution du silicate de cérium (III). Cette différence de comportement peut s'expliquer par la plus forte sensibilité à l'oxydation de Ce_2SiO_5 par rapport aux autres silicates de cérium (III) binaires [16]. Dans le cas de $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, les conditions de formation de CeSiO_4 semblent plus proches de celles obtenues pour les synthèses réalisées à partir de précurseurs de cérium (III) en solution. Dans ce cas, la gamme de pH est réduite et le rendement de formation de CeSiO_4 est plus faible. Ce comportement pourrait s'expliquer par une solubilité plus importante de ce précurseur en raison de la présence de sodium dans sa composition.

D'un point de vue général, la formation de CeSiO_4 à partir de précurseurs silicate de cérium (III) en milieu nitrique semble favorisée autour de $\text{pH} = 7$. Cependant, l'ensemble des précurseurs ne présente pas un comportement identique par rapport à la formation de CeSiO_4 . En effet, les phases $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ permettent la formation de CeSiO_4 pur dans ces conditions tandis que les précurseurs Ce_2SiO_5 et $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ conduisent systématiquement à des mélanges de phases constitués de CeO_2 et de CeSiO_4 . Dans le cas de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ la caractérisation des mélanges révèle la présence de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ résiduel et de CeSiO_4 .

Comme cela a été évoqué précédemment, le comportement observé pour Ce_2SiO_5 est probablement liée à sa sensibilité à l'oxydation tandis que celui de $\text{NaCe}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est sûrement associé à une solubilité plus importante que celle des autres précurseurs, le conduisant à adopter un comportement proche de celui obtenu pour des mélanges de précurseurs en phase aqueuse. En revanche, la faible réactivité de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est sûrement la conséquence d'une plus faible solubilité de ce précurseur par rapport à celles de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ induisant une cinétique lente de formation de CeSiO_4 .

Afin d'établir si le caractère réfractaire à la dissolution de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pourrait être lié à ses conditions de formation (9 heures à 1550°C sous $\text{Ar} - 4\% \text{H}_2$), et notamment la haute température, une étude complémentaire a été réalisée en préparant la phase $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ dans les mêmes conditions de traitement thermique. Les résultats obtenus ont montré aucune influence de la température de calcination, ce qui tend à infirmer l'hypothèse mise en avant. Il semble donc que le caractère réfractaire relevé pour $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ soit directement à sa structure.

L'étude cinétique de formation de CeSiO_4 en conditions hydrothermales à 150°C par conversion de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, à $\text{pH} = 7$ et pour $C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a confirmé la présence de CeSiO_4 monphasé à l'issue d'un traitement de 3 jours. Aucune modification n'est observée au-delà d'une telle durée.

Ainsi la formation de CeSiO_4 à partir de précurseurs solides contenant du cérium (III) a été observée entre 60°C et 150°C comme cela a déjà été observé dans le cas de l'utilisation de Ce(III) en solution. De même, les expériences réalisées à des températures supérieures (250°C) ont aussi systématiquement conduit à des mélanges constitués majoritairement de CeO_2 et minoritairement de CeSiO_4 .

Les observations MEB menées sur les précurseurs et la phase CeSiO₄ obtenue à l'issue du traitement hydrothermal ont mis en évidence une modification nette de la morphologie. Ainsi, la phase CeSiO₄ se présente sous la forme de cristaux de forme bipyramidale à base carrée, caractéristique des zircons (**Figure IV-28**). Une telle modification morphologique résulte *a priori* d'un mécanisme de dissolution du silicate de cérium (III) suivi de la précipitation de CeSiO₄. Elle écarte l'hypothèse de formation directe de CeSiO₄ à partir du précurseur de cérium (III) (qui aurait laissé la morphologie inchangée).

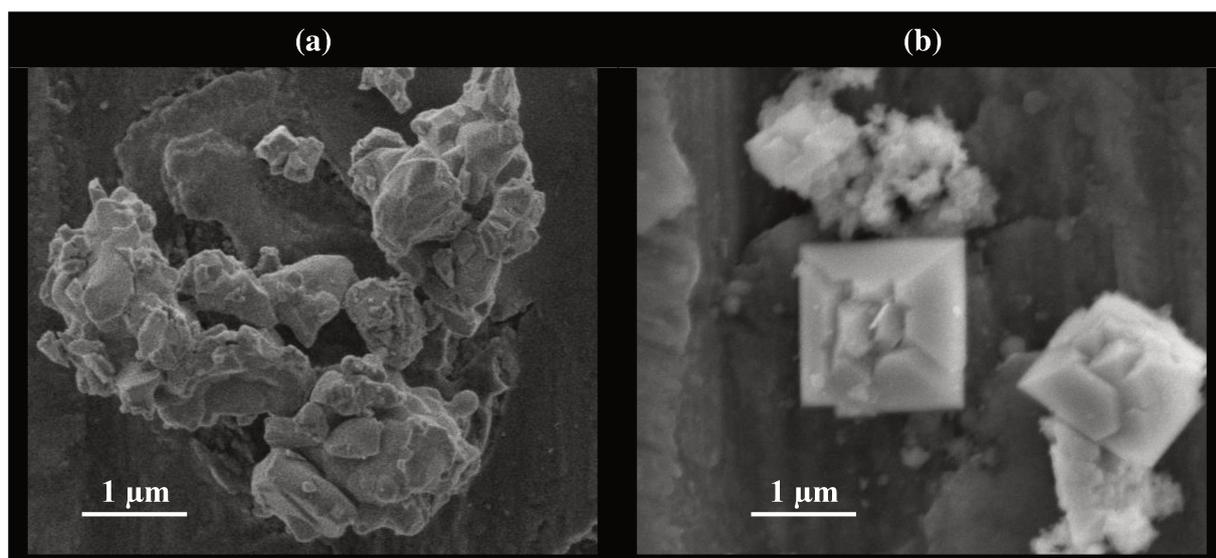


Figure IV-28 Observations par MEB d'un échantillon de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O préparé à haute température (T = 1350°C, t = 9 heures, Ar - 4% H₂) (a) et d'un échantillon de CeSiO₄ obtenu par conversion de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 7 jours, milieu nitrique, pH_{initial} = 7,0 (42)).

L'affinement des paramètres de maille de CeSiO₄ préparé dans ces conditions a conduit à des valeurs de paramètres de maille égaux à $a = 6,9523(2) \text{ \AA}$, $c = 6,2036(2) \text{ \AA}$ et $V = 300,06(2) \text{ \AA}^3$, ce qui apparait en bon accord avec ceux relevés précédemment lors des synthèses à partir de précurseurs en cérium (III) en phase aqueuse ($a = 6,9606(1) \text{ \AA}$, $c = 6,1951(1) \text{ \AA}$ et $V = 300,16(1) \text{ \AA}^3$) et avec ceux reportés dans la littérature ($a = 6,9564(3) \text{ \AA}$, $c = 6,1953(4) \text{ \AA}$ et $V = 299,80(5) \text{ \AA}^3$ [2]) (**Figure IV-29**).

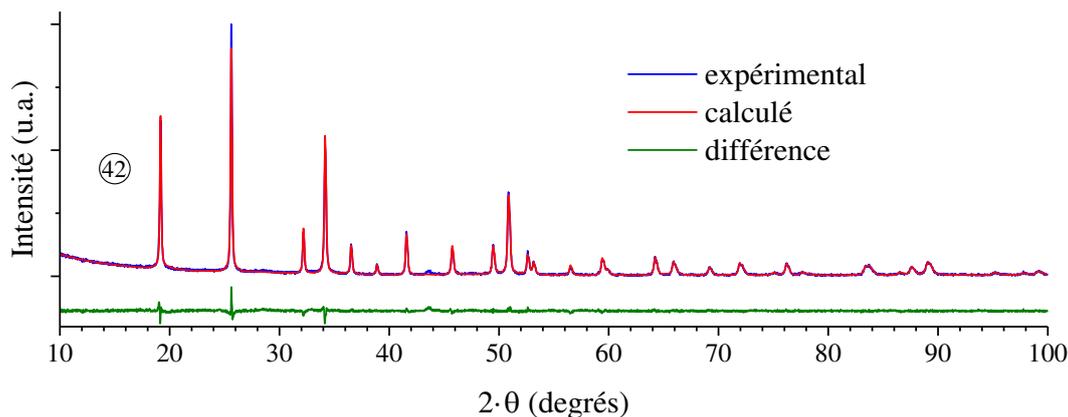


Figure IV-29 Résultat d'affinement Rietveld du diffractogrammes RX enregistré pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours, milieu nitrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$) à partir d'un mélange de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de Na_2SiO_3 .

Par ailleurs, comme cela a été observé pour les synthèses réalisées en solution, un abaissement de la température se traduit par une augmentation du paramètre de maille a et par une diminution du paramètre de maille c , analogue à celles observées pour ThSiO_4 et attribuées à la présence de groupements hydroxyde au sein de la structure.

Par ailleurs, afin d'étudier la cinétique de formation de CeSiO_4 par conversion de $\text{A-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ à plus faible température, un suivi *in-situ* a été réalisé grâce à des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cette étude a permis de confirmer l'existence d'un mécanisme de dissolution progressive du silicate de cérium (III) pour conduire à la formation de CeSiO_4 (sans formation de phase cristalline intermédiaire) (**Figure IV-30**).

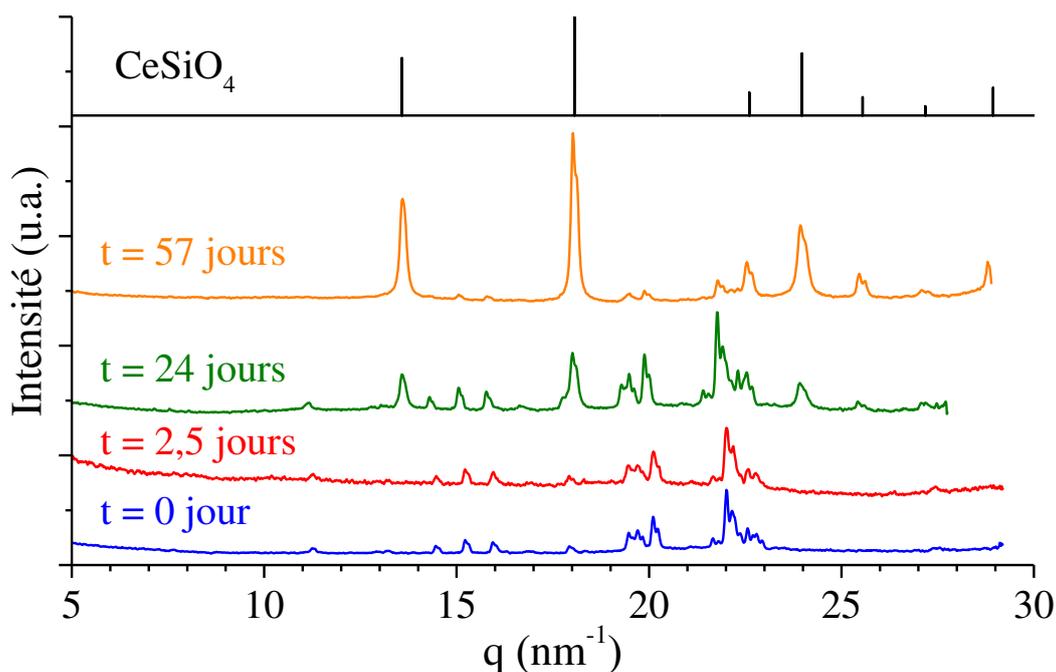


Figure IV-30 Figures de diffraction obtenues au SAXS pour un échantillon synthétisé à $T = 60^\circ\text{C}$, en milieu nitrique, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$ à partir d'un mélange précurseur $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O} + 1,67 \text{Na}_2\text{SiO}_3$ avec une concentration relative en cérium et en silicium de $0,45 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

IV.4.2.3. Synthèses réalisées en milieu chlorhydrique

La synthèse de CeSiO_4 en milieu chlorhydrique a été menée à partir de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour des pH initiaux compris entre 2 et 7 et en considérant des concentrations en cérium et en silicium de $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Ce}} = 0,21 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les synthèses menées à 150°C pendant 7 jours ont conduit à une transformation partielle du silicate de cérium (III) et à la formation de CeSiO_4 (**Figure IV-31**), une amélioration nette du rendement de conversion ayant été observée en prolongeant la durée du traitement hydrothermal pendant 21 jours (**Figure IV-32**). Ainsi, la cinétique de formation de CeSiO_4 apparaît plus lente en milieu chlorhydrique qu'en milieu nitrique ce qui pourrait souligner le rôle joué par l'acide nitreux lors de l'oxydation du cérium (III) en cérium (IV) en milieu nitrique.

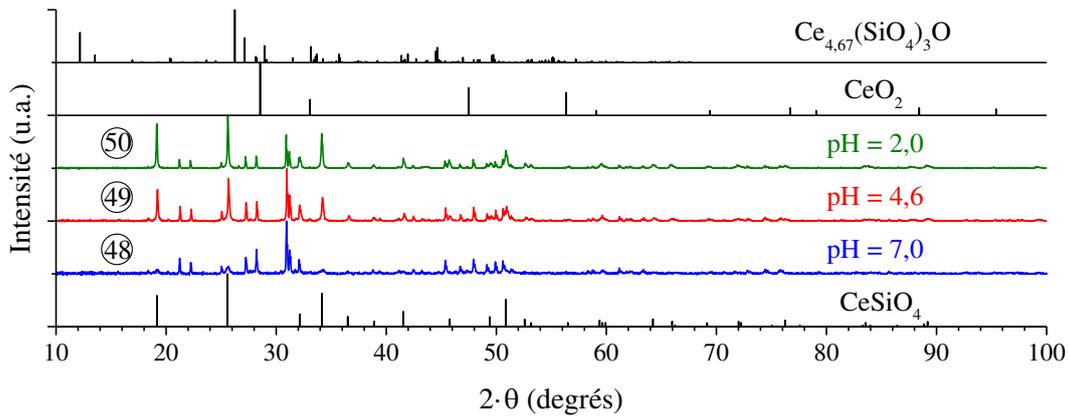
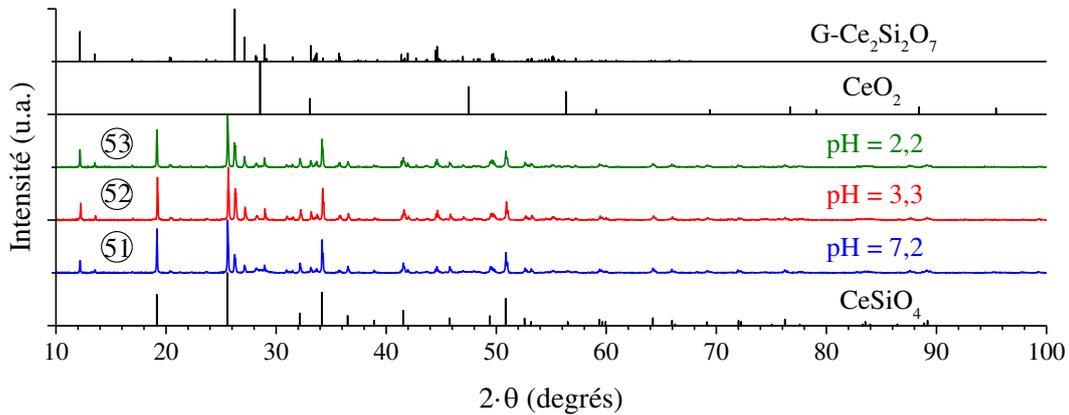


Figure IV-31 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons obtenus par conversion en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours, milieu chlorhydrique) de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,0$ (48), 4,6 (49) et 2,0 (50). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].

(a)



(b)

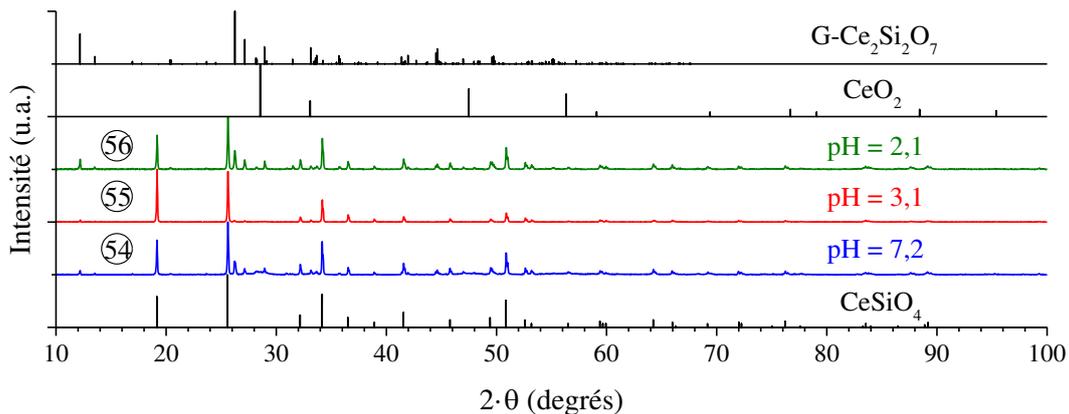


Figure IV-32 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons obtenus par conversion en conditions hydrothermales de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($T = 150^\circ\text{C}$, milieu chlorhydrique) après 7 jours (a) et 21 jours (b) et pour différentes acidités initiales : $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,2$ (51) et (54), 3,3 (52) et (55), 2,2 (53) et 2,1 (56). Les raies DRX caractéristiques de CeSiO_4 , de CeO_2 et de $\text{G-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont respectivement extraites de [2], [29] et [15].

Il apparaît également que pour de tels essais, l'optimum de pH permettant d'obtenir la phase CeSiO₄ semble décalé vers une valeur de pH plus basse que celle observée en milieu nitrique. Cette observation peut être rapprochée du décalage déjà révélé entre les deux milieux lors des synthèses à partir d'ions en solution (IV.3.6). La phase CeSiO₄ ainsi préparée présente des paramètres de maille similaires à ceux obtenus en milieu nitrique ($a = 6,9524(3) \text{ \AA}$, $c = 6,1968(3) \text{ \AA}$ et $V = 299,53(2) \text{ \AA}^3$).

Il est important de signaler que des expérimentations similaires de conversion des précurseurs de cérium (III) ont été réalisées dans l'eau distillée (pH initial légèrement alcalin du fait de l'ajout des silicates de cérium (III)) ou en milieu carbonaté ($C_{\text{NaHCO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 8$). Elles n'ont montré aucune progression de la réaction de conversion à l'issue de traitement de 7 jours à 150°C.

IV.4.3. Bilan sur la synthèse de CeSiO₄ à partir de précurseurs silicatés de cérium (III)

Les expériences réalisées dans le cadre de la synthèse de CeSiO₄ à partir de silicates de cérium (III) ont conduit à de très bons rendements de conversion à 150°C sur une large gamme de pH (optimum autour de $\text{pH}_{\text{initial}} = 7$) et pour des concentrations en cérium et en silicium moins importantes que celles relevées lors des synthèses en solution. Parmi les précurseurs étudiés (Ce₂SiO₅, Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, A-Ce₂Si₂O₇, G-Ce₂Si₂O₇ et NaCe₉(SiO₄)₆O₂), les plus favorables à la formation de CeSiO₄ sont Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, A-Ce₂Si₂O₇ (ces derniers conduisant à l'obtention de CeSiO₄ pur) et dans une moindre mesure G-Ce₂Si₂O₇ (espèce plus réfractaire à la dissolution que les deux phases précédentes). Sur la base de ces résultats, la formation de CeSiO₄ semble reposer sur la dissolution progressive du précurseur de cérium (III), principalement par hydrolyse des liaisons Si-O-Si. Cette dissolution conduit à la formation de complexes silicatés de Ce(III) qui s'oxydent en solution pour conduire *in fine* à la formation de CeSiO₄. Cette hypothèse permet d'expliquer pour quelle raison la formation de CeSiO₄ est possible pour de faibles concentrations en cérium comparativement à celles requises lors des synthèses en phase aqueuse. De plus, les observations réalisées par MEB supposent l'existence d'un mécanisme de formation par dissolution / précipitation conduisant à une morphologie bipyramidale à base carrée, caractéristique des zircons. Comme cela a été observé à partir des expériences réalisées en phase aqueuse, les rendements de formation de CeSiO₄ demeurent très faibles à haute température (typiquement à 250°C) et pourraient

traduire l'instabilité de l'intermédiaire (ou des intermédiaires) réactionnel(s) formé(s) à l'issue de la dissolution du silicate de cérium (III) ou lors de la réaction d'oxydation du cérium (III) en cérium (IV).

L'oxydation du cérium (III) en cérium (IV) préalable à la formation de CeSiO₄, peut être réalisée par l'eau ou d'autres espèces oxydantes (en particulier par HNO₂) présentes au sein du milieu réactionnel. L'utilisation d'un milieu oxydant accélérant la cinétique de formation de CeSiO₄.

La formation de CeSiO₄ par un tel protocole expérimental, dans des conditions de synthèse relativement peu contraignantes semble *a priori* favorable à une transposition à la préparation de PuSiO₄. En effet, parmi les silicates de cérium (III) considérés lors de cette étude, trois présentent des analogues isostructuraux à base de plutonium : Pu_{4,67}(SiO₄)₃O, Pu₂Si₂O₇ et NaPu₉(SiO₄)₆O₂.

Résumé

Les études menées dans le cadre de la synthèse de CeSiO₄ ont souligné la nécessité d'utiliser des réactifs à base de cérium (III), espèce moins sensible à l'hydrolyse que le cérium (IV). Ainsi la phase CeSiO₄ peut être préparée en tant que phase pure ou majoritaire au sein d'un mélange biphasé selon deux méthodes de synthèse :

- La première consiste à préparer CeSiO₄ à partir de cérium (III) en solution aqueuse, présent à très forte concentration (1 mol·L⁻¹), sur une gamme réduite de pH (voisin de pH = 8), en conditions hydrothermales (150°C voire à plus basse température) et sous atmosphère inerte ;
- La seconde est basée sur l'utilisation de précurseurs solides silicates de cérium (III) préparés à haute température (de préférence Ce_{4,67}(SiO₄)₃O ou A-Ce₂Si₂O₇). Dans ce cas, CeSiO₄ est obtenu par dissolution des précurseurs en conditions hydrothermales (150°C voire à plus basse température) sur une large gamme de pH (typiquement entre 1 et 8, avec un optimum vers pH = 7). Pour de telles synthèses, l'impact de l'atmosphère de travail ainsi que la concentration en réactifs apparaissent de moindre importance.

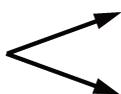
De tels résultats permettent d'expliquer la formation de CeSiO₄ reportée lors d'études menées sur les matériaux cimentaires [1, 2] ou à l'issue de l'altération de matrices de confinement vitreuses riches en Ce(III) [3]. La préparation d'échantillons de CeSiO₄ présentant une pureté élevée a permis de réaliser une caractérisation complète de cette phase par DRX, spectroscopies infrarouge et Raman, EXAFS et MEB.

Bien qu'aucune observation directe n'ait pu être réalisée sur les intermédiaires réactionnels mis en jeu lors de la formation de CeSiO₄, un mécanisme de formation a été proposé sur la base des résultats obtenus en conditions hydrothermales. Que ce soit à partir d'ions en solution ou par altération de précurseurs solides de silicate de cérium (III), ce mécanisme implique la formation de complexes du cérium (III) avec les ions silicate suivi de l'oxydation du cérium (III) en cérium (IV).

Ainsi, même si le plutonium (III) est plus sensible à l'oxydation que le cérium (III) en solution, la valeur du potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) et l'existence, d'après la littérature, d'espèces silicatées à base de plutonium (III) permettent d'envisager une transposition de ces deux protocoles pour réaliser la synthèse de PuSiO₄.

SYNTHÈSE DE CeSiO₄

CeSiO₄



Non obtenu à partir de précurseurs en Ce(IV)

(voies : sans complexant, HCO₃⁻/CO₃²⁻, F⁻)

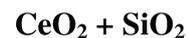
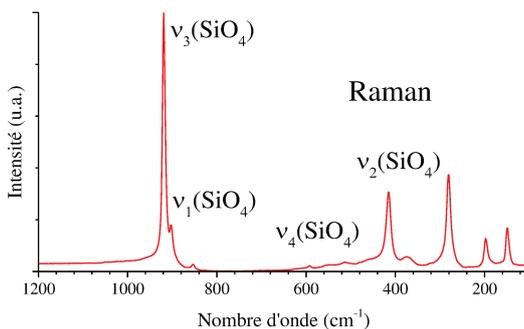
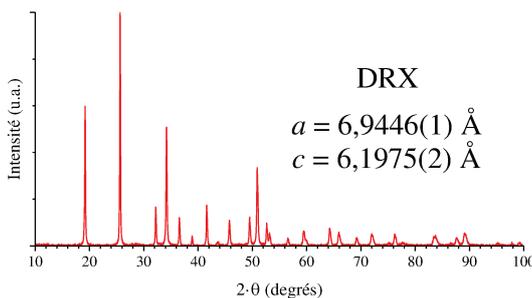
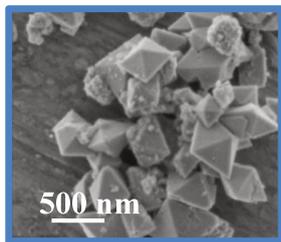
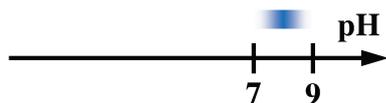
Formé à partir de précurseurs en Ce(III)

Ce(III) PHASE AQUEUSE

PRÉCURSEURS SOLIDES Ce(III)



Ar
T = 40 – 150°C
C_{Si} ≈ C_{Ce} = 1 M

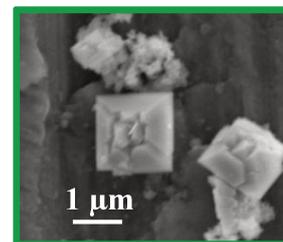


Ar/H₂ ↓ 1350 – 1550°C

Silicate de Ce(III) :



Air ↓ T = 40 – 150°C
C_{Si} ≈ C_{Ce} = 0,2 M



Fort impact de l'atmosphère et de la concentration

Faible impact de l'atmosphère

Effet important du milieu réactionnel (HCl ou HNO₃) sur la cinétique de formation de CeSiO₄

MÉCANISME SUPPOSÉ

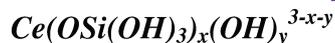


Complexation

Ce (III)-silicate



Dissolution



Oxydation par :
H₂O ou HNO₂

Ce(IV)-silicate



Précipitation

Références

1. C. L. Dickson and F. P. Glasser, *Cerium(III, IV) in cement Implications for actinide (III, IV) immobilisation*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**, 1619-1623.
2. J. M. S. Skakle, C. L. Dickson and F. P. Glasser, *The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂*. Powder diffraction, 2000. **15**, 234-238.
3. P. Jollivet, C. Lopez, C. Den Auwer and E. Simoni, *Evolution of the local environment of cerium and neodymium during simplified SON68 glass alteration*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **346**, 253-265.
4. J. Schlüter, T. Malcherek and T. A. Husdal, *The new mineral stetindite, CeSiO₄, a cerium end-member of the zircon group*. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen, 2009. **186**, 195-200.
5. E. D. A. Ferriss, R. C. Ewing and U. Becker, *Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions*. American Mineralogist, 2010. **95**, 229-241.
6. R. L. Putnam, U. F. Gallegos, B. B. Ebbinghaus, A. Navrotsky, K. B. Helean, S. V. Ushakov, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates and M. A. Williamson, *Formation energetics of ceramic phases related to surplus plutonium disposition*. Ceramic Transactions, 2001. **102**.
7. R. L. Putnam, *Formation energetics of ceramic waste materials for the disposal of surplus weapons plutonium*. 1999, Ph.D. Thesis. Princeton University: Princeton, NJ, United States.
8. M. A. Williamson, J. C. Huang and R. L. Putnam, *Fundamental thermodynamics of actinide-bearing mineral waste forms*. U.S. Department of Energy, 2000. LA-UR-01-0387
9. R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher pressure*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1995. **2131**.
10. J. Felsche, *A new cerium(III) orthosilicate with the apatite structure*. Naturwissenschaften, 1969. **56**, 325-326.
11. J. Felsche, *Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type RE₂Si₂O₇*. Journal of The Less-Common Metals, 1970. **21**, 1-14.
12. J. Felsche and W. Hirsiger, *The polymorph of the rare-earth pyrosilicates RE₂Si₂O₇ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm)*. Journal of the Less-Common Metals, 1969. **18**, 131-137.
13. J. Felsche, *Rare earth silicates with the apatite structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1972. **5**, 266-275.
14. C. D. Brandle, A. J. Valentino and G. W. Berkstresser, *Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln₂SiO₅)*. Journal of Crystal Growth, 1986. **79**, 308-315.
15. A. C. Tas and M. Akinc, *Cerium oxygen apatite (Ce_{4.67}[SiO₄]₃O) X-ray diffraction pattern revisited*. Powder diffraction, 1992. **7**, 219-222.
16. A. C. Tas and M. Akinc, *Phase relations in the system Ce₂O₃-Ce₂Si₂O₇ in the temperature range 1150°C to 1970°C in reducing and inert atmospheres*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**, 2953-2960.
17. A. C. Tas and M. Akinc, *Crystal structure of the high-temperature forms of Ln₂Si₂O₇ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) revisited*. Journal of American Ceramic Society, 1994. **77**, 2968-2970.
18. M. Bolech, F. J. J. G. Janssen, A. S. Booij and E. H. P. Cordfunke, *The standard molar enthalpies of formation of beta-La₂Si₂O₇ and beta-Ce₂Si₂O₇*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1996. **28**, 1319-1324.

19. L. Kępiński, M. Wołczyrz and M. Marchewka, *Structure evolution of nanocrystalline CeO₂ supported on silica: effect of temperature and atmosphere*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **168**, 110-118.
20. L. Kępiński, D. Hreniak and W. Stręk, *Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **341**, 203-207.
21. S. Zec and S. Boskovic, *Cerium silicates formation from mechanically activated oxide mixtures*. Journal of Materials Science, 2004. **39**, 5283-5286.
22. S. Zec, S. Bošković, Ž. Bogdanov and N. Popović, *Low temperature Ce₂Si₂O₇ polymorph formed by mechanical activation*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **95**, 150-153.
23. H. A. M. van Hal and H. T. Hintzen, *Compound formation in the Ce₂O₃-SiO₂ system*. Journal of Alloys and Compounds, 1992. **179**, 77-85.
24. M. Ghannadi Marageh, S. Waqif Husain, A. R. Khanchi and S. J. Ahmady, *Sorption studies of radionuclides on a new ion exchanger: Cerium (III) silicate*. Applied Radiation and Isotopes, 1996. **47**, 501-505.
25. S. Zec, S. Bošković, M. Hrovat and M. Kosec, *Contribution to phase equilibria in the Ce₂O₃ rich part of the Ce₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**, 523-526.
26. T. Skála and V. Matolín, *Photoemission study of cerium silicate model systems*. Applied Surface Science, 2013. **265**, 817-822.
27. N. Massoni, R. Hegron and L. Campayo, *Reinvestigation of the crystal structure of Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ apatite by Rietveld refinement*. Acta Crystallographica, 2018. **E74**, 955-959.
28. J. N. Cachia, *Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate - Application aux actinides dans les verres nucléaires*. 2005, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
29. C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier and G. A. Costa, *Structural features of Sm- and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 2015. **15**, 4126-4137.
30. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
31. T. S. Neill, K. Morris, C. I. Pearce, N. K. Sherriff, M. G. Burke, P. A. Chater, A. Janssen, L. S. Natrajan and S. Shaw, *Stability, composition and core-shell particle structure of uranium(IV)-silicate colloids*. Environmental Science & Technology, 2018.
32. C. Riglet, *Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate*. 1989, Ph.D. Thesis. Université de Paris 6: Paris, France.
33. P. Vitorge, H. Capdevila and L. Delmau. *Actinide(IV) in carbonate media*. in 25èmes Journées des Actinides. 1995. L'Aquila (Italia).
34. C. Riglet-Martial, P. Vitorge and V. Calmon, *Electrochemical Characterisation of the Ce(IV) Limiting Carbonate Complex*. Radiochimica Acta, 1998. **82**, 69-76.
35. M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck and D. Rai, *Chemical thermodynamics of thorium*. 2009: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
36. R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. H. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 2003: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
37. C. Frondel and R. L. Collette, *Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite*. The American Mineralogist, 1957. **42**, 759-765.

38. R. Valero, *Mécanismes de la synthèse hydrothermale du zircon*. 1997, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.
39. H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, M. I. Cook, R. Strinchfield and P. C. Parks, *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Circular of the national bureau of standards n°539, 1959. **8**, 17.
40. B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet and F. Pedraza, *pH-distribution of cerium species in aqueous systems*. Journal of Rare Earths, 2012. **30**, 559-562.
41. P. V. Klevtsov, V. M. Bembel' and Z. A. Grankina, *Crystalline hydroxychlorides, Ln(OH)₂Cl, of the rare-earth elements of the cerium group*. Journal of Structural Chemistry, 1969. **10**, 543-547.
42. R. A. Zehnder, D. L. Clark, B. L. Scott, R. J. Donohoe, P. D. Palmer, W. H. Runde and D. E. Hobart, *Investigation of the Structural Properties of an Extended Series of Lanthanide Bis-hydroxychlorides Ln(OH)₂Cl (Ln = Nd–Lu, except Pm and Sm)*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**, 4781–4790.
43. F. L. Carter and S. Levinson, *Hydrothermal preparation, single-crystal lattice parameters, and decomposition data for some lanthanide dihydroxy chlorides and the related hydroxy chloride, Yb₃O(OH)₅Cl₂*. Inorganic Chemistry, 1969. **8**, 2788–2791.
44. T. N. Tarkhova, N. N. Mironov and I. A. Grishin, *The structure of basic samarium chloride*. Journal of Structural Chemistry, 1970. **11**, 515–516.
45. D. Ferri, I. Grenthe, S. Hietanen and F. Salvatore, *Studies on metal carbonate equilibria 5. the cerium(III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media*. Acta Chemica Scandinavica, 1983. **A37**, 359-365.
46. J. Bentzen, P. Husum and O. Soerensen, *Thermal decomposition of (cerium, gadolinium) and (cerium, europium) carbonates: compositional and structural changes, and kinetics*. Materials Science Monographs, 1987. **38**, 385-398.
47. Y. V. Belovitskaya, I. V. Pekov and Y. K. Kabalov, *Refinement of the crystal structures of low-rare-earth and “typical” burbankites by the Rietveld method*. Crystallography Reports, 2000. **45**, 26-29.
48. P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. Wilkinson, *The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**, 240-256.
49. R. W. G. Syme, D. J. Lockwood and H. J. Kerr, *Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO₄) and thorite (ThSiO₄)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977. **10**, 1335-1348.
50. P. W. O. Hoskin and K. A. Rodgers, *Raman spectral shift in the isomorphous series (Zr_{1-x}Hf_x)SiO₄*. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1996. **33**, 1111-1121.
51. J. H. Nicola and H. N. Rutt, *A comparative study of zircon (ZrSiO₄) and hafnon (HfSiO₄) Raman spectra*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974. **7**, 1381-1386.
52. R. Caruba, A. Baumer and G. Turco, *Nouvelles synthèses hydrothermales du zircon : substitutions isomorphiques; relation morphologie-milieu de croissance*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975. **39**, 11-26.
53. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th_{1-x}U_xSiO₄ solid solutions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118, 2014. **118**, 302-307.

Chapitre V :
Étude de la synthèse
hydrothermale du
silicate de plutonium,
PuSiO₄

Il ressort des études réalisées sur la synthèse de ThSiO₄, USiO₄ et CeSiO₄ qu'aucun protocole de synthèse commun n'a pu être mis en évidence. Parmi l'ensemble des conditions optimales permettant d'obtenir les phases silicate désirées, certaines peuvent cependant être transposées (directement ou avec adaptation) au système à base de plutonium sur la base d'une stratégie commune visant à limiter l'hydrolyse du cation étudié et à contrôler son degré d'oxydation au sein du précurseur. En effet, le plutonium tétravalent est particulièrement sensible à l'hydrolyse (cf. **I.6**) et l'oxyde de plutonium (IV) étant très stable, sa dissolution n'est possible qu'en milieu très acide, complexant, en conditions oxydantes ou réductrices [1-3]. Les réactions d'hydrolyse étant très rapides en milieu alcalin, il apparaît alors nécessaire de mettre en place des stratégies adaptées pour permettre la formation du silicate sans perturbation liée à la formation de PuO₂.

Une première alternative consiste à travailler en conditions acides (cas de la synthèse de ThSiO₄ en l'absence d'ions complexants, cf. **II.2**). Une autre option consiste à exploiter la complexation du cation par des ligands permettant de le maintenir disponible en solution dans les conditions de pH pour lesquelles les silicates sont les plus disponibles (cas des synthèses de ThSiO₄ et de USiO₄ en présence d'ions carbonate, cf. **II.3** et **III.3**). Une dernière possibilité consiste à travailler avec un cation à un degré d'oxydation moins sensible à l'hydrolyse et pouvant par la suite s'oxyder ou se réduire pour former un silicate dans des conditions de pH adaptées, comme cela a été réalisé pour CeSiO₄ en utilisant des précurseurs à base de Ce(III) (cf. **IV.3** et **IV.4**).

Des expériences visant à former le silicate de plutonium (IV) ont donc été réalisées suivant ces différentes stratégies. Au préalable, un examen minutieux de la littérature concernant la synthèse de PuSiO₄ a été réalisé. Un résumé des publications relativement peu abondantes sur le sujet est présenté dans la suite.

V.1. État de l'art

V.1.1. Silicates de plutonium (IV)

V.1.1.1. Synthèse hydrothermale de PuSiO₄

La seule synthèse de PuSiO₄ reportée dans la littérature est celle présentée par Keller en 1963 [4, 5]. La première étape de ce protocole consiste à préparer un hydroxyde de plutonium (IV) par précipitation ammoniacale à partir d'une solution de Pu(IV) et de

mélanger cet hydroxyde avec de la silice par co-broyage. Ce mélange est ensuite placé en milieu carbonate (NaHCO₃ 1 mol·L⁻¹) avant d'être traité en conditions hydrothermales à 230°C, pendant 7 jours. À l'issue de ce traitement, le précipité obtenu est séché sous vide.

La phase PuSiO₄ a ainsi été identifiée par DRX. Elle cristallise avec un groupe d'espace caractéristique de celui des phases silicatées de structure zircon (I4₁/amd) avec les paramètres de mailles suivants : $a = 6,906(6) \text{ \AA}$, $c = 6,221(6) \text{ \AA}$ et $V = 296,6(5) \text{ \AA}^3$ [4, 5].

Cependant, le protocole proposé par Keller dans le cas du plutonium est similaire à celui décrit pour un ensemble de silicates et de germanates d'actinide. La description de ce protocole s'appuie sur le cas particulier de la synthèse du germanate de protactinium, PaGeO₄. Or, une différence majeure entre les silicates et les germanates d'actinide est que l'ensemble des germanates peuvent être formés à partir d'un mélange d'oxydes par voie sèche, ce qui suppose que ceux-ci sont probablement plus stables thermodynamiquement que les phases analogues silicatées [4, 5]). De plus, appliqué à la synthèse de la coffinite, ce mode opératoire n'a pas permis d'obtenir la phase attendue. Il est donc probable que l'un des paramètres clés permettant la synthèse du silicate de plutonium n'ait pas été identifié ou décrit par Keller lors son étude.

V.1.1.2. Propriétés thermodynamiques de PuSiO₄

Aucune étude expérimentale n'a, à ce jour, été réalisée pour déterminer précisément les propriétés thermodynamiques de PuSiO₄. Cependant, ces propriétés ont été estimées par des calculs *ab-initio* (Tableau V-1). Les résultats obtenus suggèrent que la phase PuSiO₄ serait thermodynamiquement instable par rapport à un mélange de PuO₂ et SiO₂ cristallisés [6-12], mais pourrait être stable à basse température par rapport à un mélange constitué de PuO₂ et de SiO₂ amorphes [7].

Tableau V-1 Données thermodynamiques associées à la formation de PuSiO₄.

Phase	$\Delta_f G^\circ_{298K}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ_{298K,ox}$ (kJ/mol)	Référence
PuSiO ₄	-1854,4	---	---	0,0	[6, 8, 10]
PuO ₂	-998,1 ± 1,0	-1055,8 ± 1,0	---	---	[11]
SiO ₂ (quartz)	-856,3 ± 1,0	-910,7 ± 1,0	---	---	[12]

V.1.1.3. Interactions Pu(IV)–silicate en solution

V.1.1.3.1. Complexes et colloïdes Pu(IV)-silicate

La formation de complexes de silicate de plutonium a été reportée en solution aqueuse [13-15]. On note notamment la formation de $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ entre $\text{pH} = 0,3$ et $\text{pH} = 1,4$ en milieu dilué (concentration en plutonium et en silicate de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) avec une constante de formation estimée à $\log(\beta_1^\circ) = 11,8$ (**Réaction V-1**) [14]. Cependant, il est important de signaler que le spectre UV-visible obtenu pour $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ n'est que difficilement différenciable de celui obtenu pour le $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, ce qui rend son identification formelle difficile (**Figure V-1**).

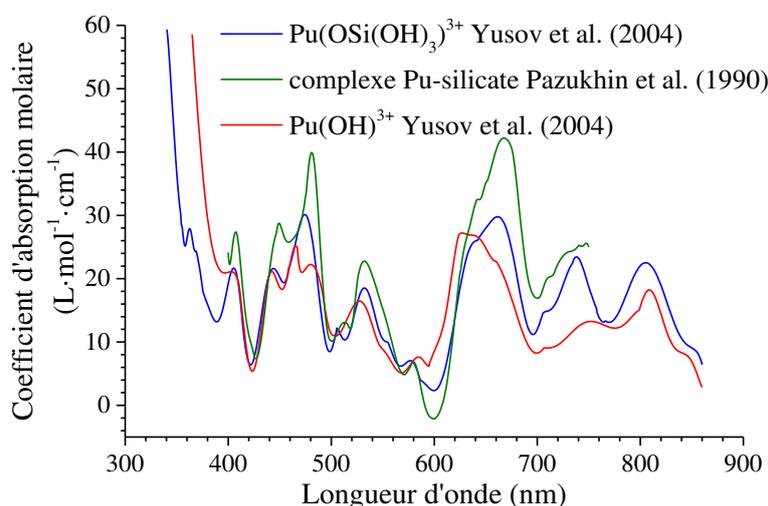


Figure V-1 Coefficients d'absorption molaire déterminés pour les complexes de silicate de plutonium formés en milieu acide et pour $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ d'après [13, 14].

La présence d'espèces silicatées en solution a également été reportée comme ayant un fort impact sur la solubilité du plutonium. Pazukhin *et al.* [13] ont reporté que l'ajout d'une solution basique de Na_2SiO_3 à une solution de Pu(IV) en milieu acide ne conduisait pas à la formation de $\text{Pu}(\text{OH})_4$ jusqu'à $\text{pH} = 12$. *A contrario*, l'ajout d'une solution de soude ou d'ammoniaque à une solution acide de Pu(IV) en l'absence d'ions silicate conduit à la formation de $\text{Pu}(\text{OH})_4$ dès $\text{pH} = 2 - 4$. Le complexe obtenu par les auteurs à $\text{pH} = 1,36$ (rapport molaire $\text{Pu}:\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1:8$), semble similaire à celui observé par la suite par Yusov *et al.* [14].

Une étude réalisée par Yusov et Fedoseev [15] a permis d'observer une augmentation de la solubilité du plutonium pour des valeurs élevées de pH (pH = 11 – 13,8), permettant de solubiliser le plutonium à des concentrations de l'ordre de 10⁻⁸ mol·L⁻¹ après ultrafiltration [15] alors que celle-ci atteint 4·10⁻¹¹ mol·L⁻¹ en l'absence d'ions silicate [16]. Cette augmentation de solubilité est décrite par les auteurs comme étant probablement liée à la formation d'espèces Pu^{IV}(SiO₃)_n⁽⁴⁻²ⁿ⁾ (**Réaction V-2**). Cependant, contrairement au résultat obtenu par Pazukhin *et al.* [13], la présence d'espèces silicatées n'a pas eu d'impact sur la solubilité du plutonium à pH = 9 [15].



V.1.1.3.2. Formation de précipités PuO₂·SiO₂

Les précipités formés par le plutonium en milieu alcalin en présence d'ions silicate ont été étudiés par Krot *et al.* [17]. Il résulte de ces études que, contrairement à ce qui pourrait être attendu compte tenu de la solubilité des ions silicate pour de fortes valeurs de pH (cf. I.5.1), le plutonium forme des précipités du type PuO₂·ySiO₂·xH₂O par précipitation directe en présence d'ions silicate (avec y compris entre 0,30 et 1,78). Ces précipités sont caractérisés par une bande à 1000 cm⁻¹ associée à deux épaulements sur le spectre infrarouge, attribuée aux vibrations du groupement silicate, distincte de celles associées à la silice (bandes localisées à 800 cm⁻¹ et 1050 cm⁻¹) (**Figure V-2**). Ces auteurs ont également observé l'interaction des ions silicate avec des hydroxydes de plutonium en conditions hydrothermales pour former des composés PuO₂·ySiO₂·xH₂O similaires à ceux décrits dans le cas d'une précipitation directe en présence d'ions silicate.

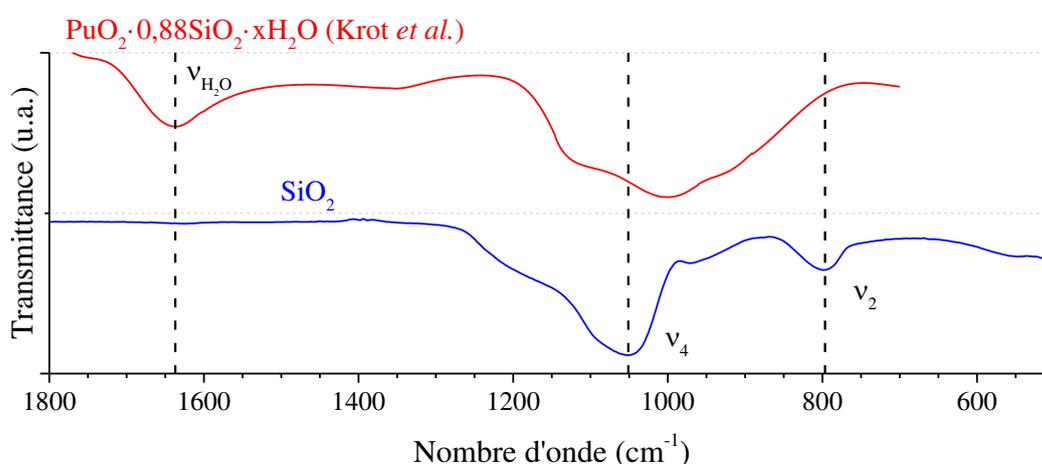


Figure V-2 Spectre infrarouge reporté par Krot et al. pour des précipités du type PuO₂·ySiO₂·xH₂O (avec y = 0,88) [17] et comparaison au spectre caractéristique de la phase SiO₂ amorphe.

V.1.2. Silicates de plutonium (III) et plutonium (VI)

V.1.2.1. Silicates de Pu(III)

Deux silicates de plutonium (III) binaires ont été reportés dans la littérature [18-20] :

- Pu_{4,67}(SiO₄)₃O, isostructural de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, de structure hexagonale et de groupe d'espace P6₃/m ;
- Pu₂Si₂O₇, isostructural de G-Ce₂Si₂O₇, de structure monoclinique et de groupe d'espace P2₁/n.

La synthèse de ces deux phases silicatées a été réalisée par traitement thermique sous atmosphère réductrice, de mélanges homogènes constitués de PuO₂ et de SiO₂, à 1350°C ≤ T ≤ 1700°C pour Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et à 1500°C < T ≤ 1700°C pour Pu₂Si₂O₇ [18-20]. La phase Pu_{4,67}(SiO₄)₃O est décrite comme une poudre de couleur bleue qui, contrairement à de nombreuses phases solides contenant du Pu(III), est relativement stable sous air. En effet, la formation de PuO₂ n'est observée qu'après 10 jours d'exposition à l'air [18].

Aucun des essais reportés dans la littérature n'a permis d'aboutir à la formation d'un silicate de plutonium analogue à Ce₂SiO₅ ou A-Ce₂Si₂O₇ [18-20]. Cependant, la phase Ce₂SiO₅ étant peu stable sous air une hypothétique phase analogue à base de plutonium serait très sensible à l'oxydation. Dans le cas de A-Ce₂Si₂O₇, la formation du silicate n'a été reportée que pour des traitements réalisés sur des mélanges de CeO₂ et SiO₂ ayant subi un broyage mécanique, technique peu adaptée au plutonium (en raison des importantes pertes de matière et de la manipulation de poudres radioactives).

D'autre part, d'après les résultats reportés par De Alleluia et Keller [18, 19], une incertitude existe sur la formule brute de la phase silicatée de structure décrite comme Pu_{4,67}(SiO₄)₃O. Sur la base des structures déterminées pour les silicates ternaires de lanthanides (III) et d'actinide (III) isostructuraux de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (Me^IAn^{III}₉(SiO₄)₆O₂ et Me^{II}An^{III}₈(SiO₄)₆), ces auteurs suggèrent une structure comprise entre Pu₈Pu_{1,33}□_{0,67}(SiO₄)₆O₂ et Pu₈□₂(SiO₄)₆.

Outre la formation de silicates de plutonium (III) binaires, les méthodes de synthèse à haute température sous atmosphère réductrice permettent d'obtenir la formation de silicates ternaires avec des éléments alcalins ou alcalino-terreux : Me^IPu₉(SiO₄)₆O₂ (avec Me^I = Li ou Na), Me^{II}₂Pu₈(SiO₄)₆O₂ (avec Me^{II} = Mg, Ca, Sr ou Ba) ou Sr₃Pu₆(SiO₄)₆ [18, 19] (analogues structuraux des silicates de même formule brute obtenus pour les éléments lanthanide). Il est important de noter que ces silicates peuvent être formés à plus basse température que les

silicates de plutonium binaires soit dès 1100°C pour les composés ternaires contenant un élément alcalin et dès 1250°C pour ceux contenant un élément alcalino-terreux. À notre connaissance, aucune étude de la chimie du plutonium (III) en solution en milieu riche en silicate n'a été réalisée.

V.1.2.2. Altération de verres au plutonium en phase vapeur

Des expériences d'altération en phase vapeur (à 200°C et pour 100% d'humidité relative) ont été menées sur des verres LaBS (verres borosilicatés riches en éléments lanthanide) chargés avec 10% de plutonium [21, 22]. De telles expériences correspondent au traitement d'un monolithe de verre suspendu dans un réacteur hydrothermal au-dessus d'un volume d'eau suffisant pour saturer l'atmosphère du réacteur en eau à la pression considérée. L'altération du verre est alors réalisée par l'eau adsorbée en surface sans qu'il n'y ait d'échange entre la couche d'altération en surface du verre et son environnement (contrairement aux expériences d'altération en phase aqueuse pour lesquelles certains éléments constitutifs du verre sont relâchés au sein de la solution lixivante). Ces conditions sont généralement favorables à la précipitation de phases secondaires en raison de concentrations élémentaires ponctuellement élevées au sein de la couche d'altération. Ces expériences ont conduit à la formation de silicates de plutonium et d'éléments lanthanide dont la structure a été attribuée à des silicates du type (Ln,Pu)^{III}₂SiO₅.

V.1.3. Silicate plutonium (VI)

V.1.3.1. Synthèse du silicate de plutonium (VI)

La synthèse du silicate de plutonium (VI) de formule brute (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O par voie hydrothermale a été reportée dans la littérature [23, 24]. Ce protocole de synthèse a consisté à préparer une solution de Pu(VI) et de Na₂SiO₃ en milieu perchlorique (avec un rapport molaire égal à 1:1) et à ajuster le pH de la solution à pH = 5 – 6 pour conduire à la formation d'un précipité. La précipitation est favorisée en plaçant la solution dans un bain marie à 80 – 90°C pendant une dizaine de minutes. Le précipité est alors séparé de la solution par centrifugation, placé dans une ampoule de verre scellée, elle-même placée dans un réacteur hydrothermal, et traité pendant 3 à 100 h entre 150°C et 220°C [23, 24]. La phase silicatée ainsi obtenue présente une structure tétragonale (groupe d'espace I4₁/amd, $a = 6,912(3)$ Å et $c = 18,563(3)$ Å), différente de celle des analogues reportés pour l'uranium et le neptunium

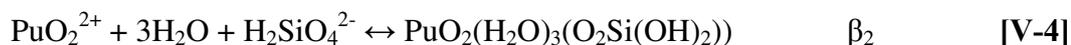
((UO₂)₂SiO₄·2H₂O et (NpO₂)₂SiO₄·2H₂O), qui adoptent une structure orthorhombique (groupe d'espace Fddd) [24, 25].

En revanche, ces publications ne précisent pas le degré d'oxydation du plutonium au sein du produit final lors de ces synthèses. En effet, seule la présence de bandes attribuées au groupement -yle du Pu(VI) a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge à $\nu = 916 \text{ cm}^{-1}$ [24], cette bande se situant dans la même zone que les bandes associées aux groupements silicate. L'ensemble des pics DRX reportés pour PuSiO₄ [4, 5] étant observés sur le diffractogramme RX de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O [24, 25], la présence de silicate de plutonium (IV) au sein du produit final obtenu pourrait être supposée. La présence d'une ou plusieurs autres phases expliquerait alors les pics supplémentaires ; à moins qu'il ne s'agisse d'une sur-structure (triplement du paramètre c par rapport aux valeurs proposés par Keller pour PuSiO₄ : $a = 6,906(6) \text{ \AA}$, $c = 6,221(6) \text{ \AA}$ [4, 5]).

La préparation d'un silicate de Pu(VI) et de potassium, de formule K(PuO₂)(SiO₃(OH))·H₂O et isostructural des composés analogues à base de U(VI) (K-boltwoodite) et en Np(VI) (groupe d'espace P2₁/m), a également été reportée par voie hydrothermale [26]. Le protocole proposé a consisté à préparer une solution équimolaire de Pu(VI), de SiO₂ et de KOH à 0,05 mol·L⁻¹, de la placer au sein d'une ampoule scellée puis de traiter le mélange en conditions hydrothermales à 120°C pendant 150 h [26].

V.1.3.2. Interactions Pu(VI)–silicate en solution

La formation de complexes de silicate de plutonium (VI), PuO₂(H₂O)₄(OSi(OH)₃)⁺ ou PuO₂(H₂O)₃(O₂Si(OH)₂), et d'hydroxosilicate de plutonium (VI), PuO₂(H₂O)₃(OH)(OSi(OH)₃), a été étudiée dans la littérature [27]. La formation du complexe PuO₂(H₂O)₄(OSi(OH)₃)⁺ a été observée pour $4,5 \leq \text{pH} \leq 5,5$, tandis que le complexe bidenté, PuO₂(H₂O)₃(O₂Si(OH)₂), a été observé à des valeurs plus importantes de pH. Les constantes de formation respectives de ces complexes ont été évaluées à $\log(\beta_1) = 5,9 \pm 0,2$ (**Réaction V-3**) et $\log(\beta_2) \approx 12,6$ (**Réaction V-4**).



V.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en l'absence d'espèces complexantes

La formation de PuSiO₄ a été étudiée, dans le cadre de ce travail, en milieu acide et en l'absence d'espèces complexantes, par analogie avec les résultats obtenus pour la synthèse de ThSiO₄ (cf. II.2), ainsi que ceux reportés lors de la formation de ZrSiO₄ et de HfSiO₄ (cf. I.6.1). Comme dans le cas de la synthèse de la thorite, la formation de PuSiO₄ dans ces conditions pourrait s'appuyer sur l'évolution en conditions hydrothermales du seul complexe de silicate de plutonium (IV) reporté dans la littérature, Pu(OSi(OH)₃)³⁺ [14].

V.2.1. Stabilité de Pu(IV) en solution en présence d'espèces silicate

L'évolution de la spéciation du plutonium (IV) en solution en présence d'ions silicate en fonction du pH a été suivie par spectroscopie UV-visible selon deux protocoles d'étude. Le premier a consisté à ajouter une solution de Na₂SiO₃ concentrée (2 mol·L⁻¹) sur une solution acide de Pu(IV) à 0,21 mol·L⁻¹ (C_{HNO₃} = 1,0 mol·L⁻¹) (suivi à pH ascendant). Pour le second, il s'est agi d'ajouter une solution acide de Pu(IV) (C_{Pu} = 0,30 mol·L⁻¹, C_{HNO₃} = 1,0 mol·L⁻¹) à une solution de Na₂SiO₃ concentrée (2 mol·L⁻¹) fortement alcaline (pH = 13,3) (suivi en pH descendant). Chaque ajout de solution a été suivi du prélèvement d'un aliquote et de son analyse, après centrifugation à 14000 rpm pendant 1 minute.

Le suivi réalisé à pH ascendant (**Figure V-3**) n'a pas permis d'observer les complexes reportés par Pazukhin *et al.* [13], l'ajout de la solution concentrée de Na₂SiO₃ ayant mené à la formation d'un gel au voisinage de pH = 3 (pH de gélification similaire à celui obtenu par ajout de soude sur une solution acide de Pu(IV) et Na₂SiO₃), comme dans le cas des systèmes analogues étudiés. Il est important de signaler que lors de la gélification au sein du milieu réactionnel, plusieurs espèces dont Am³⁺ (présent en raison du vieillissement de la solution mère ; identifié par sa bande d'absorption caractéristique en spectroscopie UV-visible à λ = 503 nm, notamment entre pH = 3 et pH = 6) sont demeurées en solution (**Figure V-3**). La formation de complexes silicatés de Pu(IV) en milieu acide (0,6 ≤ pH ≤ 1,9), bien que suggérée par le décalage des bandes d'absorption UV-visible du plutonium et par la présence d'une bande à λ = 735 nm correspondant au complexe Pu(OSi(OH)₃)³⁺ [14], semble difficile à établir de façon formelle. En effet les résultats obtenus dans les conditions de cette étude suggèrent également la présence d'hydroxyde de plutonium qui présentent, comme discuté précédemment, des bandes d'absorption proches de celles attribuées à Pu(OSi(OH)₃)³⁺.

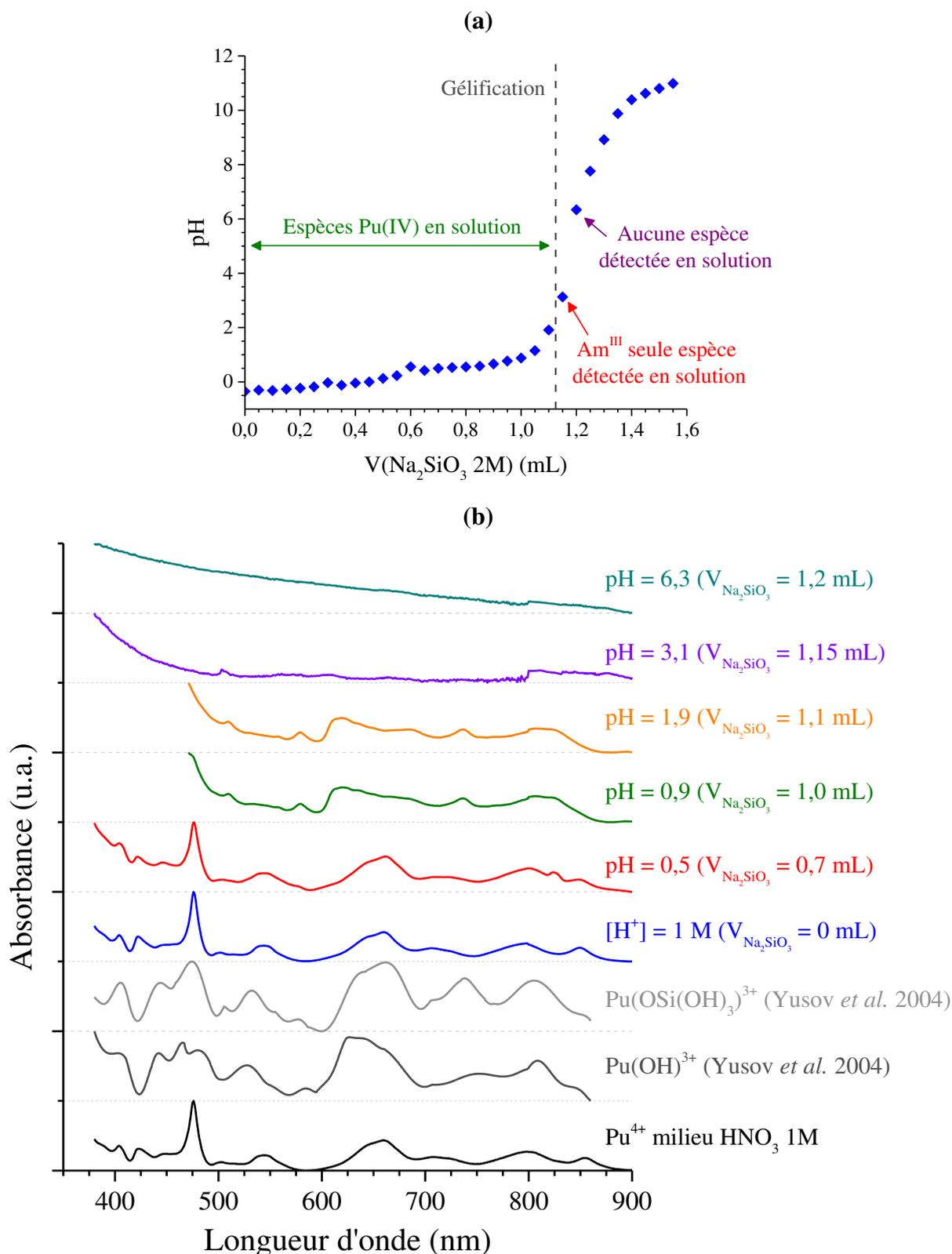


Figure V-3 Suivi pH-métrique (a) et par spectroscopie UV-visible (b) lors de l'ajout d'une solution de Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹ dans 3 mL d'une solution de Pu(IV) à 0,21 mol·L⁻¹ (C_{HNO₃} = 1 mol·L⁻¹). Spectres de Pu(IV) dans HNO₃ 1M, de Pu(OSi(OH)₃)³⁺ [14] et de Pu(OH)³⁺ [14] utilisés comme références.

La réalisation d'un suivi à pH descendant a permis de mettre en évidence la formation d'espèces de plutonium stables en solution durant plusieurs mois en milieu très fortement alcalin ($\text{pH} \geq 13$). L'analyse de ces espèces par spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence que celles-ci ne correspondaient pas à des colloïdes de PuO₂ (**Figure V-4**). En effet, l'ajout d'un aliquote de ces solutions à une solution de HNO₃ 1 mol·L⁻¹ a conduit à l'obtention d'une solution de Pu(IV) libre en milieu acide. Par conséquent, ces résultats suggèrent la formation de complexes ou de colloïdes de silicates de Pu(IV) en milieu fortement alcalin, de formule Pu^{IV}(SiO₃)_n⁽⁴⁻²ⁿ⁾, comme cela a été proposé par Yusov et Fedoseev [15], conduisant à une augmentation de la solubilité du plutonium en solution pour des valeurs élevées de pH. Une gélification a été observée au sein du milieu réactionnel pour $12,5 \leq \text{pH} \leq 13$. Celle-ci se traduit par une très forte baisse de solubilité des espèces précédemment observées. Cette évolution du milieu réactionnel pourrait s'expliquer par le passage à la forme protonée des ions silicate ($\text{pK}_A(\text{HSiO}_3^-/\text{SiO}_3^{2-}) = 11,99$ et $\text{pK}_A(\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) = 13,30$).

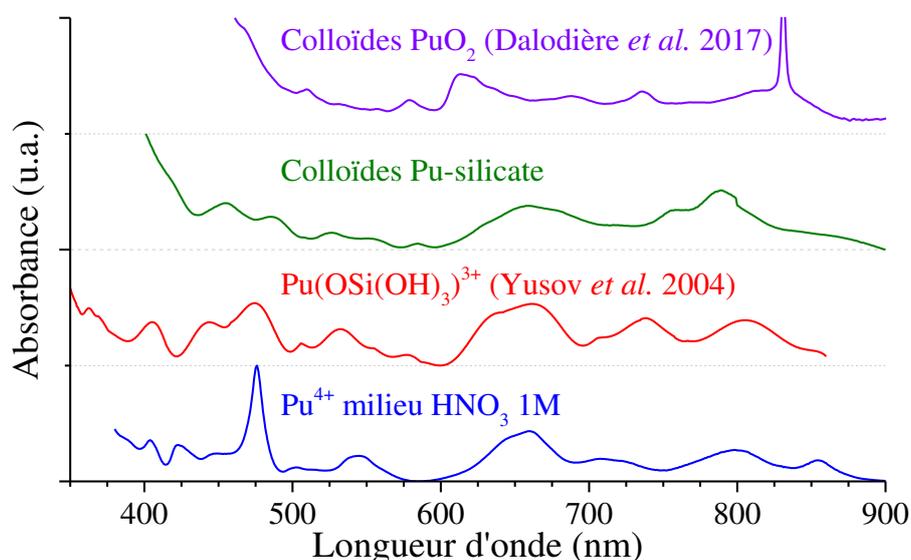


Figure V-4 Spectres UV-visible obtenus lors de la préparation d'une solution colloïdale de silicate de Pu(IV), d'une solution colloïdale de PuO₂ (présence de PuO₂²⁺ en impureté à $\lambda = 830$ nm) [28], du complexe Pu(OSi(OH)₃)³⁺ [14] et d'une solution de Pu⁴⁺ en milieu nitrique.

La nature des espèces ainsi formées en solution a été étudiée par spectroscopie d'absorption X au seuil L_{III} du plutonium sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, sur une solution de Pu(IV) de concentration 10⁻² mol·L⁻¹ préparée dans Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹

(pH = 13,2). Le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) obtenu montre un maximum à 18057 eV (**Figure V-5**), valeur en bon accord avec celle attendue pour le plutonium (IV).

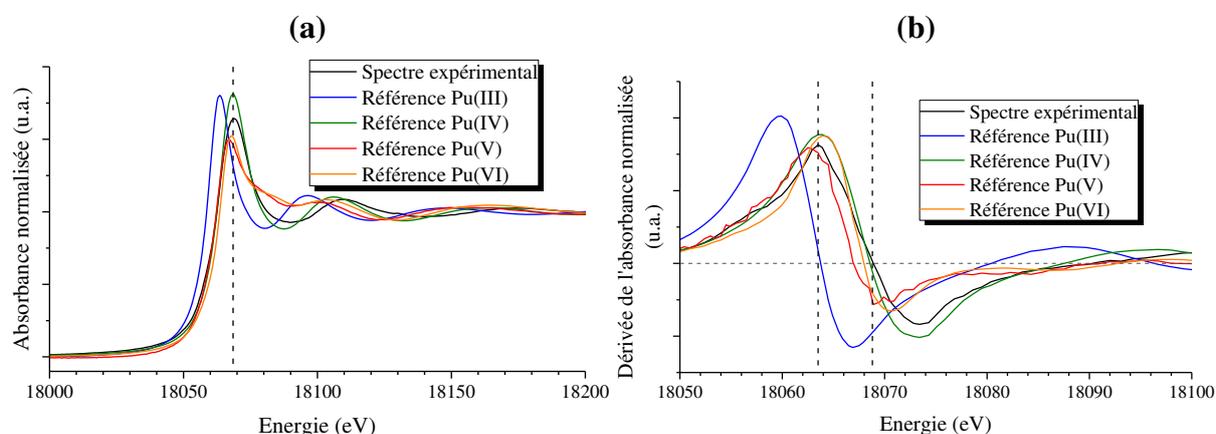


Figure V-5 Spectre d'absorption XANES au seuil L_{III} du plutonium (a) et dérivée première de l'absorbance (b) enregistrés sur une solution de Pu(IV) en présence d'ions silicate en milieu fortement alcalin.

Afin d'identifier l'environnement du plutonium en solution, la fonction de distribution pseudo-radiale de l'échantillon a été obtenue par transformée de Fourier du spectre EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (**Figure V-6**). La comparaison du spectre obtenu avec ceux relevés dans la littérature pour des colloïdes de silicate d'actinide, dans le cas du thorium [29-31], de l'uranium [30-34] et du neptunium [35, 36], a permis de mettre en évidence des similitudes entre ces phases colloïdales et la solution de plutonium étudiée. Par conséquent, il a été choisi de baser le modèle utilisé pour l'exploitation des données obtenues sur une approche similaire à celle développée dans le cadre de ces précédentes études. Ainsi, la structure des espèces obtenues a été dérivée de celle reportée dans la littérature pour le silicate d'actinide tétravalent (**Tableau V-2**) en prenant comme variable de l'ajustement les nombres de coordination, les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller correspondants. Les positions atomiques de l'oxygène au sein de la maille de PuSiO₄ n'étant pas décrites dans la littérature, les distances atomiques Pu-O ont été prise en première approximation comme équivalentes à celles de Ce-O dans la maille de CeSiO₄ (**Tableau V-2**).

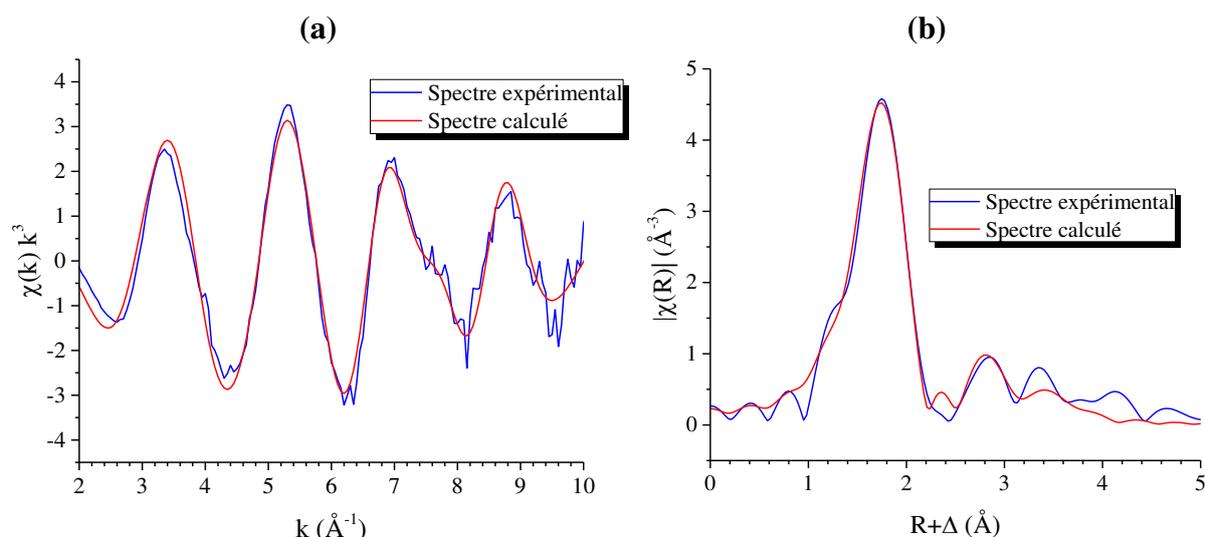


Figure V-6 Oscillations EXAFS au seuil L_{III} du plutonium obtenue pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ (a) et transformée de Fourier correspondante (b) obtenues sur une solution colloïdale de silicate de plutonium. Meilleur ajustement obtenu selon le modèle basé sur la structure de PuSiO₄.

Tableau V-2 Distances interatomiques attendues pour les silicates de référence, ThSiO₄, USiO₄, CeSiO₄ et PuSiO₄.

	Distances interatomiques pour ASiO ₄				Abondance
	ThSiO ₄ [37]	USiO ₄ [38]	CeSiO ₄ [39]	PuSiO ₄ [4, 5]	
A-O ₁	2,46 Å	2,32 Å	2,27 Å	-	4
A-O ₂	2,56 Å	2,51 Å	2,37 Å	-	4
A-Si ₁ (bidente)	3,16 Å	3,13 Å	3,10 Å	3,11 Å	2
A-Si ₂ (monodente)	3,91 Å	3,83 Å	3,81 Å	3,79 Å	4
A-A	3,91 Å	3,83 Å	3,81 Å	3,79 Å	4

Le premier pic et son épaulement obtenus sur la fonction de distribution pseudo-radiale ont été attribués aux atomes d'oxygène se trouvant en première sphère de coordination du plutonium (**Figure V-6** et **Tableau V-3**). Les deux pics suivant ont été attribués à des atomes de silicium présents en seconde sphère de coordination correspondant à la présence de groupements silicate bidentates et monodentates. À plus longue distance, une troisième contribution a été associée à une interaction Pu-Pu en seconde sphère de coordination. La faible intensité des contributions en seconde sphère de coordination suggère cependant une faible organisation à longue distance de ces espèces.

Ainsi, les résultats obtenus pour le plutonium en présence d'ions silicate en milieu fortement alcalin semblent indiquer la formation d'espèces colloïdales à base de silicate de plutonium similaires à celles décrites dans la littérature pour les autres actinides [29-36] (**Tableau V-3**) avec un environnement à courte distance correspondant à celui attendu pour PuSiO₄ (**Tableau V-2**).

Tableau V-3 Paramètres structuraux déterminés pour les colloïdes de silicate de Pu(IV) et valeurs reportées dans la littérature pour les espèces analogues. Valeurs fixées lors de l'ajustement marquées par un astérisque.

Colloïdes de silicate de plutonium (IV) (cette étude)					
	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Pu-O ₁	2,23 (2) Å	4 *	0,007 (3)	- 1,4 eV	0,07
Pu-O ₂	2,34 (3) Å	4 *	0,007 (3)		
Pu-Si ₁	3,21 (5) Å	1,6 (14)	0,010*		
Pu-Si ₂	3,45 (3) Å	4,8 (14)	0,010*		
Pu-Pu	3,75 (4) Å	1,43 (10)	0,010 *		
Colloïdes de silicate de thorium (IV) [29]					
Th/Si = 1,4	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Th-O	2,39 Å	8,9	0,016	- 0,9 eV	0,10
Th-Si	3,26 Å	1,3	0,011		
Th/Si = 1,7					
Th-O	2,38 Å	8,6	0,016	- 1,6 eV	0,07
Th-Si	3,25 Å	1,6	0,013		
Th/Si = 5,8					
Th-O	2,36 Å	8,3	0,018	- 2,1 eV	0,09
Th-Si	3,23 Å	2,5	0,011		
Colloïdes de silicate d'uranium (IV) [33]					
Si/U = 0,83	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
U-O ₁	2,25 Å	4,1	0,0082	- 19 eV	0,19
U-O ₂ /Si	2,81 Å	2,7	0,0082		
U-U	3,85 Å	2,6	0,0067	- 6 eV	
Si/U = 1,68					
U-O ₁	2,23 Å	2,7	0,0081	- 16 eV	0,16
U-O ₂ /Si	2,83 Å	3,5	0,0081		
Colloïdes de silicate d'uranium (IV) [34]					
4 mM _{Si} pH = 9	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
U-O ₁	2,26 (1) Å	4,3	0,009 (1)	4,1 (10) eV	0,0124
U-O ₂	2,44 (1) Å	3,8	0,009 (1)		
U-Si ₁	3,17 (2) Å	1,1	0,010 (3)		
U-Si ₂	3,70 (3) Å	2,5	0,013 (4)		
U-U	3,78(5) Å	1	0,013(7)		

Colloïdes de silicate d'uranium (IV) [34]					
4 mM _{Si} pH = 10,5	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
U-O ₁	2,28 (1) Å	4,5	0,006 (1)	5,5 (9) eV	0,0076
U-O ₂	2,46 (1) Å	3,5	0,006 (1)		
U-Si ₁	3,18 (2) Å	1,6	0,011 (3)		
U-Si ₂	3,73 (4) Å	2	0,014 (5)		
U-U	3,79 (4) Å	1,8	0,014 (5)		
Colloïdes de silicate de neptunium (IV) [35]					
4 mM _{Si} pH = 12	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
U-O ₁	2,29 (1) Å	4,4	0,007 (1)	6,1 (6) eV	0,0042
U-O ₂	2,46 (1) Å	3,0	0,007 (1)		
U-Si ₁	3,19 (2) Å	1,6	0,013 (3)		
U-Si ₂	3,71 (5) Å	0,8	0,012 (7)		
U-U	3,84 (2) Å	2,8	0,013 (2)		
Colloïdes de silicate de neptunium (IV) [35]					
	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Np-O	2,28(1) Å	7,1(2)	0,017(4)	- 9,3 eV	0,07
Np-Si	3,11(1) Å	1,3(1)	0,0091(2)		
Np-Np	3,75(2) Å	1,1(1)	0,0098(1)		

V.2.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en conditions hydrothermales et en l'absence de complexants

V.2.2.1. Mode opératoire

Les expériences de synthèse de PuSiO₄ ont été réalisées sur la base du protocole développé pour la synthèse de ThSiO₄ en l'absence d'ions carbonate (cf. II.2.1), par préparation en milieu nitrique d'une solution de Pu(IV) et de Na₂SiO₃ de concentration égale à C_{Si} ≈ C_{Pu} = 0,21 mol·L⁻¹ et dont le pH a été ajusté par ajout de soude 8 mol·L⁻¹. Après cette étape, le mélange a été placé en conditions hydrothermales pour des durées comprises entre 7 et 15 jours. Suite à ce traitement, le contenu du réacteur a été centrifugé à 14 000 rpm pendant 1 minute. Après séparation du surnageant, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau puis une fois avec de l'éthanol puis séché sous l'air. Les traitements hydrothermaux ont principalement été réalisés à 150°C afin de faciliter la mise en place expérimentale des synthèses. Toutefois, plusieurs essais ont été réalisés à 237°C (afin de reproduire les conditions de synthèse de ThSiO₄ et les résultats de Keller pour la synthèse de PuSiO₄) et à 60°C pour transposer les conditions explorées à basse température pour ThSiO₄.

V.2.2.2. Influence du pH du milieu en l'absence d'ion complexant

Un balayage en acidité a été réalisé entre $[H_3O^+]_{initiale} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{initial} = 8,8$. Ce dernier a systématiquement conduit à la formation de PuO₂, comme le montrent les diagrammes DRX reportés sur la **Figure V-7**. Les échantillons ainsi obtenus se présentent sous la forme de poudres de couleur allant du vert olive (échantillons préparés en milieu acide) au vert clair (échantillons préparés en milieu alcalin) (**Figure V-8**).

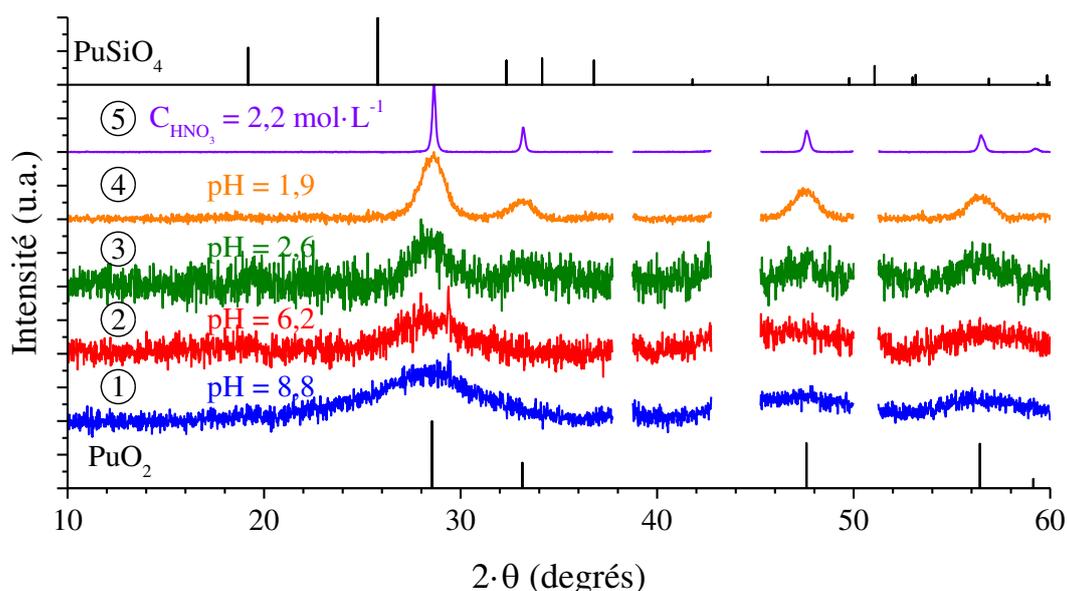


Figure V-7 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés à $T = 150^\circ\text{C}$ en conditions hydrothermales en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des valeurs initiales de pH variables : $\text{pH}_{initial} = 8,8$ ①, $6,2$ ②, $2,6$ ③, $1,9$ ④ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑤. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

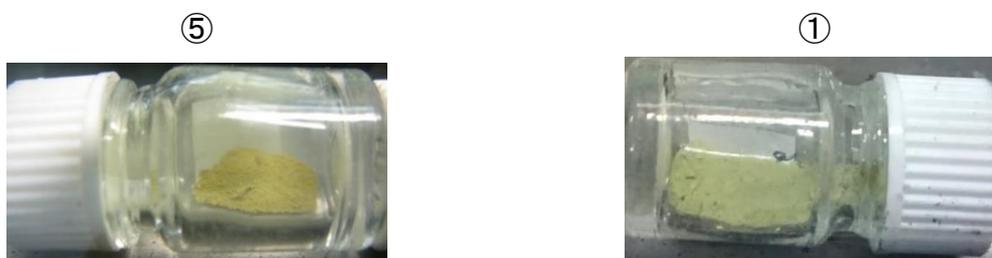


Figure V-8 Échantillons de PuO₂·SiO₂ obtenus à l'issue du traitement hydrothermal réalisé à 150°C en milieu nitrique avec $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑤ et $\text{pH}_{ini} = 8,8$ ①.

En milieu fortement acide, la précipitation de PuO₂ en conditions hydrothermales n'a été observée que partiellement, la concentration de Pu(IV) au sein de la solution surnageante après traitement hydrothermal ayant été mesurée à environ 10⁻² mol·L⁻¹ pour C_{HNO₃} = 2,2 mol·L⁻¹. En conditions moins acides, la précipitation quantitative de PuO₂ a été observée. De manière logique, la cristallinité de l'oxyde obtenu est très fortement dépendante de l'acidité du milieu de synthèse. En milieu acide, la possibilité de dissoudre partiellement PuO₂ en conditions hydrothermales conduit à la formation d'un échantillon relativement bien cristallisé (selon des processus de dissolution et re-précipitation). En milieu plus alcalin, la faible solubilité du plutonium ne permet pas sa remobilisation et conduit à la formation d'espèces nanométriques et/ou peu cristallines, probablement formées dès l'étape d'ajustement en pH du milieu réactionnel. Le caractère nanométrique de l'oxyde formé peut être appuyé par les observations réalisées sur les éléments simulants (cf. II.2.2). En outre, la différence de cristallinité et/ou de granulométrie des oxydes de plutonium ainsi formés peut expliquer les différences de coloration observée pour les échantillons (**Figure V-8**).

Par ailleurs, l'étude par spectroscopie infrarouge des mélanges de PuO₂ et SiO₂ ainsi formées en conditions hydrothermales a permis de constater une variation des spectres similaire à celle observée pour des systèmes analogues avec le passage d'un spectre caractéristique de la silice amorphe pour les synthèses menées en milieu acide (se caractérisant par les bandes de déformation symétrique et antisymétrique des liaisons Si-O respectivement observées à 800 cm⁻¹ et 1050 cm⁻¹) à un spectre proche de celui décrit dans la littérature lors de la précipitation de silice à la surface d'un oxyde nanométrique en milieu alcalin [41] (**Figure V-9b**). Cette dernière observation peut être directement reliée aux espèces PuO₂·ySiO₂·xH₂O décrites par Krot *et al.* [17] montrant l'atténuation des bandes caractéristiques de la silice amorphe et l'apparition d'une bande large autour de $\nu = 1000$ cm⁻¹. Comme cela a été observé dans le cas des systèmes analogues, les mesures complémentaires réalisées par spectroscopie Raman (**Figure V-9a**) sur les échantillons préparés sont caractéristiques de la formation de PuO₂ quel que soit le pH initial considéré.

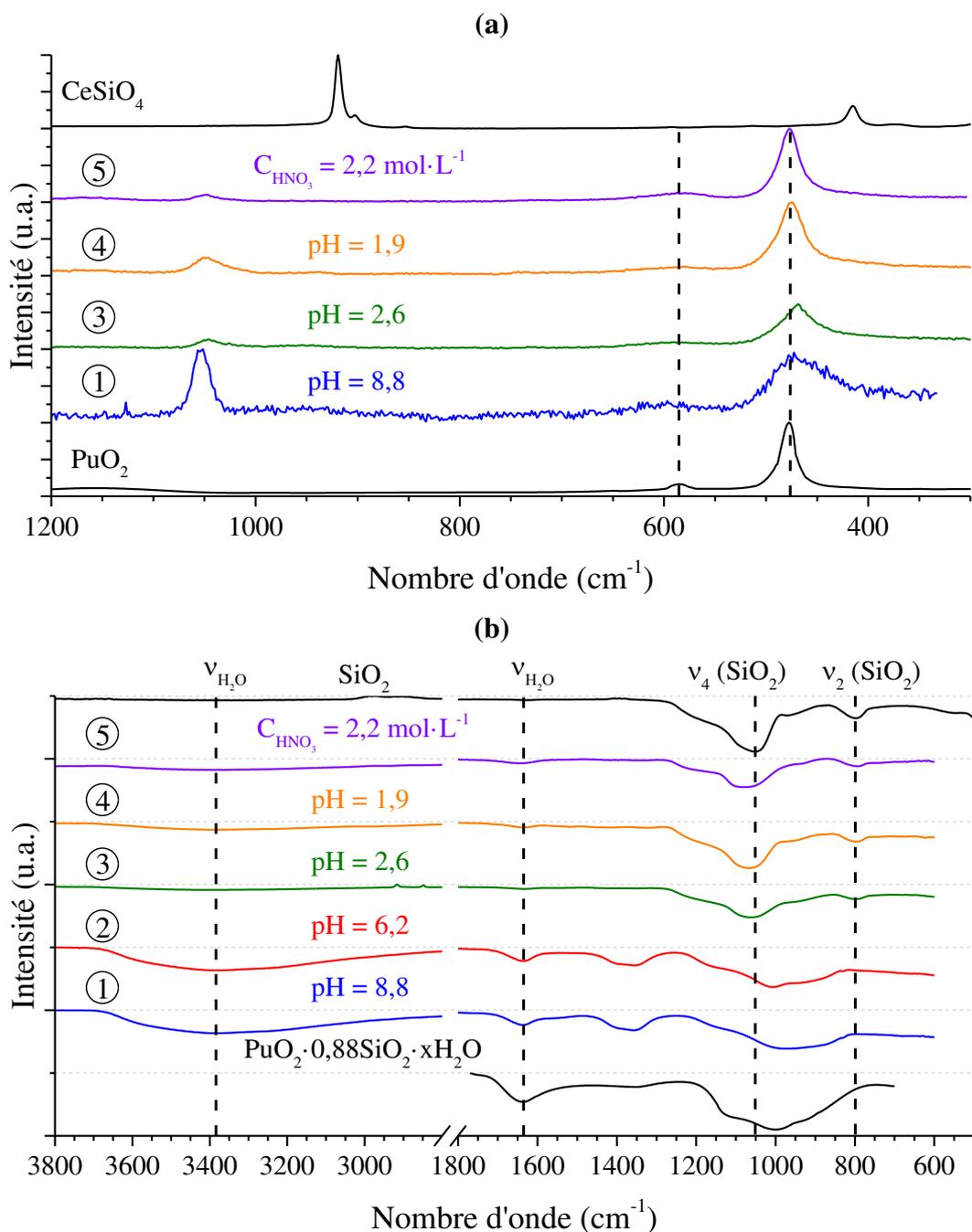


Figure V-9 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons traités à $T = 150^{\circ}\text{C}$ en conditions hydrothermales avec $C_{\text{Pu}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des valeurs initiales de pH variables : $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,8$ ①, $6,2$ ②, $2,6$ ③, $1,9$ ④ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⑤. Spectre Raman de référence de PuO₂ extrait de [42]. Spectre infrarouge de PuO₂·ySiO₂·xH₂O extrait de [17].

Les mélanges de PuO₂ et SiO₂ formés en conditions hydrothermales en milieu acide (④), et en milieu alcalin (①), ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L_{III} du plutonium. Les données obtenues en XANES ont permis de confirmer que le plutonium se trouvait majoritairement au degré d'oxydation (IV) au sein de ces

mélanges (**Figure V-10**). L'exploitation des mesures EXAFS réalisées sur ces composés a permis de mettre en évidence des différences structurales entre ces composés. En effet, les espèces formées en milieu acide présentent un spectre caractéristique de l'oxyde de plutonium. La structure de ces composés a donc été ajustée en prenant comme modèle la structure de PuO₂ et en considérant comme variable d'ajustement les nombres de coordination, les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller correspondants. Pour les échantillons issus d'essais réalisés en milieu plus alcalin, le spectre obtenu suggère la présence d'une espèce hybride entre un oxyde de plutonium et un composé silicate de plutonium (IV) similaire à celle précédemment décrit en solution. Par conséquent, la modélisation de ce spectre a été réalisée par combinaison linéaire des modèles développés pour chacune des espèces en prenant comme variables d'ajustement la proportion entre les deux espèces (et en maintenant un nombre de coordination de 8 autour du plutonium), les nombres de coordination, les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller correspondants.

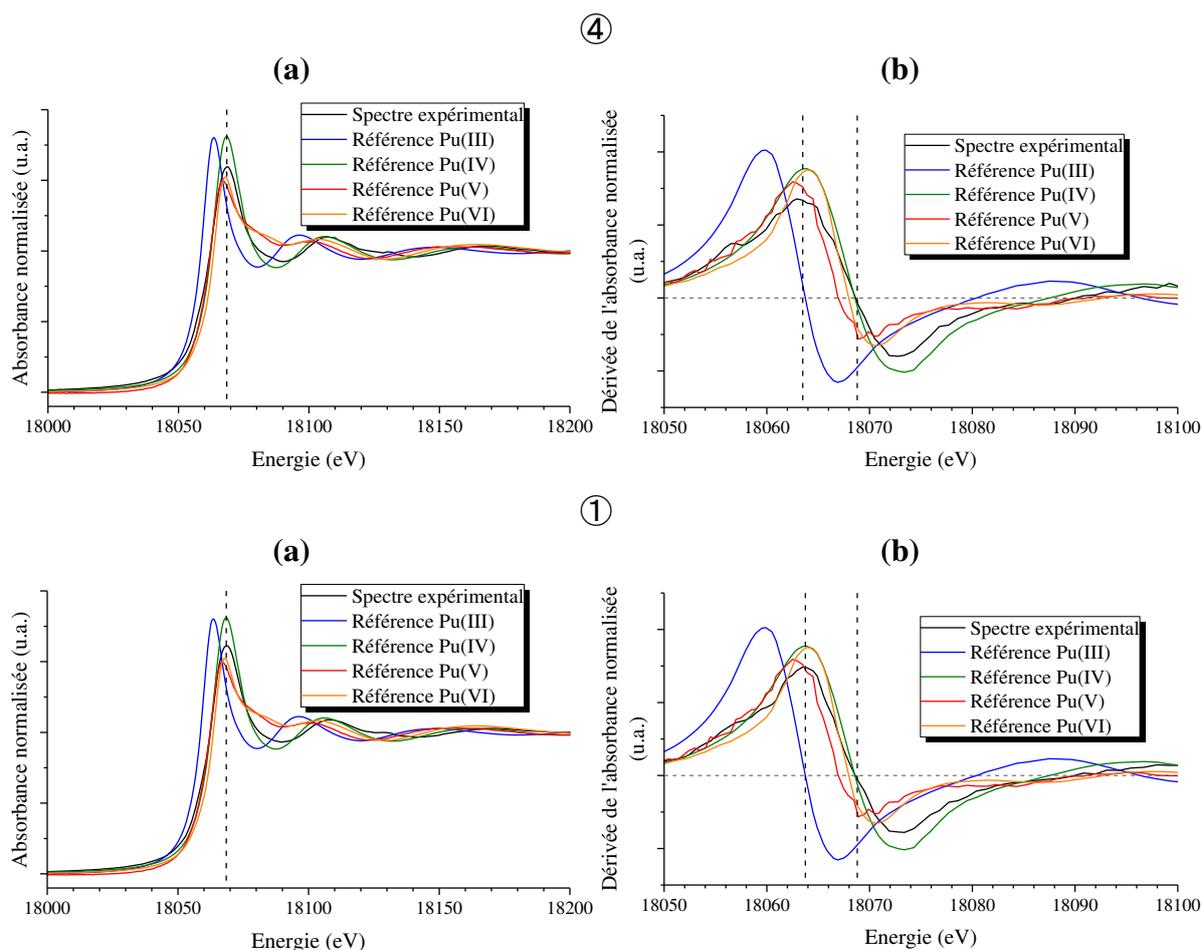


Figure V-10 Spectres d'absorption XANES au seuil L_{III} du plutonium enregistrés pour des échantillons de PuO₂ et de SiO₂ formés en conditions hydrothermales en milieux acide (④) et basique (①).

L'ajustement de ces deux modèles a permis d'obtenir des structures cohérentes avec la formation de PuO_2 pour l'échantillon préparé en milieu acide et d'un oxo-hydroxo-silicate de plutonium (IV), avec une forte composante liée aux espèces silicate ($65 \pm 11\%$) pour celui formé en milieu alcalin (**Figure V-11** et **Tableau V-4**).

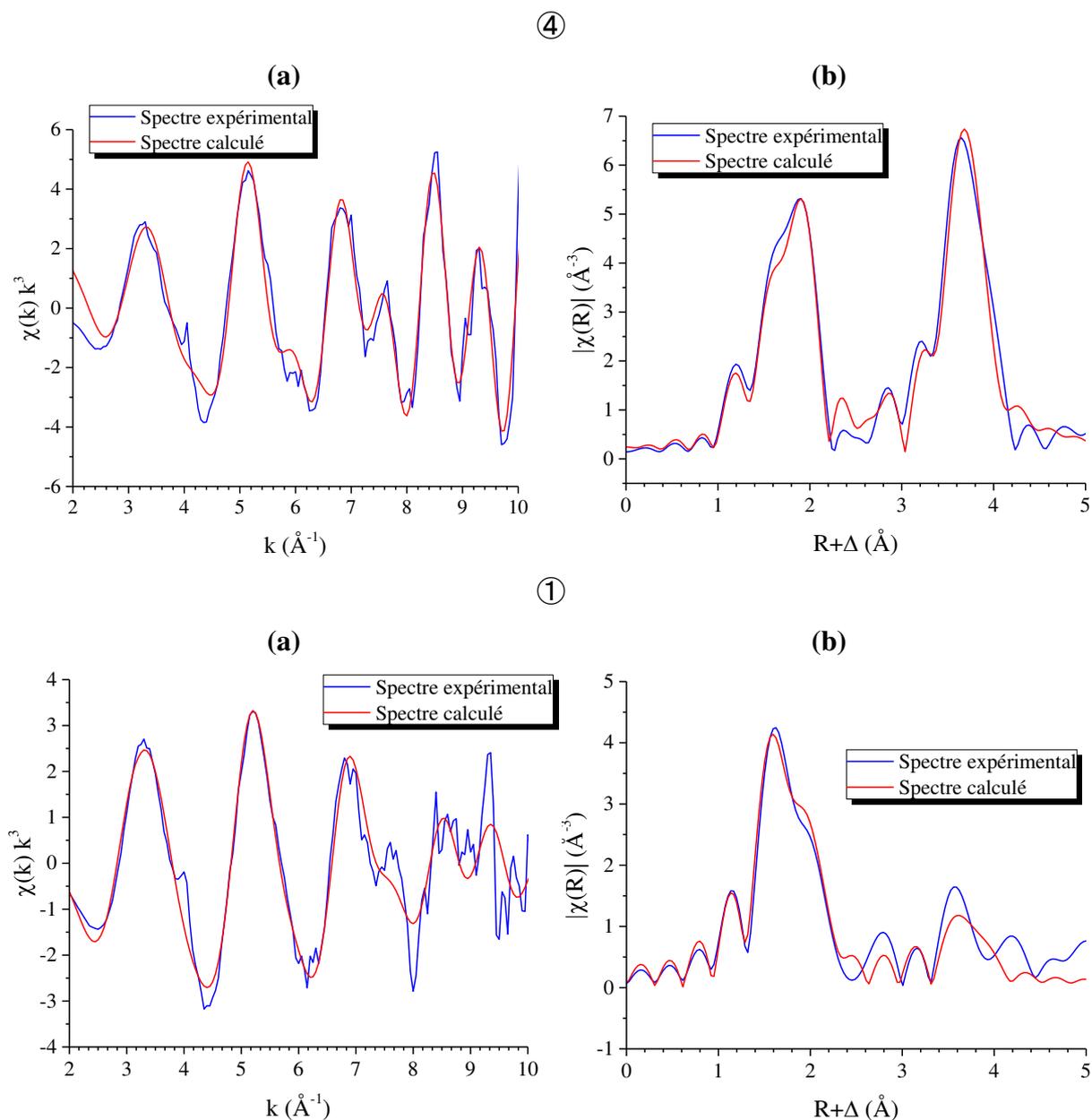


Figure V-11 Oscillations EXAFS (a) et transformées de Fourier correspondantes (b) obtenues au seuil L_{III} du plutonium pour $2 \text{ \AA} < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ pour des échantillons de PuO_2 et SiO_2 formés en conditions hydrothermales en milieux acide (④) et basique (①).

Tableau V-4 Paramètres structuraux déterminés pour les mélanges de PuO₂ et SiO₂ obtenus en conditions hydrothermales en milieu acide (④) et basique (①) et comparaison à ceux attendus pour PuO₂ et PuSiO₄. Les valeurs fixées lors des ajustements sont pointées par un astérisque tandis que celles fixées à partir des paramètres déterminés pour PuO₂ en milieu acide le sont par un dièse.

PuO₂+SiO₂ formé en milieu acide ④					
	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Pu-O ₁	2,34 (1) Å	8 *	0,009 (1)	3,1 eV	0,03
Pu-Pu	3,83 (2) Å	5,6 (10)	0,003 (1)		
PuO₂+SiO₂ formé en milieu alcalin ①					
	R	N	σ^2	$\Delta E_{k=0}$	F
Composante PuO ₂ (35 ± 17%)					
Pu-O	2,34 Å #	8,0 *	0,009 #	0,4 eV	0,08
Pu-Pu	3,83 Å #	6,0 (16)	0,003 #		
Composante silicate (65 ± 11%)					
Pu-O ₁	2,21 (2) Å	4 *	0,001 (1)	0,4 eV	0,08
Pu-O ₂	2,39 (2) Å	4 *	0,001 (1)		
Pu-Si ₁	3,10 (5) Å	3,79 (69)	0,019 (8)		
Pu-Si ₂	3,81 (10) Å	0,4 (10)	0,012 (8)		
Pu-Pu	3,71 (3) Å	2,13 (39)	0,005 (3)		
PuO₂ [43]					
	R	N			
Pu-O	2,34 Å	8			
Pu-Pu	3,82 Å	12			
PuSiO₄ [4, 5]					
	R	N			
Pu-Si ₁	3,11 Å	2			
Pu-Si ₂	3,79 Å	4			
Pu-Pu	3,79 Å	4			

Ces observations, couplées aux résultats obtenus par DRX et par spectroscopies infrarouge et Raman semblent orienter nos résultats vers deux comportements distincts associés à la formation des mélanges de PuO₂ et de SiO₂ en fonction du pH considéré :

- en milieu acide, la caractérisation des mélanges obtenus suggère que l'oxyde de plutonium et la silice précipitent de façon disjointe. Ce comportement pourrait s'expliquer par la faible solubilité de l'acide silicique dans ces conditions, ne permettant pas de fortes interactions entre le plutonium et les espèces silicate et conduisant à la formation de silice colloïdale et d'oxyde de plutonium (dont l'état de cristallinité dépend des conditions en température et d'acidité mises en œuvre).

- en milieu alcalin, les mélanges obtenus correspondent à la formation PuO₂ nanométrique et/ou peu cristallisé, interagissant avec des espèces silicate. À la lueur des résultats reportés dans la littérature pour les mélanges de ThO₂ et de SiO₂ formés en milieu fortement alcalin [41] et pour les colloïdes de silicate de U(IV) [34], les composés obtenus peuvent être interprétés comme un mélange de particules de PuO₂ nanométriques formées par hydrolyse de Pu(IV) et d'une couche de silice ou de silicate de plutonium (IV) amorphe adsorbée à leur surface. Il pourrait également s'agir d'un mélange de PuO₂ nanométrique et de silicate de plutonium (IV) amorphe, sans organisation particulière entre ces deux phases.

V.2.2.3. Évolution des colloïdes de silicate de Pu(IV) en conditions hydrothermales

L'évolution des solutions colloïdales de silicate de plutonium (IV) en conditions hydrothermales a été suivie en plaçant un volume de la solution précédente ($C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{initial}} = 13,1$) à 150°C pendant 13 jours. Les caractérisations réalisées par spectroscopie UV-visible à l'issue du traitement hydrothermal n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de plutonium résiduel au sein du surnageant, attestant de sa précipitation quantitative.

Les analyses réalisées par DRX sur le solide obtenu à l'issue du traitement (**Figure V-12**) montrent que ce composé pourrait correspondre à une phase non répertoriée dans la littérature ou à un mélange de phases. Toutefois, elles n'ont permis de mettre en évidence ni la formation de PuSiO₄ ni celle de PuO₂. Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge et Raman pourraient laisser penser qu'il s'agit d'un silicate de plutonium (IV) et de sodium, compte tenu de l'observation de bandes larges localisées à 973 cm⁻¹ et 910 cm⁻¹ (**Figure V-13a**) et 1000 cm⁻¹ et 904 cm⁻¹ (**Figure V-13b**) et qui pourraient correspondre respectivement aux bandes de déformation symétriques et asymétriques de groupements silicate. Les étapes de lavage du solide avec de l'eau et en milieu acide ont souligné sa forte insolubilité.

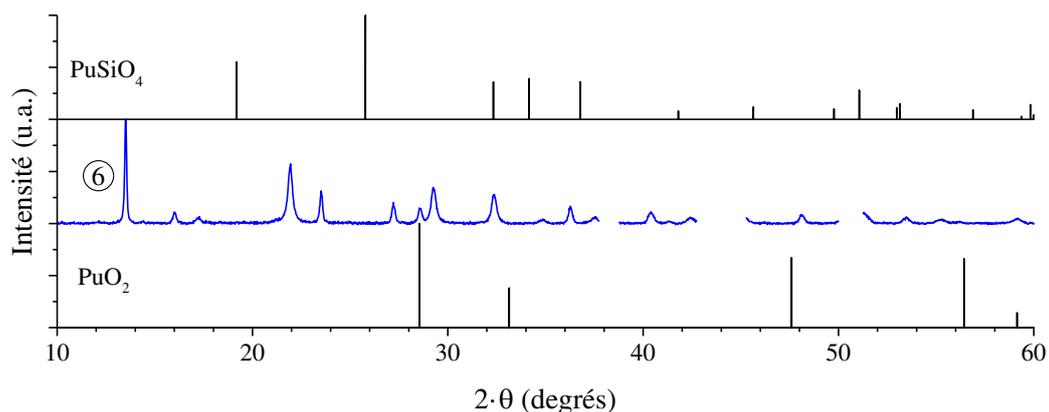


Figure V-12 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales à 150°C, en considérant une concentration initiale en plutonium de 0,21 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 13,1 ⑥. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

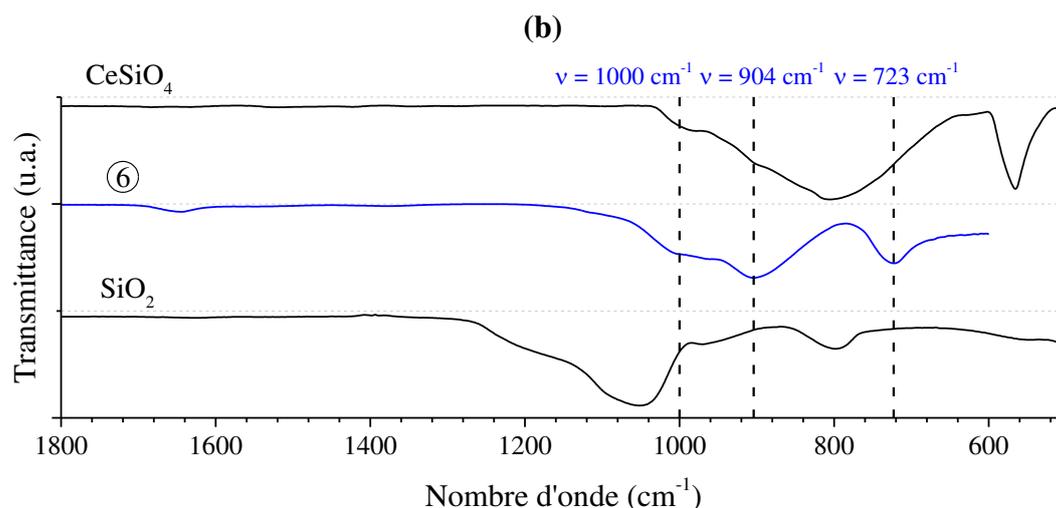
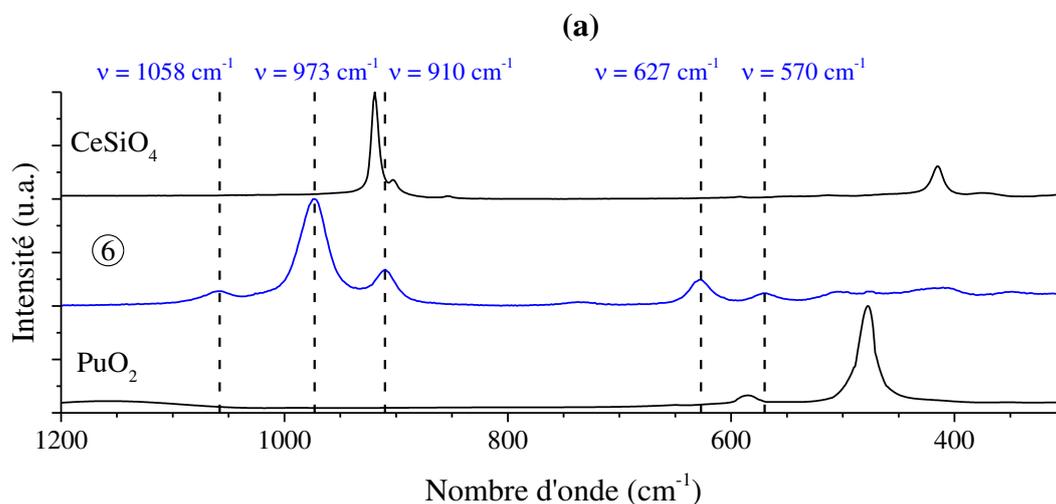


Figure V-13 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales à T = 150°C en considérant une concentration initiale en plutonium de 0,21 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 13,1 ⑥. Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO₂ et pour CeSiO₄ (cf. IV.3.8.1) et au spectre Raman reporté pour PuO₂ dans [42].

V.3. Synthèses de PuSiO₄ en présence d'espèces complexantes

V.3.1. Synthèses en milieu carbonate

Sur la base de la synthèse reportée dans la littérature pour la synthèse de PuSiO₄ [4, 5] et des résultats obtenus lors de la synthèse de ThSiO₄ et de USiO₄, des tentatives de synthèse de PuSiO₄ ont été entreprises en présence d'ions carbonate.

V.3.1.1. Synthèses réalisées selon le protocole de Keller

Le protocole décrit par Keller a été reproduit en procédant à la préparation d'un hydroxyde de plutonium par précipitation ammoniacale (protocole détaillé en **Annexe H**) d'une solution de Pu(IV) en milieu nitrique suivie d'étapes de lavage avec de l'eau distillée. L'hydroxyde ainsi obtenu a été mélangé avec de la silice nanométrique puis placé dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium 1 mol·L⁻¹ afin d'obtenir une solution de concentration $C_{\text{Si}} \approx C_{\text{Pu}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ au sein du mélange. Ce mélange a par la suite été traité en conditions hydrothermales à 237°C pendant 10 jours (⑧). Un essai complémentaire a été réalisé en procédant à un traitement hydrothermal à 150°C pendant 15 jours (⑦). À l'issue de ce traitement, le contenu des réacteurs a été centrifugé à 14 000 rpm pendant 1 minute puis le précipité a été séparé du surnageant, lavé deux fois avec de l'eau et une fois avec de l'éthanol avant d'être séché sous air.

Aucune de ces synthèses n'a permis de former du PuSiO₄. Seul du PuO₂ nanométrique a été identifié par diffraction des rayons X à l'issue de la synthèse (**Figure V-14**). Les échantillons obtenus dans ces conditions se présentent sous la forme d'une poudre de couleur verte (**Figure V-15**).

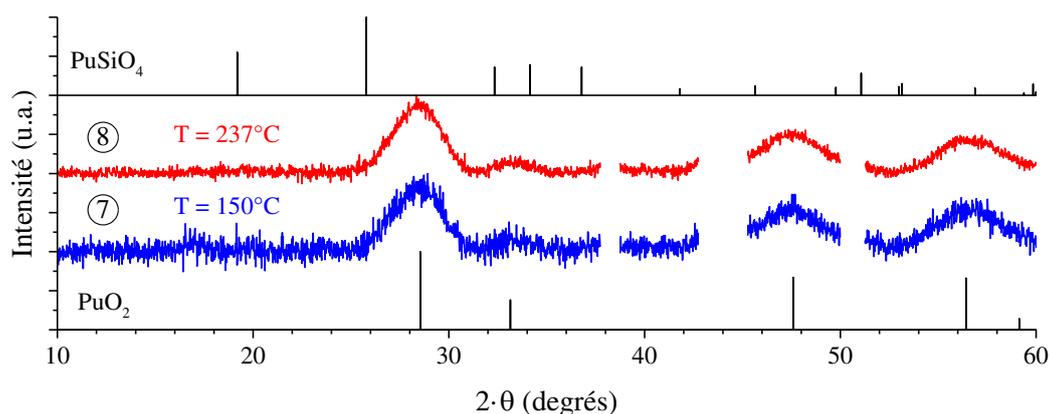


Figure V-14 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole décrit par Keller lors de la synthèse de PuSiO₄ [4, 5] en conditions hydrothermales à 150°C (⑦) et à 237°C (⑧). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

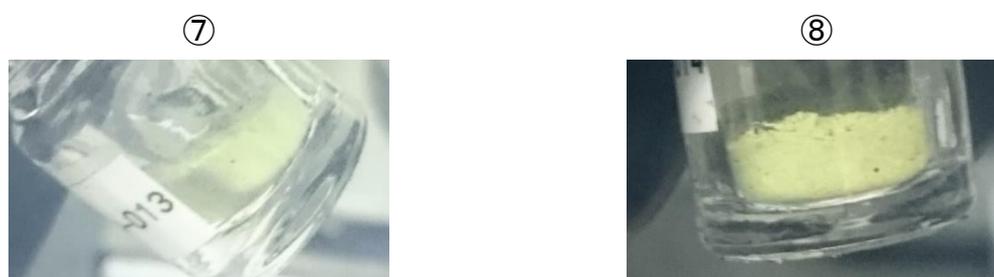


Figure V-15 Échantillons de PuO₂ et de SiO₂ obtenus à l'issue du traitement hydrothermal à 150°C (⑦) et 237°C (⑧) selon le protocole décrit par Keller [4, 5].

D'après l'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge le spectre enregistré est similaire à ceux obtenus pour des échantillons formés en milieu alcalin et en l'absence d'ions carbonate (**Figure V-16**). Ce résultat apparaît cohérent avec ceux obtenus par Krot *et al.* par traitement de PuO₂ en présence d'ions silicate et en température [17]. Il suggère l'adsorption d'une couche de silice ou de silicate de plutonium amorphe en surface de particules de PuO₂ nanométriques. En effet, l'absence de bande caractéristique de SiO₂ indique la conversion du précurseur et la remobilisation du silicium lors du traitement hydrothermal. L'observation des bandes caractéristiques des espèces carbonatées à 1560 cm⁻¹ et 1345 cm⁻¹ suggère également l'adsorption (ou l'incorporation) de ces groupements sur (ou dans) le solide obtenu. Il est aussi important de remarquer que sur la base des caractérisations par spectroscopies Raman et infrarouge (**Figure V-16**) et par DRX (**Figure V-14**), la température du traitement hydrothermal ne paraît pas influencer la nature des phases obtenues.

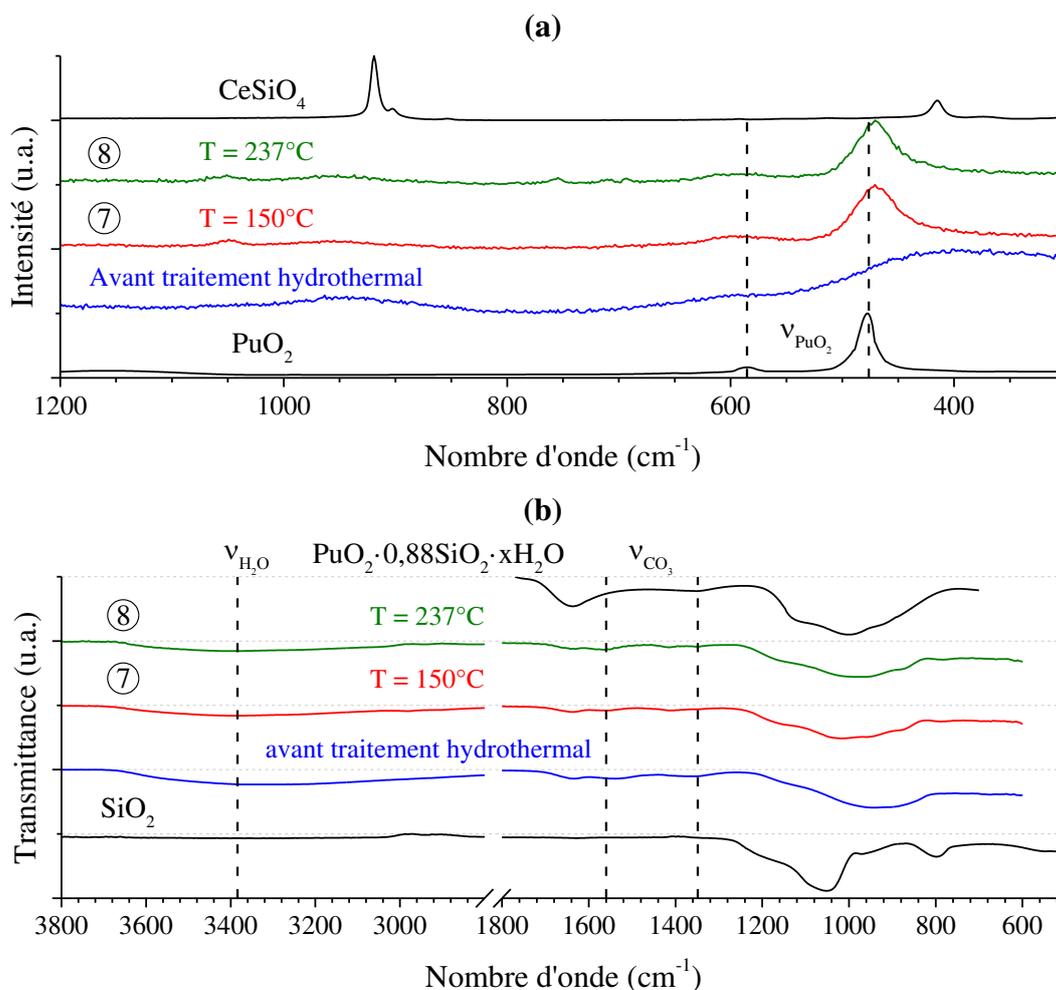


Figure V-16 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole décrit par Keller lors de la synthèse de PuSiO₄ [4, 5] avant et après traitement en conditions hydrothermales à 150°C (7) et à 237°C (8). Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO₂ amorphe et pour CeSiO₄ (cf. IV.3.8.1) au spectre Raman de référence de PuO₂ [42] et au spectre infrarouge de PuO₂·ySiO₂·xH₂O [17].

La réalisation de prélèvements des précipités formés en solution avant le traitement hydrothermal puis leur étude par spectroscopie infrarouge a démontré que la réaction conduisant à l'adsorption de silice ou la formation d'un silicate en surface de PuO₂ obéissait à une cinétique rapide (**Figure V-16**). Par ailleurs, l'étude par spectroscopie Raman a également permis de mettre en évidence que le traitement en conditions hydrothermales se traduisait par un meilleur état de cristallisation de PuO₂ (affinement des bandes à 592 cm⁻¹ et à 471 cm⁻¹, **Figure V-16**). L'observation d'une bande de très faible intensité autour de 950 cm⁻¹ par spectroscopie Raman avant traitement hydrothermal pourrait être liée à la formation d'espèces silicatées. Toutefois leur disparition à l'issue du traitement suggère que les conditions mises en œuvre ne seraient pas favorables à formation de PuSiO₄.

L'analyse par spectroscopie UV-visible du milieu de synthèse avant traitement hydrothermal a permis d'observer une solubilisation partielle du plutonium en présence des ions carbonate (mesurée à $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ quelques minute après l'ajout de NaHCO₃), conduisant à la formation du complexe limite Pu(CO₃)₅⁶⁻ (**Figure V-17**) et supposant alors sa remobilisation par dissolution de l'hydroxyde de plutonium en milieu carbonate. Cependant, l'étude du surnageant après traitement en conditions hydrothermales n'a pas permis, quant à elle, de mettre en évidence de plutonium dissous, celui-ci précipitant sous forme de PuO₂ en conditions hydrothermales.

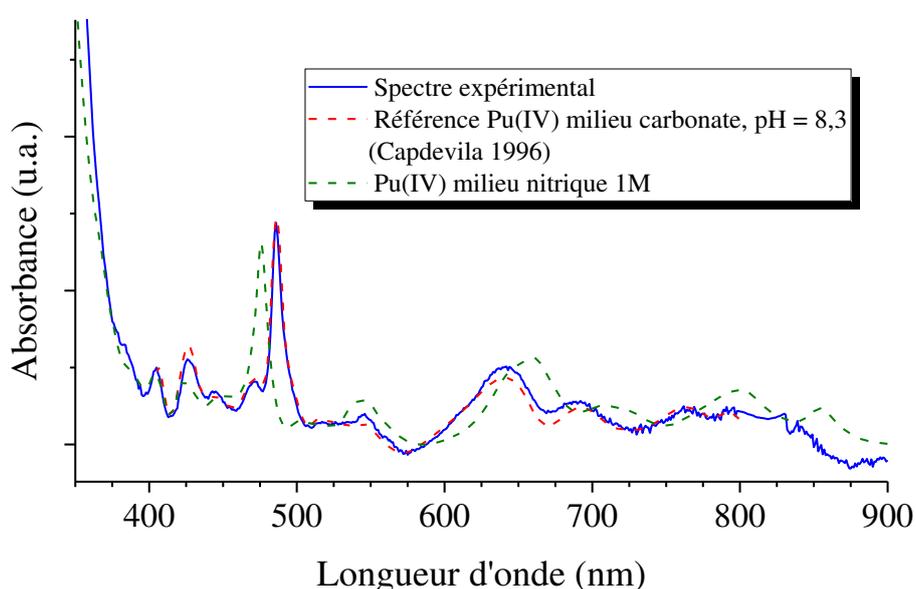


Figure V-17 Spectre UV-visible enregistré au sein du milieu de synthèse (7) après centrifugation et avant traitement hydrothermal. Comparaison avec le spectre reporté pour Pu(CO₃)₅⁶⁻ à pH = 8,3 [44] et le spectre d'une solution de Pu(IV) en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹.

Les difficultés rencontrées dans la reproduction du protocole reporté par Keller dans le cas du plutonium sont équivalentes à celles rencontrées pour d'autres silicates d'actinide (en particulier pour la coffinite). Comme précédemment évoqué (cf. V.1.1.1), cela pourrait être lié à l'existence de paramètres clés de la synthèse n'ayant pas été identifiés par Keller [4, 5].

V.3.1.2. Synthèse selon le protocole développé pour ThSiO₄

Le protocole développé pour ThSiO₄ (cf. II.3.1) a consisté à préparer une solution de thorium et de Na₂SiO₃ dont le pH a été ajusté par ajout de soude concentrée (8 mol·L⁻¹) afin

d'atteindre un pH voisin de 8, puis par l'ajout de NaHCO_3 et de NaOH jusqu'à $\text{pH} = 8,7$. Cette solution a ensuite été traitée en conditions hydrothermales à 237°C durant 11 jours. Après transposition de ce protocole dans le cas du plutonium, il apparaît, d'après les caractérisations réalisées par DRX et par spectroscopie infrarouge (**Figure V-18** et **Figure V-19**) que le système obtenu est proche de celui formé en s'appuyant sur le protocole de Keller. Ce résultat suppose la formation de PuO_2 et de silice ou d'un silicate de plutonium amorphe adsorbé à sa surface.

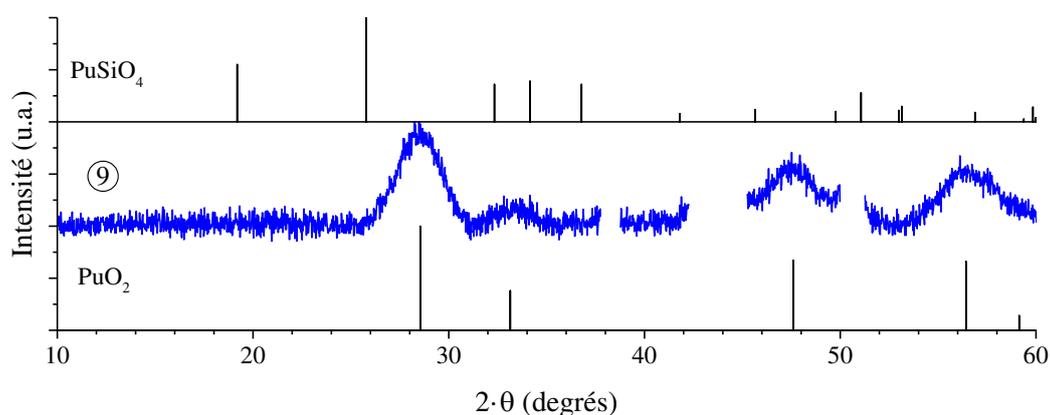


Figure V-18 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon préparé selon le protocole développé lors de la synthèse de ThSiO_4 après traitement en conditions hydrothermales à 237°C ⑦. Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

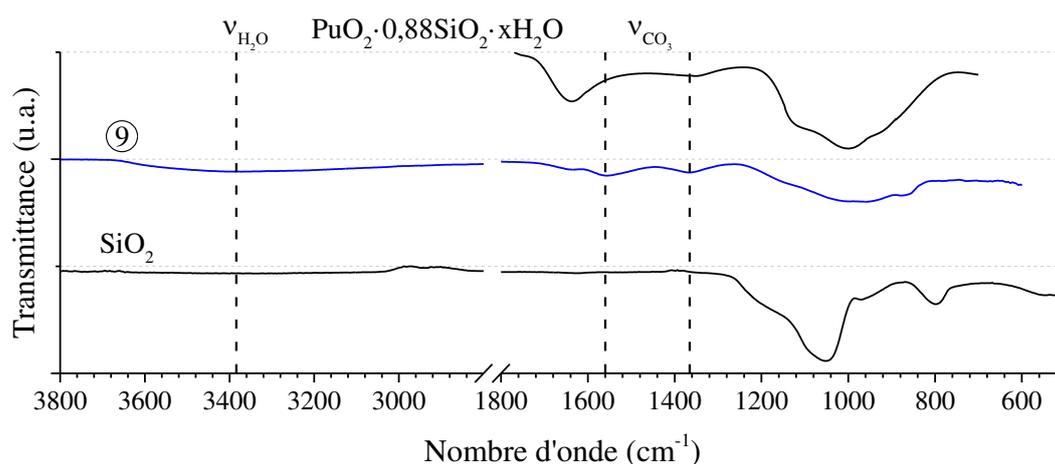


Figure V-19 Spectre infrarouge enregistré pour un échantillon préparé selon le protocole développé lors de la synthèse de ThSiO_4 après traitement hydrothermal à 237°C ⑦, comparaison au spectre de SiO_2 amorphe et au spectre de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17].

V.3.1.3. Synthèse suivant le protocole coffinite

La synthèse de PuSiO₄ a été expérimentée selon le protocole mis en œuvre pour USiO₄ (cf. III.3), en procédant à la préparation d'une solution de Pu(IV) et de Na₂SiO₃ dont le pH a été amené autour de 12 par ajout de soude concentrée (8 mol·L⁻¹) puis ramené à pH = 8,7 par ajout de NaHCO₃ avant d'être finalement traité en conditions hydrothermales à 237°C durant 10 jours ou à 150°C durant 15 jours, dans des conditions ayant permis de préparer la coffinite.

La formation de PuSiO₄ n'a pas été observée dans ces conditions expérimentales. En effet, le traitement hydrothermal a systématiquement conduit à la formation de mélanges constitués de PuO₂ et SiO₂, similaires à ceux obtenus en appliquant le protocole de Keller et le protocole développé pour ThSiO₄ en présence d'ions carbonate (Figure V-20 et Figure V-21). Par ailleurs, un tel système a été obtenu pour toutes les températures étudiées au cours de ce travail.

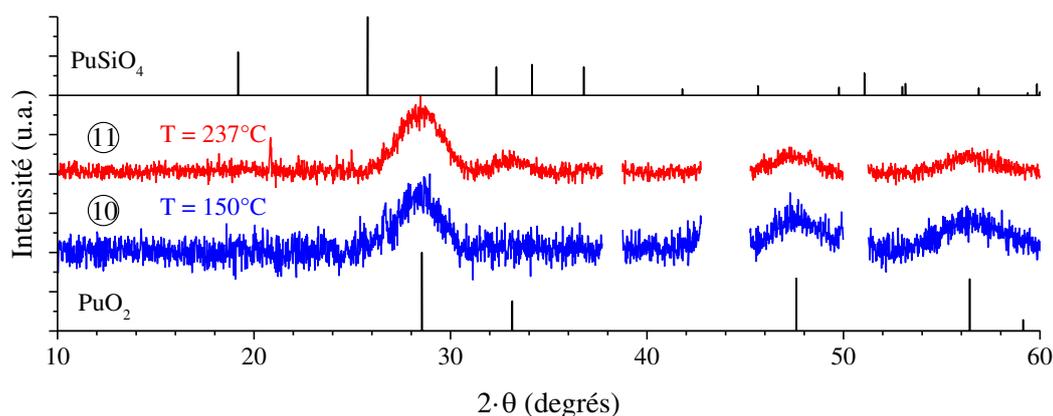


Figure V-20 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés selon le protocole optimisé pour préparer la coffinite, à l'issue d'un traitement hydrothermal à 150°C (10) et 237°C (11). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

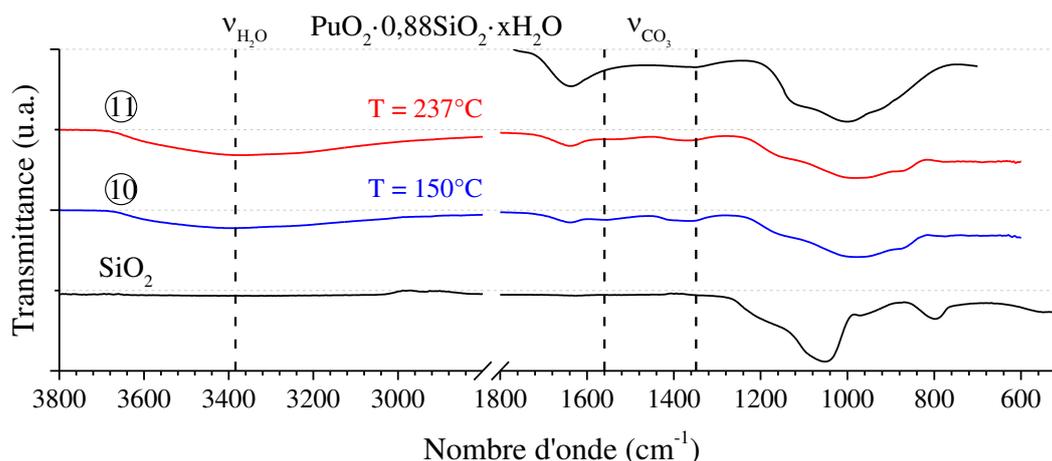


Figure V-21 Spectres infrarouge enregistrés pour les échantillons préparés selon le protocole optimisé pour préparer la coffinite, à l'issue d'un traitement hydrothermal à 150°C ⑩ et 237°C ⑪. Comparaison au spectre enregistré pour SiO₂ amorphe et au spectre de PuO₂·ySiO₂·xH₂O [17].

V.3.1.4. Autres protocoles de synthèse développés en milieu carbonate

Une hypothèse pour expliquer les résultats précédents serait que la formation de PuO₂ est limitante vis-à-vis de la formation de PuSiO₄ en raison de la très grande stabilité thermodynamique de PuO₂ et de la formation rapide de Pu(OH)₄ en milieu alcalin. En effet, l'ajout d'une solution de soude dans la première étape du procédé semble jouer un rôle très favorable à l'hydrolyse donc défavorable à la formation d'espèces silicate. Par conséquent, des essais ont été réalisés dans des conditions moins favorables à la formation de l'hydroxyde de plutonium (IV) en procédant à un ajustement du pH par ajout de NaHCO₃ ou de Na₂CO₃ (en place de NaOH) ou en utilisant une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate à laquelle est ajoutée du Na₂SiO₃. Ces conditions opératoires conduisent à la formation de complexes carbonatés de Pu(IV) en solution mais ne révèlent pas de traces évidentes d'une éventuelle complexation du plutonium par les espèces silicatées au sein du surnageant préalablement au traitement hydrothermal (**Figure V-22**).

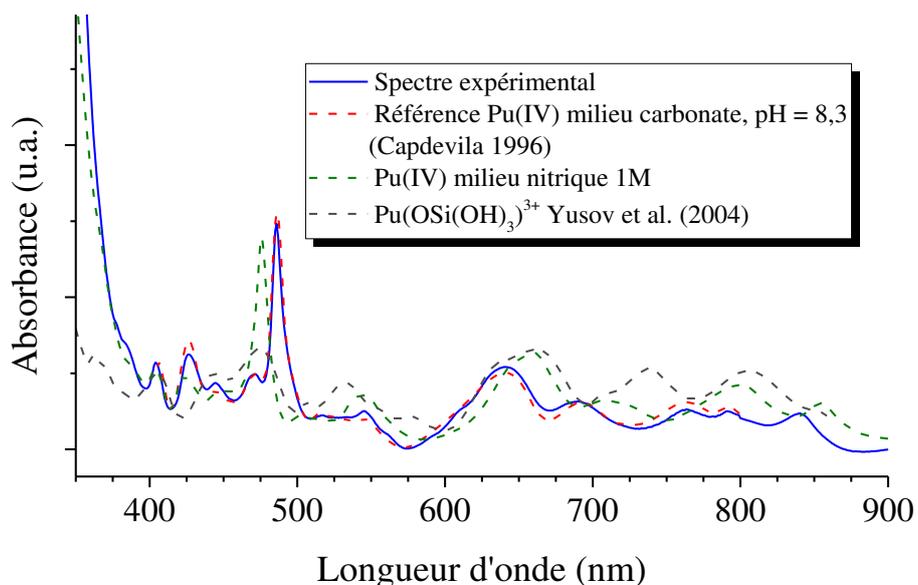


Figure V-22 Spectre UV-visible du milieu de synthèse (12) avant traitement en conditions hydrothermales enregistré après centrifugation. Comparaison avec les spectres reportés pour le $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ à pH = 8,3 [44], pour $\text{Pu}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ [14] et au spectre enregistré pour une solution de Pu(IV) dans HNO_3 1 mol·L⁻¹.

Le traitement de ces solutions en conditions hydrothermales à $T = 237^\circ\text{C}$ (13) a conduit à la formation de mélanges (PuO_2 avec SiO_2 ou un silicate amorphe adsorbé en surface) similaires à ceux précédemment décrits pour les autres protocoles de synthèse en milieu carbonate (**Figure V-23** et **Figure V-24**).

Néanmoins, dans le cas de synthèses réalisées à 150°C en milieu saturé en ions carbonate (12 et 14), la formation de carbonates de plutonium a également été mise en évidence. Ainsi, la formation de carbonate de Pu(V) et de sodium, $\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (12) a été démontrée par spectroscopie Raman [45] et par DRX par analogie avec $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [46]. La formation d'un carbonate de Pu(IV) (14) a aussi été établie à partir des caractérisations menées par spectroscopies infrarouge et Raman (présence d'espèces carbonate) et par spectroscopie UV-visible (solution de Pu(IV) en milieu carbonate obtenue suite à la dissolution du solide dans l'eau). En outre, les données obtenues par DRX n'ont pas permis de rapprocher la phase obtenue au seul carbonate d'An(IV) reporté à notre connaissance, à savoir $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [47].

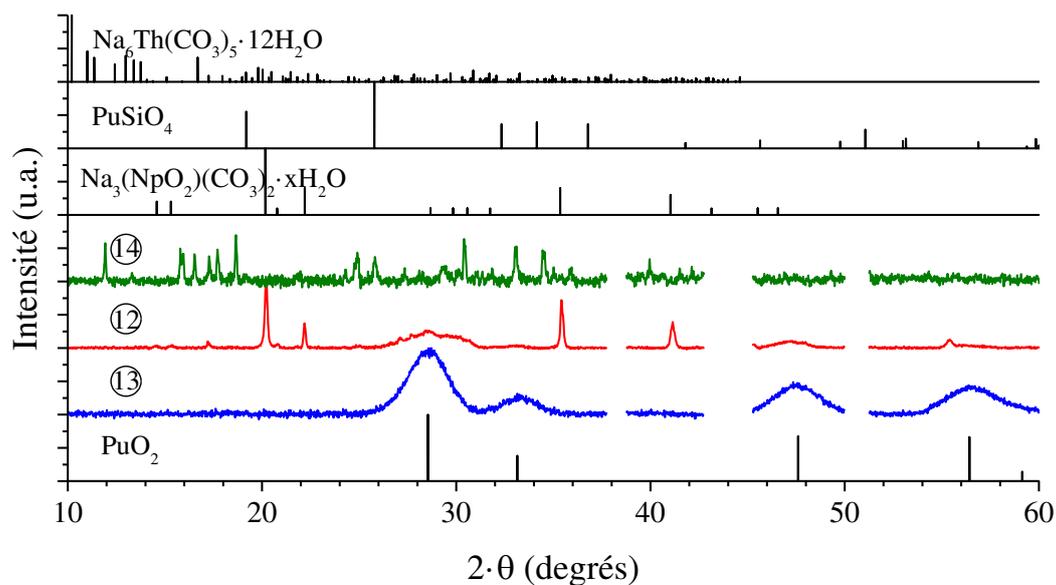


Figure V-23 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales :

- ⑬ à 237°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuO_2) ;
- ⑫ à 150°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ;
- ⑭ à 150°C en milieu saturé en ions carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 3,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ajoutés après une incursion en milieu basique à $\text{pH} = 11,0$.

Les raies DRX associées à PuO_2 , à PuSiO_4 , à $\text{Na}_3(\text{NpO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et à $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement extraites de [40], [4, 5], [46] et [47].

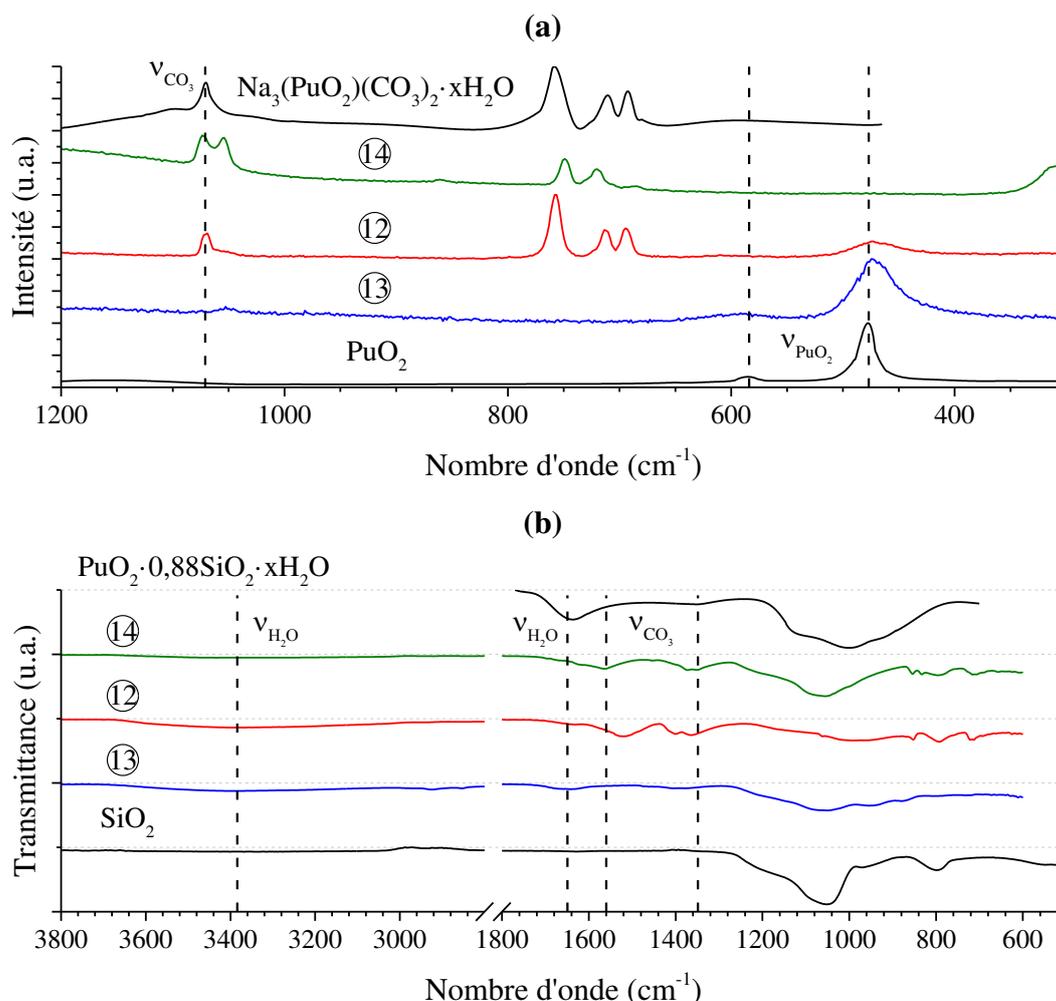


Figure V-24 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour des échantillons préparés en conditions hydrothermales :

- ⑬ à 237°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuO₂) ;
- ⑫ à 150°C à partir d'une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Na₃(PuO₂)(CO₃)₂·xH₂O) ;
- ⑭ à 150°C en milieu saturé en ions carbonate, $C_{\text{NaHCO}_3} = 3,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ajoutés après une incursion en milieu basique à pH = 11,0.

Comparaison aux spectres Raman de PuO₂ et de Na₃(PuO₂)(CO₃)₂·xH₂O respectivement extraits de [42] et [45].

V.3.2. Synthèses à partir de Pu(IV) en présence d'ions fluorure

La synthèse de PuSiO₄ en conditions hydrothermales a été entreprise en milieu acide en présence d'ions fluorure au sein du milieu réactionnel en s'inspirant des résultats reportés par Frondel et Colette lors de la synthèse de ThSiO₄ [48] et par Valero lors de la synthèse de ZrSiO₄ [49]. L'objectif de cette méthode consiste à se placer dans des conditions favorisant la solubilisation du plutonium et du silicium par complexation par les ions fluorure.

Ainsi des conditions comparables à celles mises en œuvre lors de la synthèse de ZrSiO₄ (cf. **I.6.1.1**) ont été appliquées. Une solution de Pu(IV), de Na₂SiO₃ (0,21 mol·L⁻¹) et d'ions fluorure (introduit par ajout de HF), a été préparée en milieu nitrique. Un ajustement du pH par ajout de soude concentrée (8 mol·L⁻¹) a ensuite été réalisé. La solution a ensuite été traitée en conditions hydrothermales à 150°C durant 7 jours. Les synthèses hydrothermales ont été réalisées pour deux concentrations différentes en ions fluorure ($C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit un rapport molaire de F/Pu $\approx 0,5$ et $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit un rapport molaire de F/Pu ≈ 2). En effet, d'après la littérature, des concentrations en ions fluorure plus faibles se sont révélées insuffisantes pour préparer ZrSiO₄ tandis que des synthèses réalisées avec un rapport molaire F/Pu supérieur à 4 conduisent à la stabilisation d'espèces fluorées [49]. Toutes les synthèses ont été réalisées en se plaçant à deux acidités différentes : $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pH = 3.

Les essais réalisés à faible concentration en ions fluorure ($C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ont conduit à la formation de PuO₂, tandis que ceux réalisés à concentration supérieure ($C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) se sont traduites par la formation de PuF₄ en milieu acide et de Na₇Pu₆F₃₁ (en mélange avec PuO₂) en milieu alcalin. Dans aucune des conditions retenues, la phase PuSiO₄ n'a été obtenue (**Figure V-25**). Les oxydes de PuO₂ se présentent sous forme de poudres de couleur verte (dont la teinte dépend de l'état de cristallinité de l'oxyde). Les échantillons de PuF₄ (⑰) et Na₇Pu₆F₃₁ + PuO₂ (⑱) se présentent respectivement sous la forme de poudres de couleur rose et verte (**Figure V-26**).

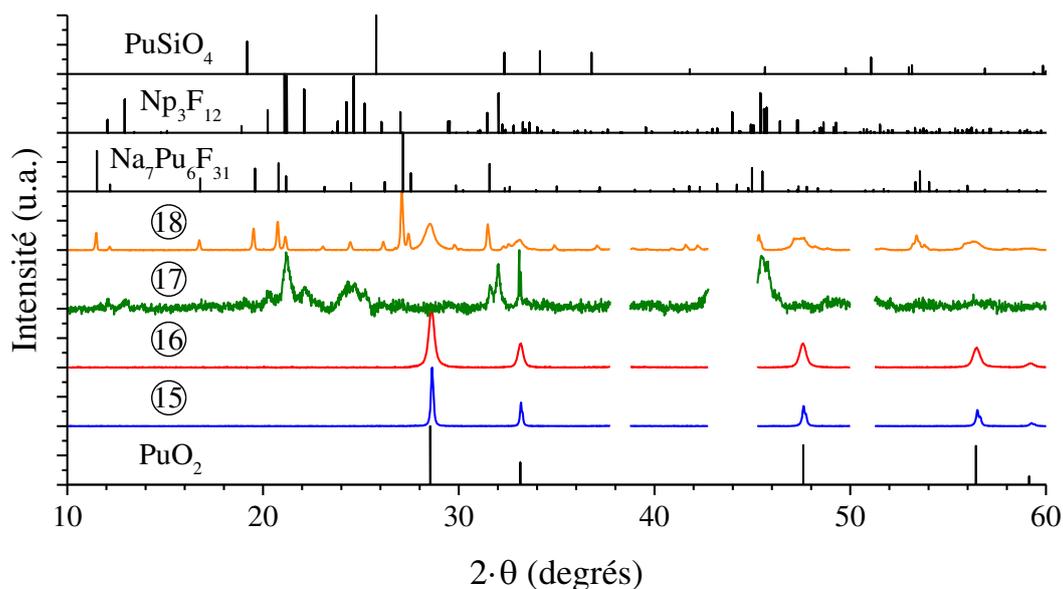


Figure V-25 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales :

⑮ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

⑯ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 3,0$;

⑰ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

⑱ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 2,7$.

Les raies DRX caractéristiques de PuO₂, de PuSiO₄, de PuF₄ et de Na₇Pu₆F₃₁ sont respectivement extraites de [40], [4, 5], [50] et [51].

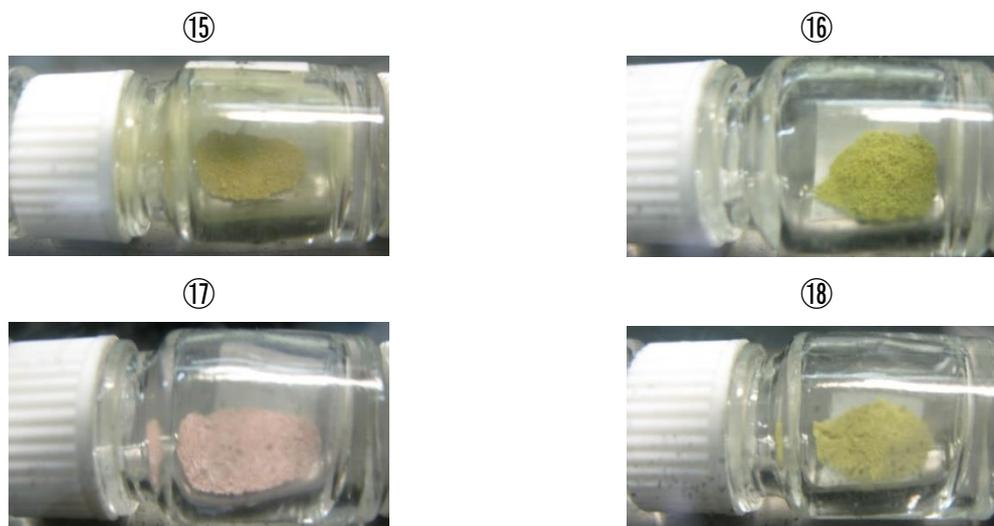


Figure V-26 Echantillons obtenus à l'issue d'un traitement hydrothermal :

⑮ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuO₂·SiO₂) ;

⑯ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 3,0$ (PuO₂·SiO₂) ;

⑰ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{HNO}_3} = 2,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PuF₄ + SiO₂) ;

⑱ $T = 150^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HF}} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{ini}} = 2,7$ (Na₇Pu₆F₃₁ + PuO₂ + SiO₂).

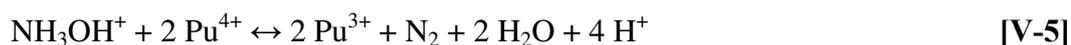
V.4. Synthèses de PuSiO₄ à partir de précurseurs en Pu(III)

V.4.1. Synthèses à partir de précurseurs Pu(III) en phase aqueuse

La synthèse de PuSiO₄ a été réalisée en s'inspirant des résultats obtenus pour préparer CeSiO₄ à partir de précurseurs en Ce(III). Néanmoins, cette transposition directe du protocole est apparue difficile à mettre en œuvre en raison de l'instabilité de Pu(III) en milieu nitrique, liée à son oxydation par l'acide nitreux (en l'absence d'agents anti-nitreux au sein du milieu réactionnel). Pour cette raison, les synthèses ont été entreprises en milieu chlorhydrique. Par ailleurs, sur la base des résultats obtenus pour le cérium, les concentrations nécessaires pour préparer PuSiO₄ se sont avérées être trop élevées pour envisager la préparation d'une solution de Pu(III) par réduction électrochimique. Ainsi, une réduction par ajout d'hydroxylamine a été privilégiée (cf. **Annexe D.1**). Les synthèses n'ayant pas pu être mises en œuvre sous atmosphère inerte (afin de limiter la ré-oxydation), tous les essais ont été menés sous air.

Les expériences ont été effectuées à partir d'une solution de Pu(III) de concentration 0,21 mol·L⁻¹ en milieu chlorhydrique en présence d'hydroxylamine (1,0 mol·L⁻¹). Une quantité stœchiométrique de Na₂SiO₃ a été ajoutée puis le pH du milieu a été ajusté par ajout de soude concentrée (8 mol·L⁻¹) jusqu'à pH = 4,4 et pH = 8,0. Ces solutions ont été traitées en conditions hydrothermales à 150°C durant 20 jours.

A l'issue de ce traitement, seule la formation de PuO₂ a été mise en évidence (**Figure V-27**). La formation de cet oxyde relativement bien cristallisé peut s'expliquer par une forte acidification du milieu de synthèse (conduisant à des acidités supérieures à 1 mol·L⁻¹). Cette acidification s'explique par l'oxydation de l'hydroxylamine présente en excès au sein du milieu réactionnel par le Pu(IV) (issu de la ré-oxydation de Pu(III) par un mécanisme radiolytique ou par les espèces du milieu réactionnel en conditions hydrothermales) (**Réaction V-5** et **Réaction V-6**).



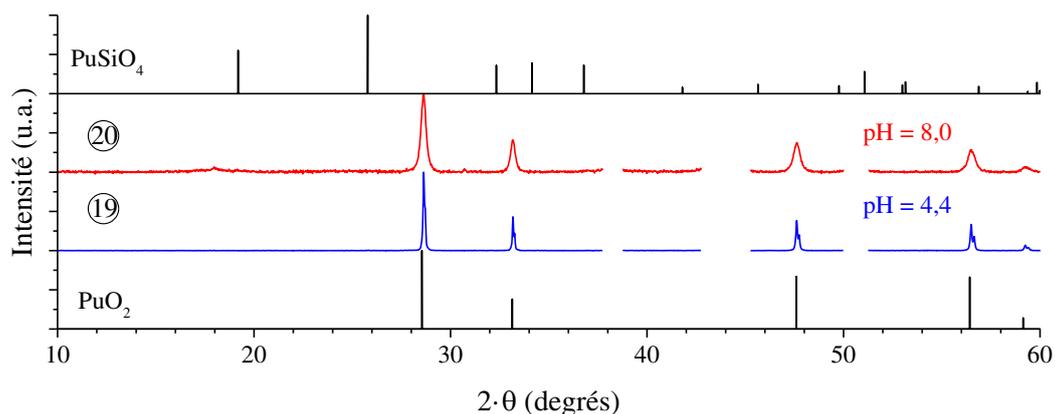


Figure V-27 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons préparés en conditions hydrothermales à $T = 150^{\circ}\text{C}$, en considérant des concentrations initiales en NH_2OH de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que des valeurs initiales de pH de 4,4 (19) et 8,0 (20). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

L'affinement des diffractogrammes RX par la méthode de Rietveld a permis de déterminer les paramètres de maille des oxydes obtenus dans plusieurs conditions de synthèse. Ils sont égaux à $a = 5,3997(1) \text{ \AA}$, $V = 157,446(3) \text{ \AA}^3$ (19) et à $a = 5,4000(2) \text{ \AA}$, $V = 157,46(1) \text{ \AA}^3$ (20). La comparaison de ces valeurs avec celles reportées dans la littérature pour PuO_2 ($a = 5,396 \text{ \AA}$; $V = 157,11 \text{ \AA}^3$) [40] suggère que les oxydes de plutonium préparés dans de telles conditions de synthèse sont légèrement surstœchiométriques en oxygène (PuO_{2+x}).

Les caractérisations réalisées par spectroscopie infrarouge montrent que l'oxyde de plutonium et la silice précipitent de façon disjointe dans ce système (Figure V-28), ce qui n'est pas surprenant compte tenu des valeurs finales de pH.

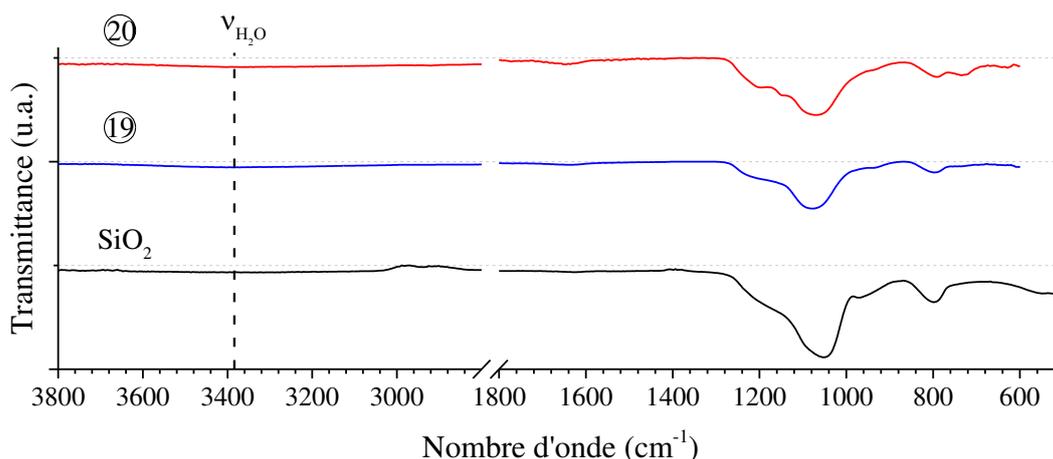


Figure V-28 Spectres infrarouge enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales à $T = 150^{\circ}\text{C}$ en considérant des concentrations initiales en NH_2OH de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que des valeurs initiales de pH de 4,4 ⑑ et 8,0 ⑳.

Les synthèses réalisées en présence d'hydroxylamine ne permettant pas de contrôler le pH du milieu réactionnel et les expériences de synthèse en absence de réducteur n'ayant pas pu être mises en œuvre, la transposition du second protocole de synthèse développé pour le cérium (utilisation de précurseurs solides de silicate de Ce(III)) a été privilégiée.

V.4.2. Synthèses de silicates de plutonium (III)

La synthèse de silicates de plutonium (III) a été entreprise sur la base des résultats reportés dans la littérature pour préparer $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [18-20] (cf. V.1.2.1) et sur ceux obtenus pour le cérium (cf. IV.4.1). Toutefois, les protocoles recensés pour le cérium préconisent l'utilisation d'un broyage mécanique des mélanges de PuO_2 et de SiO_2 préalablement à un traitement thermique en conditions réductrices. Les procédés de broyage mécanique entraînant des pertes de matière importantes, cette solution n'a pas été mise en œuvre pour le plutonium. La préparation de particules nanométriques réactives a été préférée.

Les échantillons ont été préparés par précipitation ammoniacale (cf. Annexe H) de particules nanométriques de PuO_2 lesquelles ont ensuite été lavées avec de l'eau puis cobroyées avec de la silice nanométrique dans de l'éthanol, avant d'être séchées sous air à température ambiante. Les échantillons ont ensuite été pastillés par pressage uniaxial puis traités durant 9 h à 1350°C sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} - 4\% \text{ H}_2$) sur une plaque de platine iridié (Pt – 20% Ir) déposée dans un creuset en alumine (Tableau V-5). En effet, des essais préalables ont montré la formation de verre aluminosilicate de Pu(III) en l'absence de la plaque de platine iridié.

Tableau V-5 Conditions de synthèse de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et de Pu₂Si₂O₇.

Silicate	Rapport molaire Pu:Si	Traitement thermique	Atmosphère de traitement
Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O	8:6	9h –1350°C	Ar – 4% H ₂
Pu ₂ Si ₂ O ₇	1:1	9h –1350°C	Ar – 4% H ₂

Afin de limiter la présence potentielle de PuO₂ au sein du silicate de plutonium (III) obtenu après traitement à haute température, la formulation choisie pour la préparation de « Pu_{4,67}(SiO₄)₃O » a été prise comme équivalente à Pu₈(SiO₄)₆ (forme limite la plus riche en silicium décrite pour cette phase) sur la base des résultats reportés par De Alleluia et Keller [18, 19].

La caractérisation des solides préparés par DRX a révélé l'absence de traces significatives de PuO₂ cristallisé. Néanmoins, comme dans le cas des synthèses reportées avec le cérium, la formation de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O en tant que phase secondaire a été observée lors de la formation de Pu₂Si₂O₇ (**Figure V-29**). Dans le cas de Pu₈(SiO₄)₆, un mélange de phases constitué de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et de Pu₂Si₂O₇ (phase secondaire) a été observé (**Figure V-29**). En outre, l'affinement des diffractogrammes RX a conduit à des résultats en bon accord avec ceux reportés dans la littérature pour Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (**Tableau V-6**).

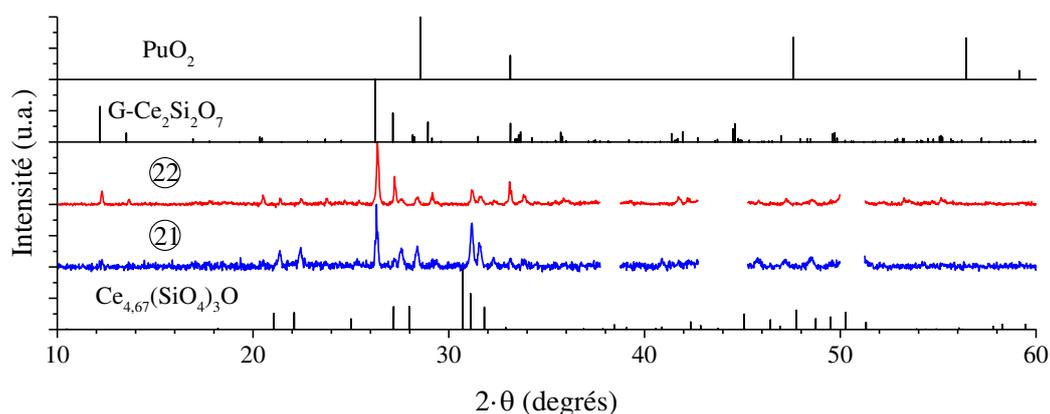


Figure V-29 Diffractogrammes RX enregistrés pour les silicates de plutonium (III) synthétisés par traitement thermique à 1350°C sous Ar – 4% H₂ à partir de mélanges de PuO₂ et de SiO₂, Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) et Pu₂Si₂O₇ (22). Les raies DRX caractéristiques de Ce_{4,67}(SiO₄)₃O, de G-Ce₂Si₂O₇ et de PuO₂ sont respectivement extraites de [52], [52] et [40].

Tableau V-6 Paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld pour Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et Pu₂Si₂O₇ et comparaison aux valeurs reportées dans la littérature.

Silicate	Groupe d'espace	Paramètres de maille				
		a	b	c	β	V
Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O	P6 ₃ /m	9,572(1) Å		7,005(2) Å		555,8(1) Å ³
[18, 19]		9,589 Å		7,019 Å		
[20]		9,599 Å		7,020 Å		
Pu ₂ Si ₂ O ₇	P2 ₁ /n	8,646(1) Å	12,913(2) Å	5,390(1) Å	90,14(1)°	601,8(1) Å ³
[20]		8,664 Å	12,96 Å	5,397 Å		

Comme décrit pour Pu_{4,67}(SiO₄)₃O dans la littérature [18, 19], les mélanges constitués de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et de Pu₂Si₂O₇ se présentent sous forme de poudres bleues, couleur caractéristique des composés en Pu(III) (**Figure V-30**).

**Figure V-30** Echantillons de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (21) et de Pu₂Si₂O₇ (22) préparés par traitement à 1350°C sous atmosphère réductrice.

La formation de Pu₂Si₂O₇ à des températures sensiblement inférieures à celles reportées dans la littérature (1500°C à 1700°C) [18-20] peut s'expliquer par l'utilisation de mélanges constitués de poudres nanométriques de PuO₂ et de SiO₂, présentant donc une réactivité plus importante lors de réactions par voie sèche. La caractérisation de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et de Pu₂Si₂O₇ par spectroscopies infrarouge et Raman a permis de mettre en évidence les similitudes existant entre les silicates de plutonium (III) et de cérium (III) (**Figure V-31**). Ils suggèrent également l'absence de SiO₂ résiduel ou d'une phase amorphe non identifiée, au sein des silicates de plutonium (III) formés à haute température. Comme cela a déjà été mis en évidence par DRX, les spectres Raman et infrarouge permettent de constater la présence de Pu₂Si₂O₇ au sein des échantillons pour les deux compositions mises en œuvre.

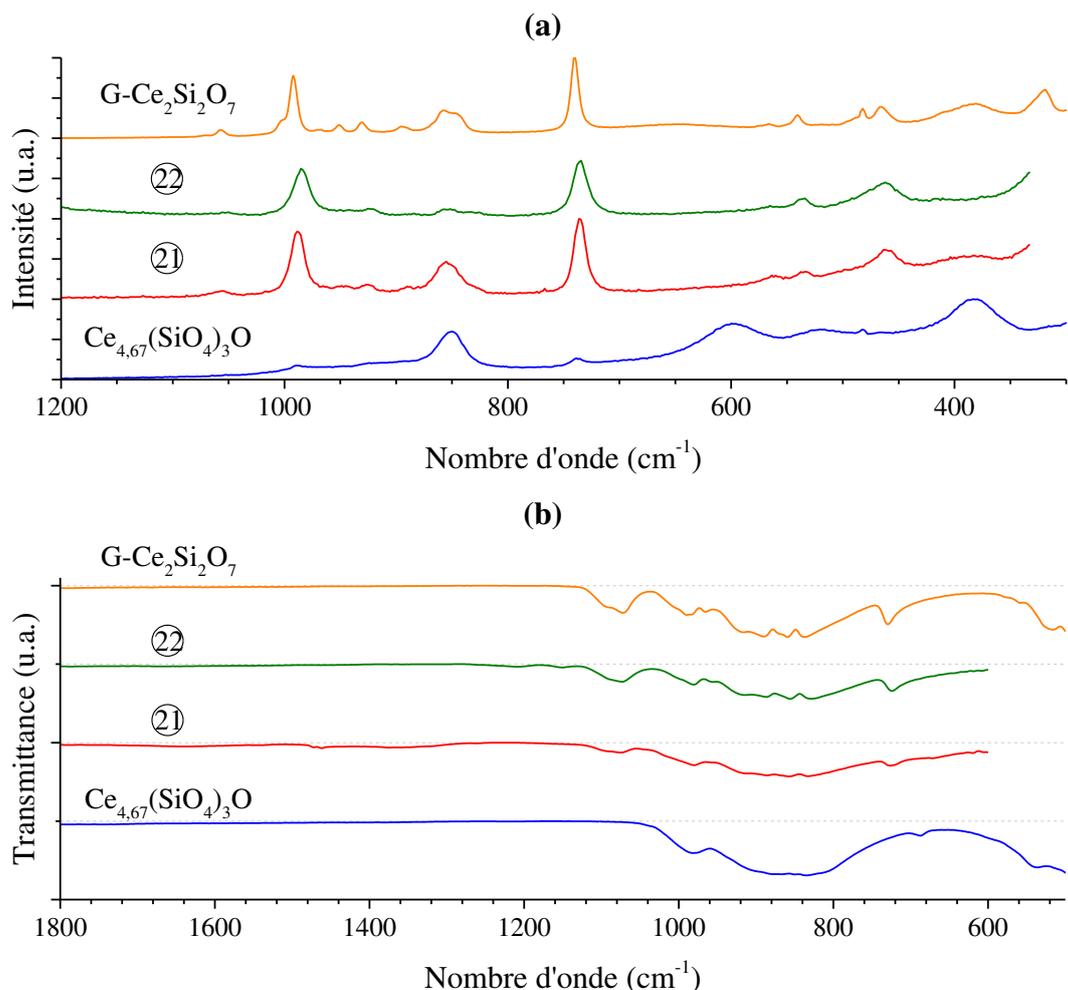


Figure V-31 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés dans le cas des silicates de plutonium (III) préparés par traitement thermique à 1350°C sous Ar – 4% H₂ à partir de mélanges constitués de PuO₂ et de SiO₂ : Pu_{4,67}(SiO₄)₃O ②① et Pu₂Si₂O₇ ②②. Comparaison aux spectres enregistrés pour Ce_{4,67}(SiO₄)₃O et G-Ce₂Si₂O₇ (cf. IV.4.1).

Comme précédemment décrit pour la synthèse des silicates de cérium (III) (cf. IV.4.1.2), l'utilisation de mélanges de PuO₂ et de SiO₂ obtenus par coprécipitation permet d'abaisser fortement la température de formation des silicates de plutonium (III). En effet la formation de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O été observée par traitement d'un tel mélange 4 heures à 800°C sous atmosphère réductrice (Ar – 4% H₂) (les mélanges issus d'un cobroyage ne montrant pas de réactivité comparable dans ces conditions).

V.4.3. Préparation de PuSiO₄ à partir de phases silicatées de Pu(III)

V.4.3.1. Protocole de synthèse

La préparation de PuSiO₄ par traitement hydrothermal de silicates plutonium (III) solides a été réalisée par analogie avec les expériences menées dans le cas du cérium. Les synthèses ont été réalisées sous air en plaçant Pu₂Si₂O₇ ou Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (en contact avec Na₂SiO₃ pour obtenir des proportions stœchiométriques entre le plutonium et les ions silicate) au sein d'une solution d'acide nitrique ou chlorhydrique (1,0 mol·L⁻¹) dont le pH a, par la suite, été ajusté par ajout de soude concentrée (8 mol·L⁻¹). Aucune dissolution apparente des phases silicatées de plutonium (III) n'a été observée lors de l'ajout des solutions acides. Les concentrations en plutonium et en silicium employées au sein des mélanges étaient comprises entre 0,04 et 0,42 mol·L⁻¹ (sur la base de la dissolution totale des phases solides). Les solutions ainsi obtenues ont ensuite été traitées en conditions hydrothermales à 150°C durant 7 à 20 jours.

V.4.3.2. Synthèses réalisées en milieu nitrique

Un balayage de pH a été réalisé en milieu nitrique entre pH_{initial} = 1 et pH_{initial} = 8 en considérant des concentrations en plutonium et en silicium de 0,07 mol·L⁻¹. À l'issue des traitements hydrothermaux menés à 150°C pendant 7 jours à partir de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O (**Figure V-32**) et de Pu₂Si₂O₇ (**Figure V-33**), de nettes différences ont été observées entre les expériences menées en milieu acide et celles développées en milieu plus alcalin. En effet, la formation de PuO₂ est avérée pour les traitements réalisés à pH ≤ 2 (en mélange avec SiO₂ d'après les résultats de spectroscopie infrarouge) tandis que les précurseurs silicatés de Pu(III) ne paraissent pas altérés à l'issue des traitements menés en milieu alcalin.

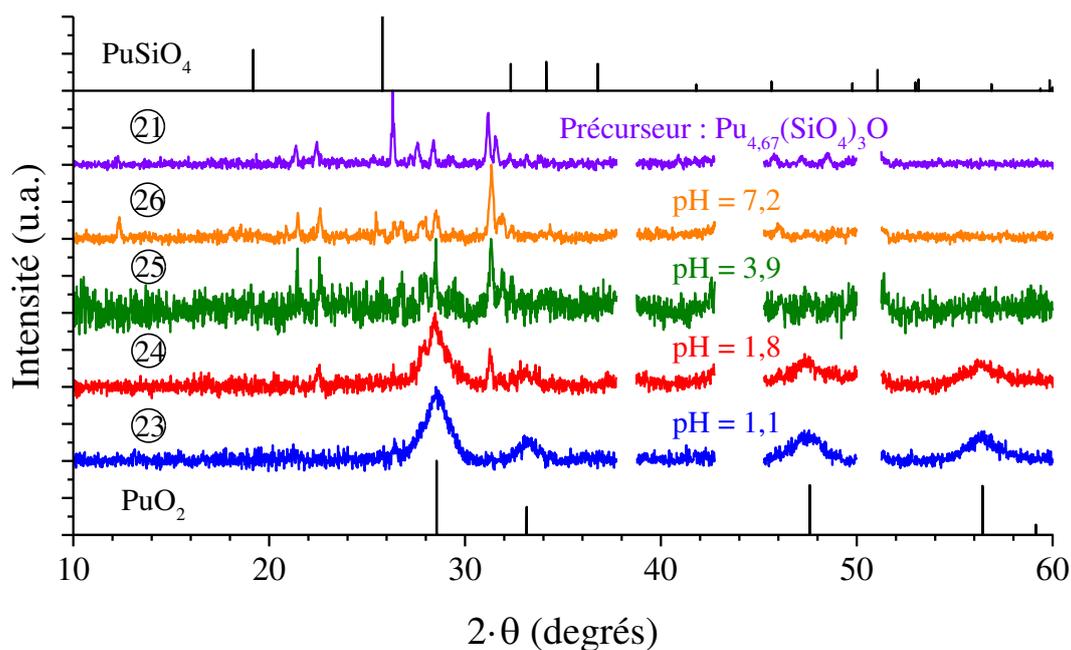


Figure V-32 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) à partir de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (21) pour plusieurs valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,1$ (23), 1,8 (24), 3,9 (25) et 7,2 (26). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

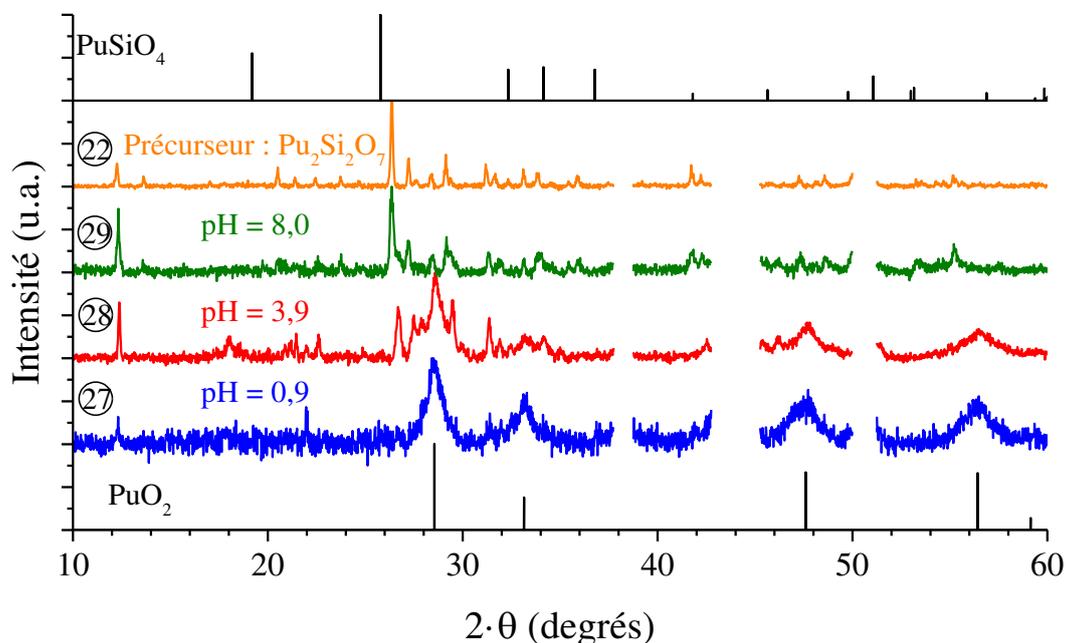


Figure V-33 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ jours) à partir de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (22) pour plusieurs valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 0,9$ (27), 3,9 (28) et 8,0 (29). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

Néanmoins, le maintien en milieu alcalin du plutonium sous la forme initialement introduite est à relativiser sur la base des observations macroscopiques réalisées sur ces composés. En effet, les silicates de plutonium (III) initialement bleus ont pris une teinte légèrement brune ou verte à l'issue du traitement en conditions hydrothermales (**Figure V-34**). Une telle évolution de couleur pourrait s'expliquer par une oxydation du plutonium à la surface de Pu_{4,67}(SiO₄)₃O ou de Pu₂Si₂O₇ conduisant à la formation d'oxyde de plutonium (IV) ou de silicate de plutonium (IV) amorphe. Cependant, les observations réalisées par spectroscopie infrarouge ou Raman n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse.

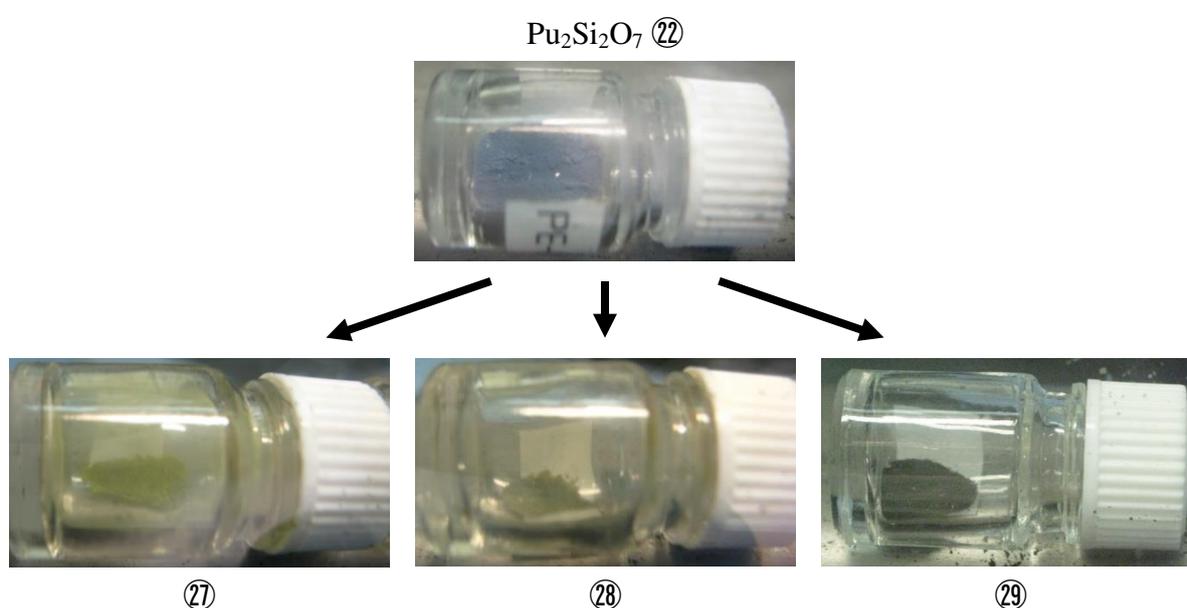


Figure V-34 Echantillon de Pu₂Si₂O₇ (22) préparé par traitement thermique à haute température sous atmosphère réductrice et échantillons obtenus à l'issue de son traitement en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 7 jours) pour différentes valeurs initiales de pH : pH_{initial} = 0,9 (27), 3,9 (28) et 8,0 (29).

Il est important de signaler que la prolongation des traitements hydrothermaux jusqu'à 20 jours, en milieu faiblement acide (pH = 4) a conduit à des résultats comparables à ceux obtenus après 7 jours de traitement. Par ailleurs, la mise en place de traitements de 21 jours à plus basse température (60°C) et à pH = 2 n'a pas non plus conduit à la formation de PuSiO₄, les deux précurseurs solides Pu_{4,67}(SiO₄)₃O ou Pu₂Si₂O₇ (**Figure V-35**) ayant été conservés malgré une probable oxydation en surface se traduisant par un changement de couleur (**Figure V-36**).

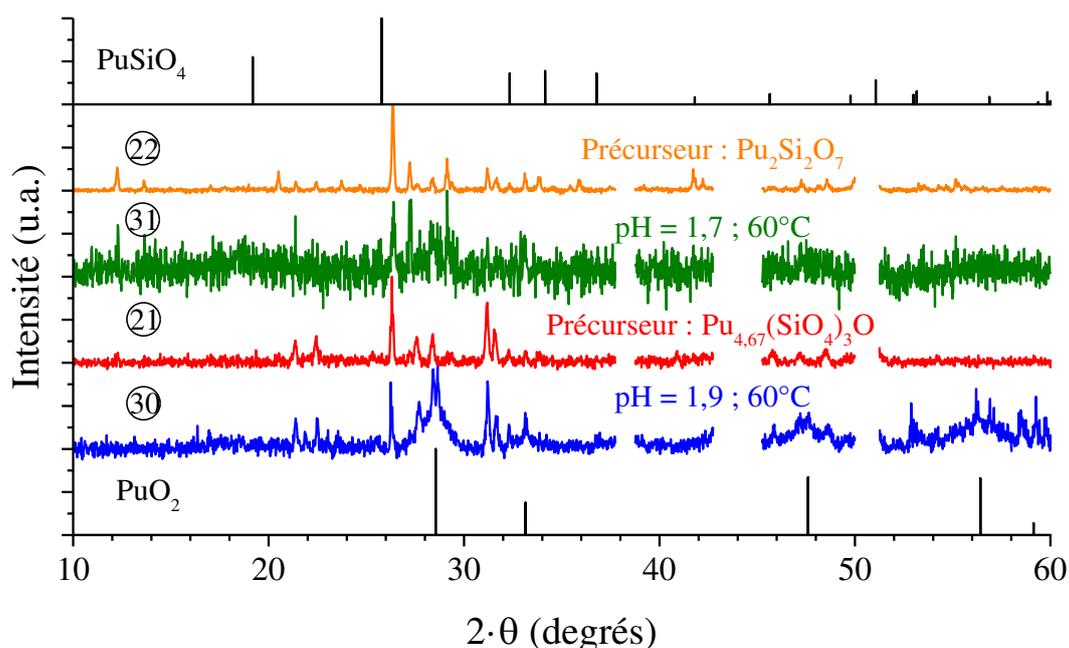


Figure V-35 Diffractogrammes RX enregistrés pour les échantillons soumis à des tests de dissolution à 60°C : à $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,9$ dans le cas de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (30) et à $\text{pH}_{\text{initial}} = 1,7$ dans le cas de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (31). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

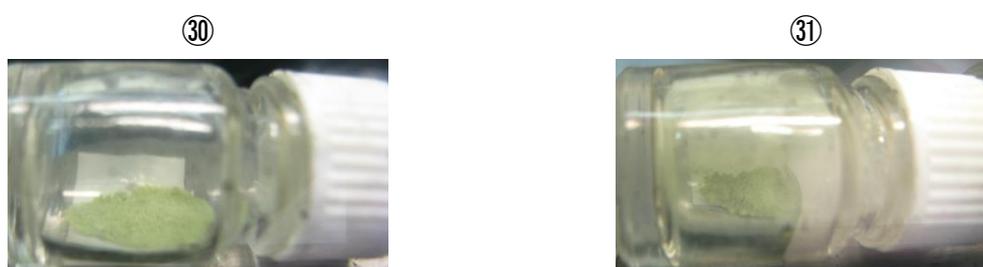


Figure V-36 Echantillons obtenus par dissolution à 60°C de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (30) et de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (31).

V.4.3.3. Synthèses en milieu chlorhydrique

De manière analogue aux essais réalisés avec le cérium, des expériences ont été réalisées en milieu chlorhydrique afin de limiter l'oxydation du plutonium (cf. IV.4.2.3) en considérant une concentration en plutonium et en silicium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les conditions du traitement hydrothermal ont été fixées à 150°C et à 20 jours. Contrairement aux résultats obtenus en milieu nitrique, les tests menés à partir de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en milieu chlorhydrique ont permis de mettre en évidence la formation de PuSiO_4 (Figure V-37 et Figure V-38) en mélange avec PuO_2 .

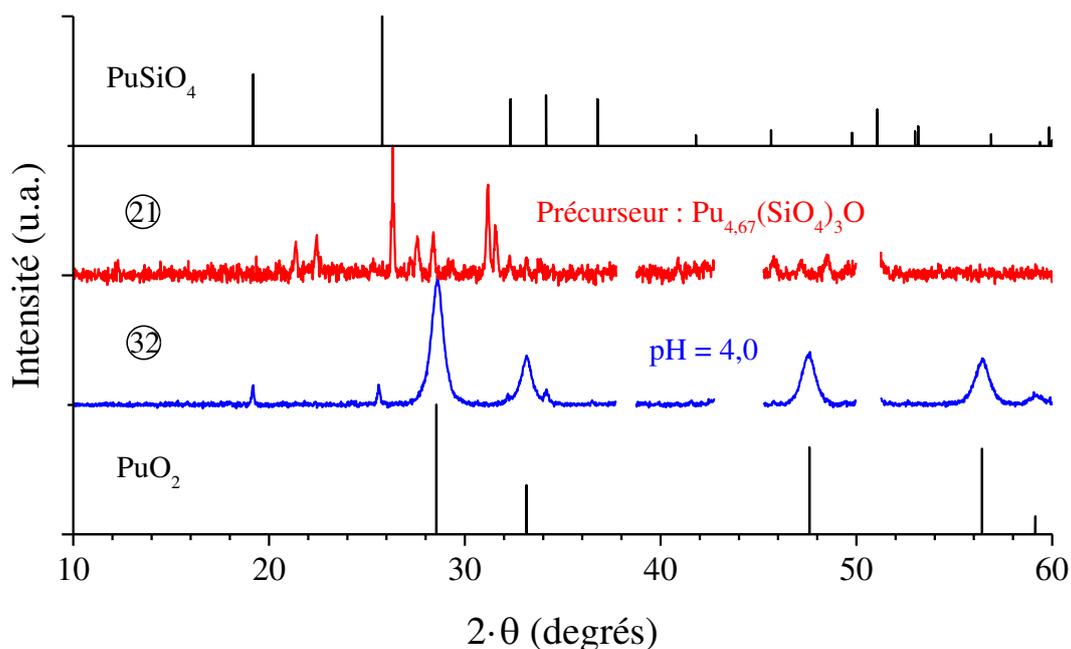


Figure V-37 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (21) pour $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,0$ (32). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

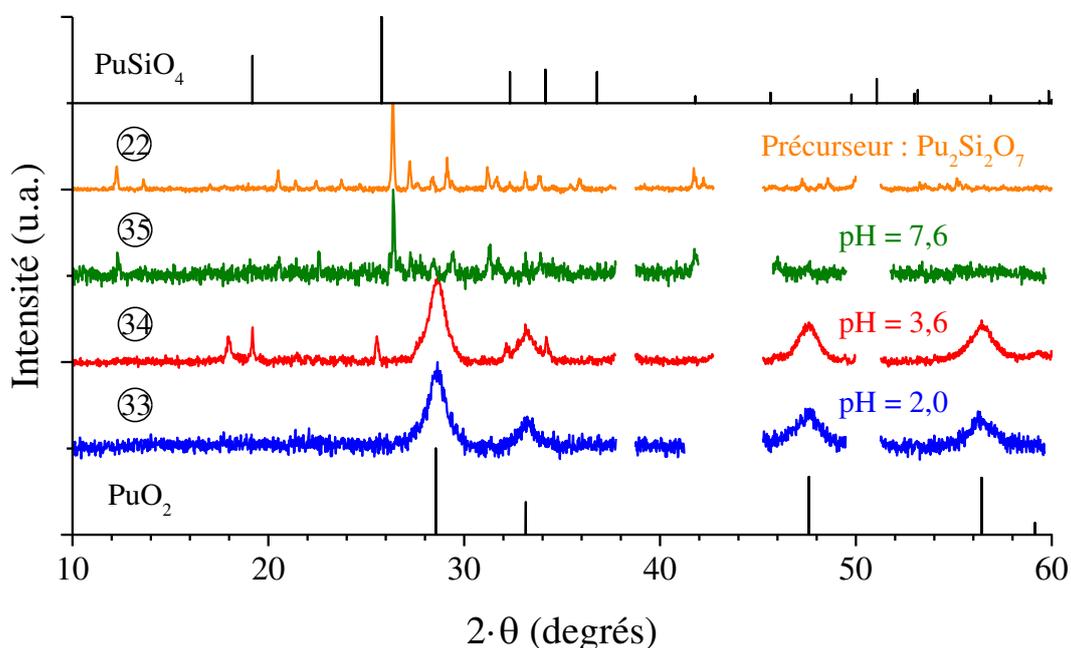


Figure V-38 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (22) pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 2,0$ (33), 3,6 (34) et 7,6 (35). Les raies DRX caractéristiques de PuO_2 et de PuSiO_4 sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

La réalisation d'un balayage en pH lors de traitements hydrothermaux réalisés à partir de Pu₂Si₂O₇ a démontré la formation de PuSiO₄ pour des pH initiaux compris entre 3 et 4 (**Figure V-38**). Par ailleurs, afin d'étudier l'impact de la concentration des réactifs sur la formation de PuSiO₄, une expérience a été réalisée par traitement hydrothermal (T = 150°C, t = 14 jours) de Pu₂Si₂O₇ en considérant des concentrations en plutonium et en silicium de 0,21 mol·L⁻¹ et une valeur initiale de pH égale à 3,4. De telles conditions ont conduit à la formation d'un mélange constitué de PuSiO₄, de PuO₂ et de Pu₂Si₂O₇ résiduel (**Figure V-39**). Les résultats obtenus au cours de cette expérience semblent souligner l'existence d'une cinétique défavorable liée à la dissolution lente de Pu₂Si₂O₇ et d'un effet favorable de la concentration en réactifs sur la formation de PuSiO₄.

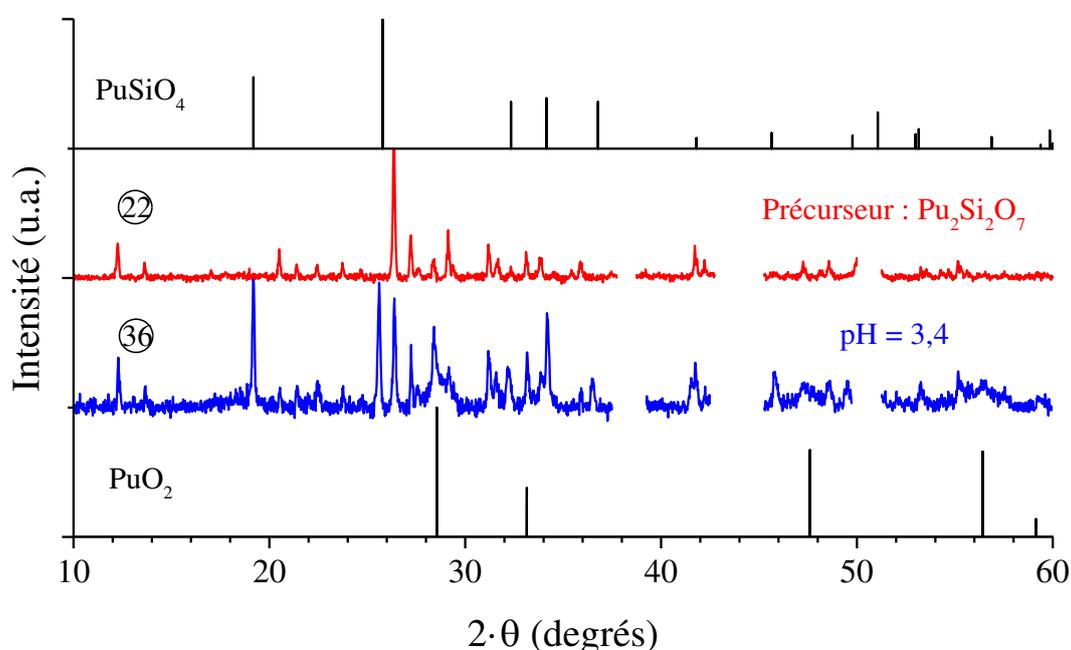


Figure V-39 Diffractogrammes RX enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 14 jours) à partir de Pu₂Si₂O₇ (22) en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,4 (36). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂ et de PuSiO₄ sont respectivement extraites de [40] et [4, 5].

L'affinement des paramètres de maille de PuSiO₄ préparé dans ces conditions (**Figure V-40**) conduit à : $a = 6,9676(9) \text{ \AA}$, $c = 6,2007(9) \text{ \AA}$ et $V = 301,05(7) \text{ \AA}^3$. Il est important de souligner que ces valeurs sont significativement différentes de celles reportées par Keller [4, 5] pour PuSiO₄, $a = 6,906(6) \text{ \AA}$, $c = 6,221(6) \text{ \AA}$ et $V = 296,6(5) \text{ \AA}^3$. Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence entre les méthodes de synthèse utilisées pour préparer la

phase PuSiO₄, et notamment en raison de l'insertion potentielle d'ions hydroxyde dans la structure de PuSiO₄ à basse température (conduisant à une augmentation du paramètre de maille *a* et une diminution du paramètre *c*) ou en raison d'une mauvaise estimation initiale des paramètres de maille de PuSiO₄.

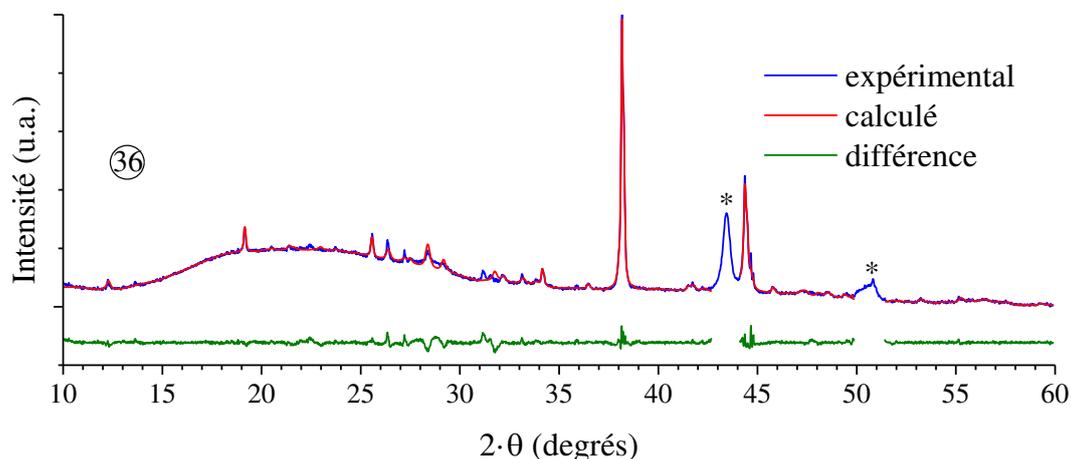


Figure V-40 Résultats d'affinement Rietveld obtenus pour un échantillon préparé en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 14$ jours), en milieu chlorhydrique, à partir de Pu₂Si₂O₇ (22) et en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,4 (36). Les raies DRX associées au support métallique sont identifiées par un astérisque.

L'analyse par spectroscopie Raman a également confirmé la présence d'une phase silicatée de plutonium, notamment à travers l'observation des bandes associées aux différents modes de vibrations du groupement SiO₄ : déformations symétrique et asymétrique (910 cm^{-1} et 929 cm^{-1}) et élongation symétrique (432 cm^{-1}). La vibration associée au mode d'élongation asymétrique n'a pas été observée en raison de sa faible intensité (Figure V-41). Les résultats obtenus apparaissent donc cohérents avec ceux acquis pour les silicates analogues (Tableau V-7). Les mesures par spectroscopie Raman ayant été réalisées avec un microfaisceau, le positionnement du faisceau sous microscopie optique a révélé l'existence d'hétérogénéités au sein des échantillons. Ces hétérogénéités se manifestent par l'existence de zones où seule la phase PuO₂ est observée et de zones où la présence de PuSiO₄ est détectée en mélange avec PuO₂ et des traces résiduelles de précurseur (Figure V-42). Ces observations pourraient suggérer que la formation de PuSiO₄ interviendrait par nucléation sur les phases silicates déjà présentes au sein du milieu réactionnel.

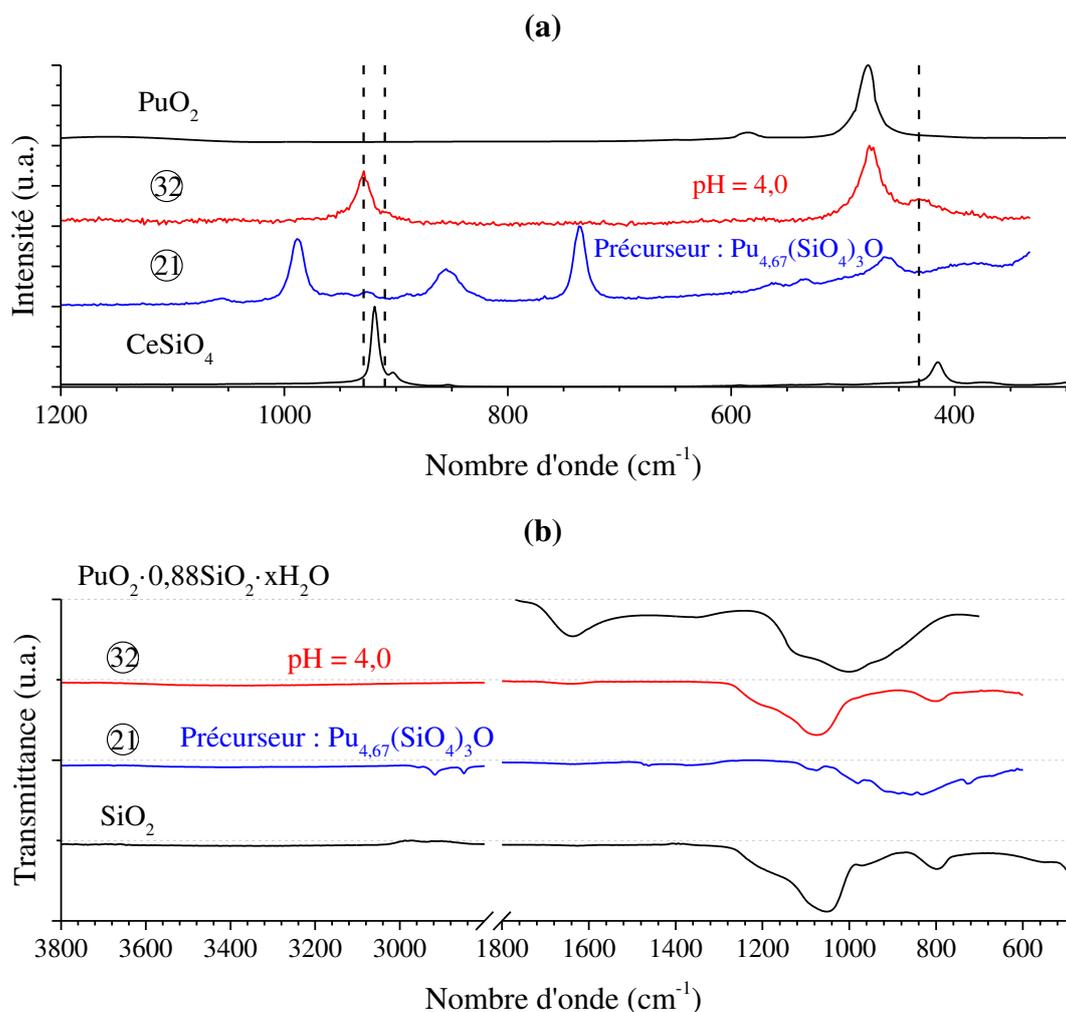


Figure V-41 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (②) en considérant une valeur initiale de pH égale à 4,0 (③). Comparaison aux spectres enregistrés pour SiO_2 et CeSiO_4 (cf. **IV.3.8.1**). Spectre Raman de référence pour PuO_2 extrait de [42] et spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].

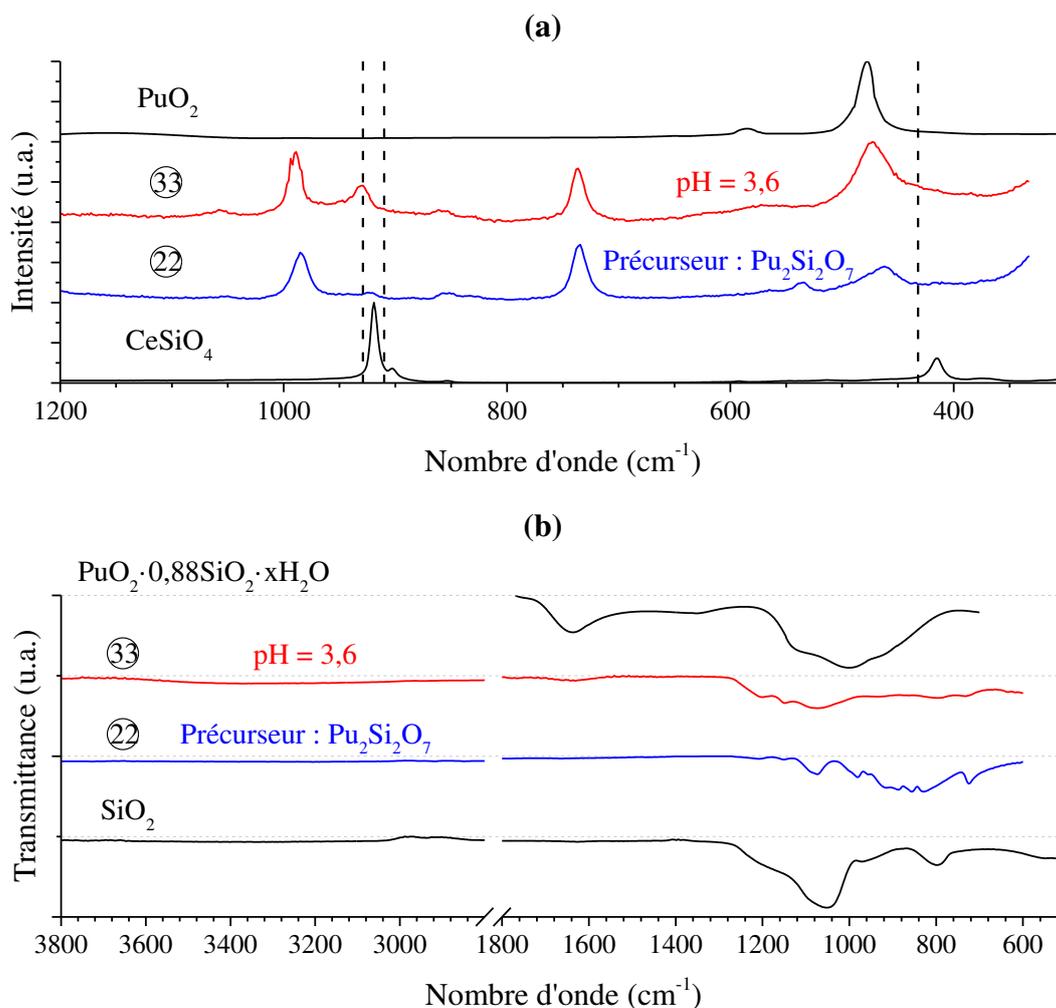


Figure V-42 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ jours) à partir de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (22) en considérant une valeur initiale de pH égale à 3,6 (33). Comparaison aux spectres de SiO_2 et de CeSiO_4 (cf. IV.3.8.1). Spectre Raman de PuO_2 extrait de [42] et spectre infrarouge de $\text{PuO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].

Tableau V-7 Attribution des bandes associées aux groupements silicate observées sur les spectres Raman et infrarouge pour la phase PuSiO₄. Comparaison aux analogues de la famille des zircons.

	Spectroscopie Raman				Spectroscopie infrarouge			
	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃	v ₂	v ₄	v ₁	v ₃
ZrSiO ₄ [53, 54]	439 cm ⁻¹	608 cm ⁻¹	974 cm ⁻¹	1008 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹	866 cm ⁻¹	1049 cm ⁻¹
HfSiO ₄ [55-57]	448 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹	984 cm ⁻¹	1018 cm ⁻¹	430 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹	890 cm ⁻¹	1020 cm ⁻¹
ThSiO ₄ [58]	438 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	887 cm ⁻¹	914 cm ⁻¹	445 cm ⁻¹	584 cm ⁻¹	823 cm ⁻¹	986 cm ⁻¹
USiO ₄ [58]	424 cm ⁻¹	591 cm ⁻¹	906 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	437 cm ⁻¹	578 cm ⁻¹	850 cm ⁻¹	970 cm ⁻¹
CeSiO ₄ (ce travail)	416 cm ⁻¹	592 cm ⁻¹	903 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	572 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	984 cm ⁻¹
PuSiO ₄ (ce travail)	432 cm ⁻¹	---	910 cm ⁻¹	929 cm ⁻¹	---	---	---	---

Le silicate de plutonium (IV) n'ayant pas été obtenu en tant que phase pure, la caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge n'a pas formellement permis de localiser précisément les bandes associées pour PuSiO₄. En effet, les bandes caractéristiques des modes de déformation de SiO₄ (*a priori* situées autour de 800 cm⁻¹ et de 980 cm⁻¹ respectivement pour la déformation symétrique et asymétrique) peuvent être perturbées par celles associées à SiO₂ ou aux silicates de plutonium (III) utilisés comme précurseurs. Les modes d'élongation de SiO₄ en spectroscopie infrarouge (*a priori* situées autour de 430 cm⁻¹ et 570 cm⁻¹) n'ont pas pu être observés sur l'équipement utilisé en raison d'une limitation physique liée à l'utilisation de fibres optiques pour déporter la mesure en boîte à gants (ne permet pas de réaliser de mesures à $\nu < 600$ cm⁻¹).

Les solides comportant du PuSiO₄ obtenus à l'issue de ces synthèses sont de couleur verte, ce qui paraît en accord avec la description qui en est faite par Keller [4, 5]. Cependant, cette couleur pourrait également être liée à la présence de PuO₂ dans les produits de synthèse (**Figure V-43**).



Figure V-43 Echantillon obtenu par traitement de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (21) en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 20$ jours) en considérant une valeur initiale de pH égale à 4,0 (32).

L'observation par MEB des silicates de plutonium (III) utilisés en tant que précurseurs et des mélanges obtenus à l'issue des traitements en conditions hydrothermales (**Figure V-44**) ont souligné un changement de morphologie similaire à celui mis en évidence dans le cas des synthèses réalisées avec le cérium (cf. **IV.4.2.2**). En effet on peut noter le passage d'une morphologie de grains frittés (observation de pores, de joints de grains très bien définis et de facies de rupture transgranulaire) caractéristique d'un échantillon porté à haute température ($\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) à une morphologie bipyramidale à base carrée caractéristique des silicates de la famille des zircons (PuSiO_4).

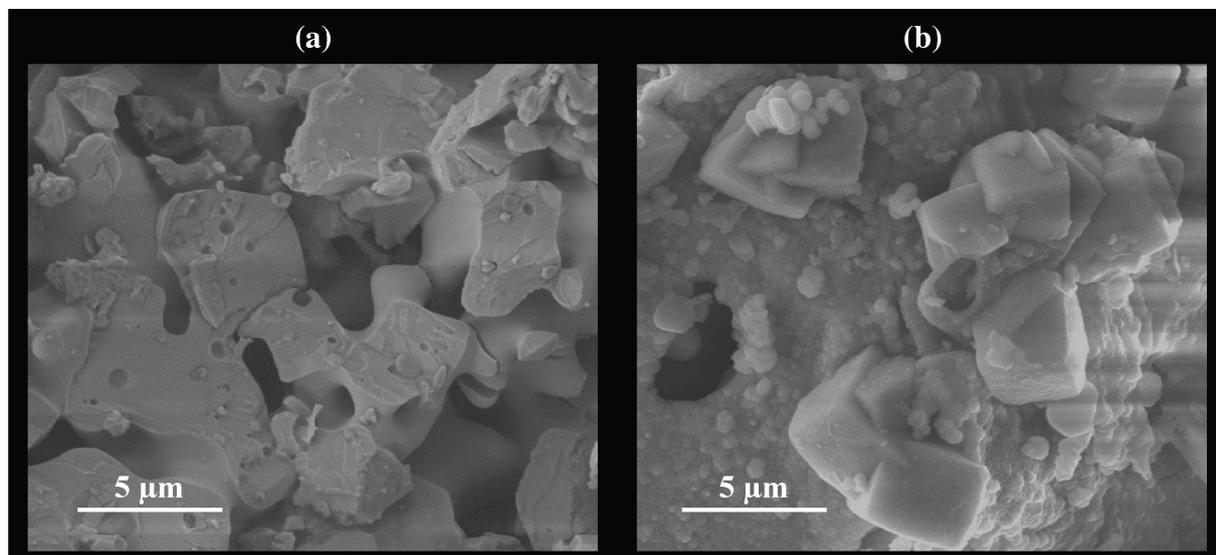


Figure V-44 Observations par MEB d'un échantillon de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ préparé par traitement à 1350°C pendant 9 heures sous atmosphère réductrice (22) (a) et d'un échantillon obtenu par traitement de $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 20$ jours) en milieu chlorhydrique et à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,4$ (36) (b).

Il est important de signaler que des expérimentations similaires de conversion de précurseurs silicates de plutonium (III) ont été réalisées dans l'eau distillée ou en milieu riche en ions carbonate ($C_{\text{NaHCO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 8$). Elles n'ont montré aucune progression de la réaction de conversion à l'issue d'un traitement à 150°C.

V.4.4. Bilan sur la synthèse de silicate de plutonium (IV) à partir de précurseurs en plutonium (III)

Les expériences réalisées à partir de précurseurs en plutonium (III) ont démontré la formation de PuSiO₄ à partir de précurseurs solides silicates de plutonium (III). Comme dans le cas des systèmes analogues, la formation de PuSiO₄ dépend fortement de l'acidité du milieu réactionnel. Cette dépendance a pour conséquence de fortement défavoriser la formation de la phase silicate en présence d'ions réducteurs (couramment utilisés pour stabiliser le plutonium au degré d'oxydation (III) en solution), lesquels peuvent induire une modification de l'acidité au sein du milieu réactionnel. À l'opposé, les résultats obtenus sur les systèmes analogues suggèrent que la formation de PuSiO₄ devrait dépendre fortement de la concentration en plutonium au sein du milieu réactionnel, ce qui rend difficile l'utilisation de solutions de Pu(III) obtenues par voie électrochimique (difficilement obtenue pour des concentrations élevées). Néanmoins, l'utilisation de précurseurs du type Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et Pu₂Si₂O₇ a permis de contourner cette difficulté expérimentale et de conduire à la formation de PuSiO₄.

Le milieu de synthèse joue également un rôle prédominant sur la formation de PuSiO₄. La présence d'ions nitrate au sein du milieu réactionnel apparaît comme défavorable à la formation de PuSiO₄, probablement en raison d'une oxydation rapide des précurseurs en plutonium (III) par l'acide nitreux et/ou les ions nitrite, conduisant à la formation de PuO₂. En milieu alcalin, la dissolution de PuO₂ étant très fortement défavorisée, l'oxydation du plutonium conduit à la formation d'une couche d'oxyde passivante à la surface des silicates de plutonium (III). À l'opposé, en milieu acide, la solubilisation du PuO₂ (à travers des cycles de dissolution puis re-précipitation) permet la dissolution complète des précurseurs silicatés de Pu(III). Toutefois, la faible disponibilité des ions silicate dans ce milieu conduit *in fine* la formation d'un mélange d'oxydes.

La réalisation de synthèses en milieu chlorhydrique a permis de se placer dans des conditions pour lesquelles l'oxydation des précurseurs est nettement ralentie ce qui favorise la formation de PuSiO₄. La formation de PuSiO₄ à partir de silicates de Pu(III) en milieu

chlorhydrique suggère que cette phase pourrait être observée en milieu réducteur et riche en espèces silicatées, notamment dans des milieux confinés au sein desquels les effets de diffusion seraient faibles (conduisant ponctuellement à des concentrations locales importantes). De telles conditions pourraient s'apparenter à celles rencontrées lors de l'altération de matrices de conditionnement en milieu réducteur et riche en silicates, en particulier pour des matrices riches en Pu(III).

V.5. Synthèses de PuSiO₄ à partir de précurseurs en Pu(VI)

Des synthèses par voie hydrothermale ont enfin été réalisées dans des conditions permettant *a priori* la formation de silicate de plutonium (VI), (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O (cf. V.1.3.1). Dans ces conditions, la formation de PuSiO₄ pourrait également être attendue par réduction en conditions hydrothermales des complexes Pu(VI)-silicate présents en solution, le passage par une espèce en Pu(VI) permettant de prévenir l'hydrolyse du plutonium.

V.5.1. Etude du Pu(VI) en solution en présence d'espèces silicatées

L'évolution de la spéciation du plutonium (VI) en milieu nitrique en présence d'ions silicate a été suivie par spectroscopie UV-visible sur la base d'un protocole similaire à celui développé pour les solutions en Pu(IV) (cf. V.2.1). Elle a consisté, d'une part, à l'ajout d'une solution de Na₂SiO₃ (2 mol·L⁻¹) à une solution acide de Pu(VI) à 0,21 mol·L⁻¹ (suivi à pH ascendant) et, d'autre part, à l'ajout d'une solution acide de Pu(VI) à une solution de Na₂SiO₃ concentrée (2 mol·L⁻¹) et fortement alcaline (pH = 13,3) (suivi en pH descendant). Chaque ajout a été suivi du prélèvement d'un aliquote, lequel a été centrifugé à 14000 rpm pendant 1 minute avant d'être analysé par spectroscopie UV-visible. Le suivi des mélanges de Pu(VI) et de Na₂SiO₃ à pH ascendant a permis d'observer des résultats similaires à ceux reportés par Yusov et Fedoseev (en milieu perchlorique). En effet, on note l'apparition d'une bande à $\lambda = 841$ nm attribuée au complexe (Pu^{VI}O₂)(OSi(OH)₃)⁺ pour pH $\geq 4,5$. Celle-ci se distingue nettement de la bande caractéristique de PuO₂²⁺ ($\lambda = 831$ nm) et des bandes attribuées au dimère (PuO₂)₂(OH)₂²⁺ ($\lambda = 844$ nm) et à (PuO₂)(OH)₂ ($\lambda = 851$ nm) [27]. Dans le cadre de nos essais, en milieu nitrique et concentré en plutonium, l'apparition d'une bande à $\lambda = 837$ nm (**Figure V-45**) a été mise en évidence entre pH = 3,6 et pH = 8,3. La solution

présente par ailleurs une forte tendance à la gélification dans cette gamme de pH. En milieu plus fortement alcalin, le plutonium précipite ce qui le rend indétectable en solution.

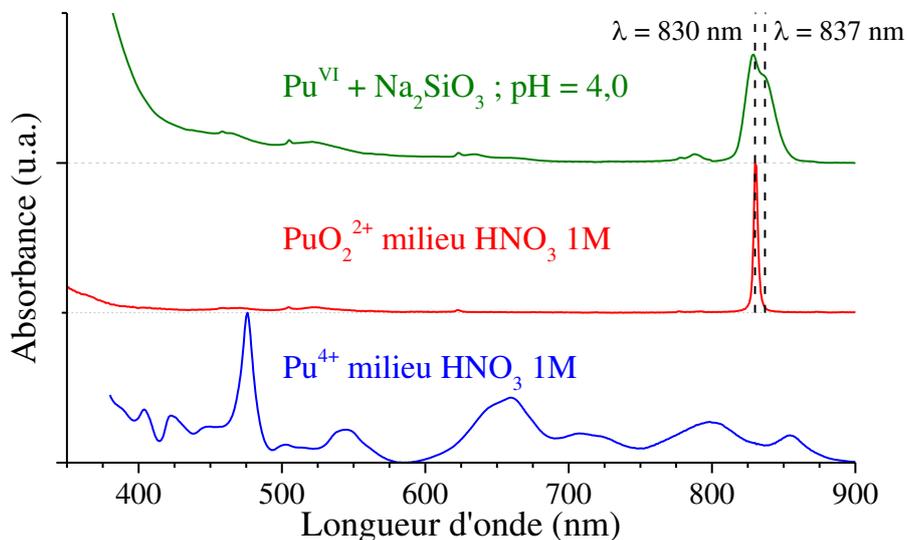


Figure V-45 Spectre UV-visible enregistré pour une solution à pH = 4,0 obtenue par ajout d'une solution de Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹ à une solution acide de Pu(VI). Comparaison aux spectres de PuO₂²⁺ et Pu⁴⁺ en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹.

Parallèlement, la réalisation d'un suivi à pH descendant a permis d'observer la présence de complexes ou d'espèces colloïdales de Pu(VI) en milieu très alcalin (pH ≥ 12,3) (**Figure V-46**) tandis qu'à plus faible pH, la solution présente une forte tendance à la gélification.

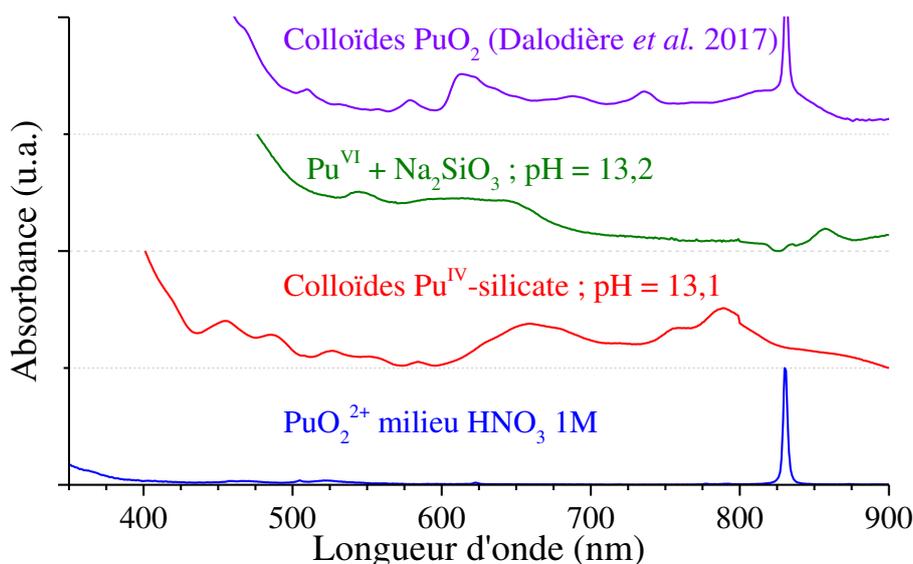


Figure V-46 Spectres UV-visible enregistrés pour une solution de Pu(VI) préparée en milieu Na₂SiO₃ (pH = 13,2), pour des colloïdes de PuO₂ (présence de PuO₂²⁺ en impureté à $\lambda = 830$ nm) [28], pour une solution de Pu(IV) préparée en milieu Na₂SiO₃ (pH = 13,2) et pour une solution de PuO₂²⁺ préparée en milieu nitrique (1 mol·L⁻¹).

V.5.2. Synthèses à partir de précurseurs Pu(VI) en phase aqueuse

Les expériences menées à partir de Pu(VI) en solution ont été réalisées selon un protocole de synthèse similaire à celui mis en place à partir de précurseurs en Pu(IV) (cf. V.2.2). Ainsi, une solution mère de Pu(VI) et de Na₂SiO₃, à $C_{Pu} = 0,21$ mol·L⁻¹ a été préparée puis son pH a été ajusté par ajout de NaOH 8 mol·L⁻¹ ou de Na₂SiO₃ 2 mol·L⁻¹. Les synthèses ont été réalisées pour des pH initiaux compris en 4,6 et 8,1, en conditions hydrothermales (T = 150°C, t = 12 à 15 jours). Ces expériences ont toujours conduit à la formation de mélanges de PuO₂ et de SiO₂ sans formation de phases silicatées (**Figure V-47** et **Figure V-48**). L'absence de formation de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O dans ces conditions de traitement peut s'expliquer par des différences en termes de concentration entre le protocole reporté dans la littérature [23, 24] et les expériences réalisées dans le cadre de cette étude. La synthèse de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O par le protocole proposé dans la littérature consiste à traiter un gel de silicate de Pu(VI) en ampoule scellée en conditions hydrothermales (les concentrations en plutonium et en silicate pouvant alors être considérées comme très élevées, sans que celle-ci puisse être clairement identifiée) [23, 24]. Néanmoins, en raison de limitations expérimentales, de telles expériences n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de ce travail.

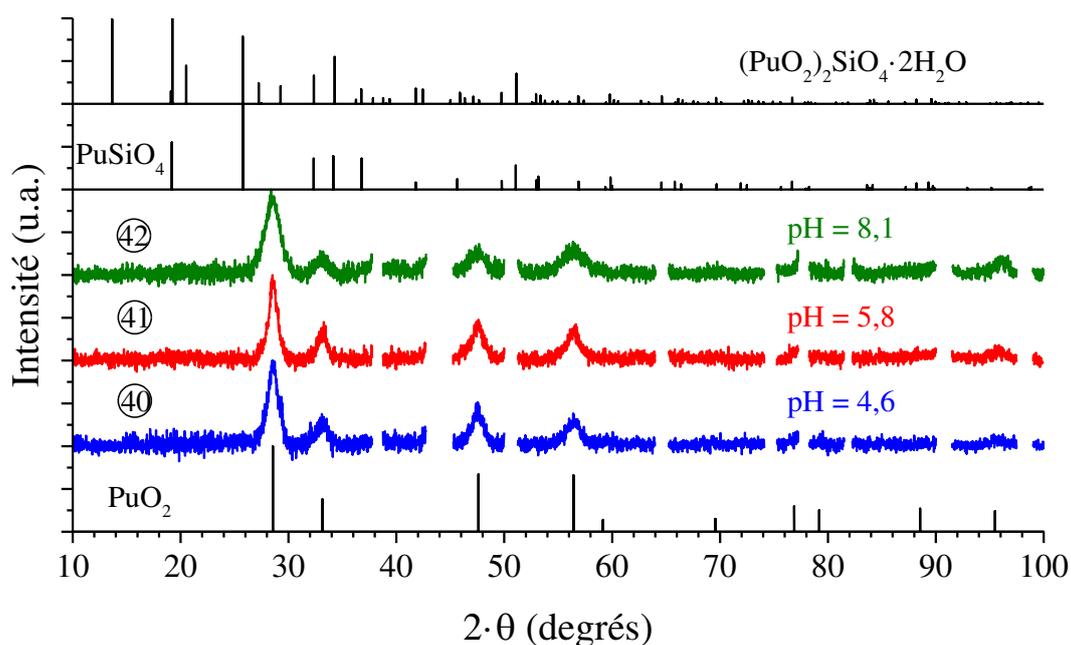


Figure V-47 Diffractogrammes RX enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,6$ (40), $5,8$ (41) et $8,1$ (42). Les raies DRX caractéristiques de PuO₂, de PuSiO₄ et de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O sont respectivement extraites de [40], [4, 5] et [24, 25].

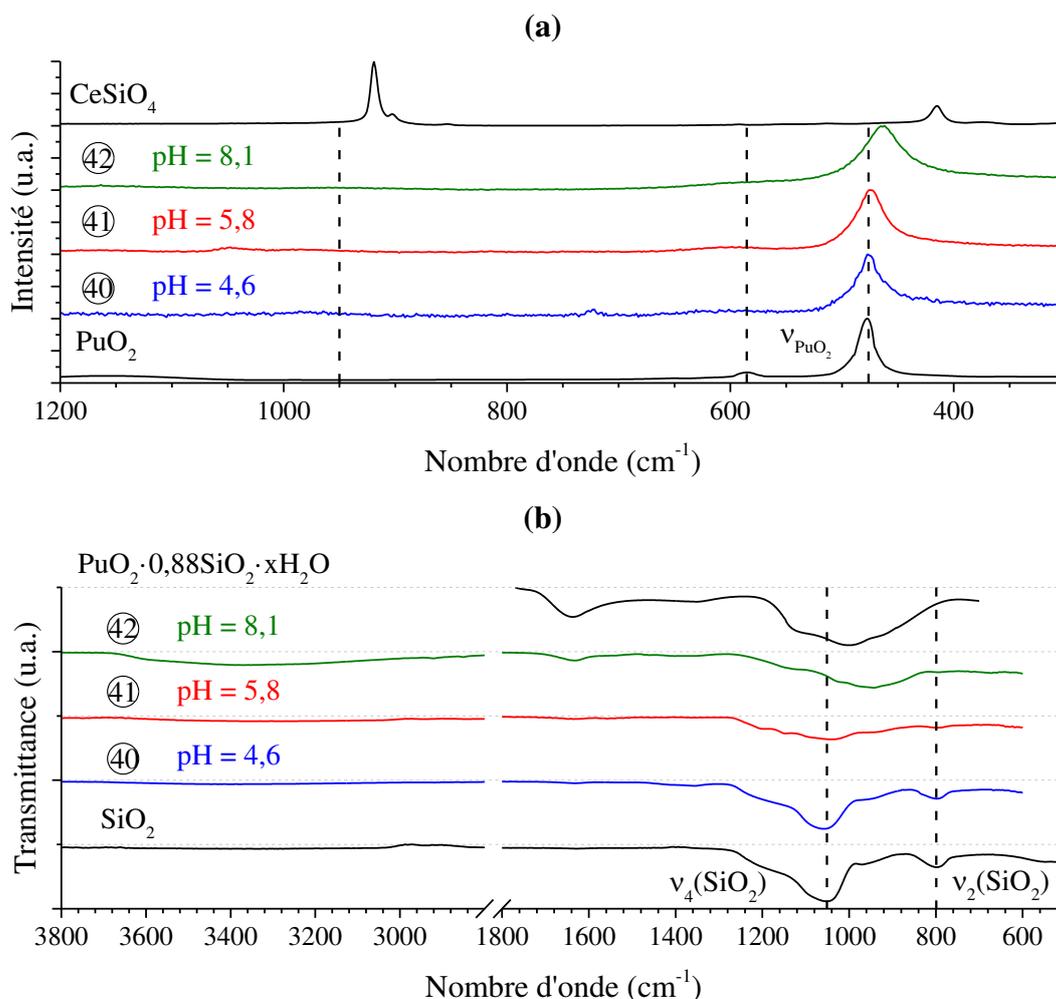


Figure V-48 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour des échantillons traités en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour différentes valeurs initiales de pH : $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,6$ (④④), $5,8$ (④①) et $8,1$ (④②). Spectre Raman de PuO₂ extrait de [42] et spectre infrarouge de PuO₂·ySiO₂·xH₂O extrait de [17].

Une synthèse à partir de Pu(VI) en solution a également été réalisée en milieu carbonate avec $C_{\text{Pu}} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ajustant le pH du milieu réactionnel jusqu'à $\text{pH} = 11,5$ par ajout d'une solution de Na₂SiO₃ puis jusqu'à $\text{pH} = 9,6$ par ajout de NaHCO₃ (jusqu'à atteindre une concentration finale en ions carbonate de $1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La solution a ensuite été traitée en conditions hydrothermales durant 13 jours à 150°C . L'analyse du milieu réactionnel avant traitement hydrothermal a permis d'observer la stabilisation de plutonium (VI) en milieu carbonate, sous la forme du complexe limite PuO₂(CO₃)₃⁴⁻ (**Figure V-49**).

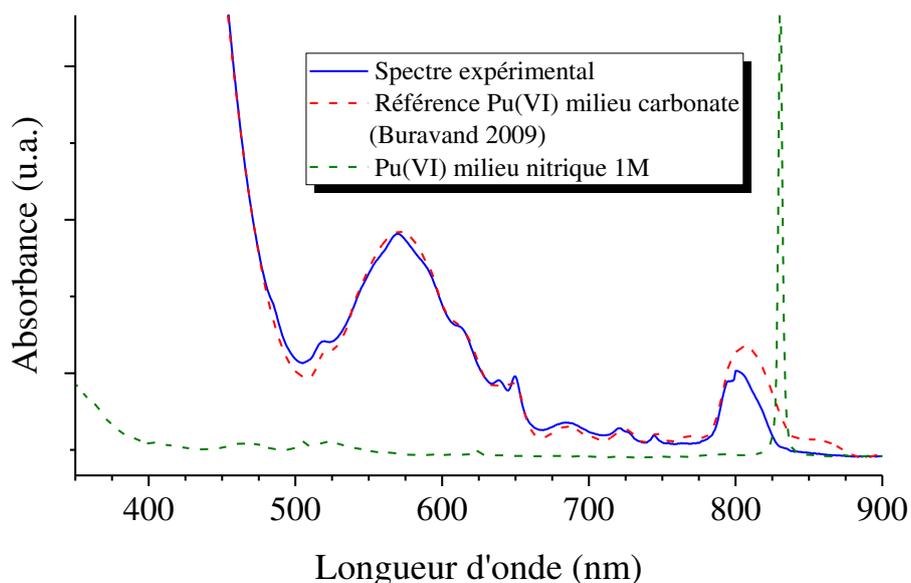


Figure V-49 Spectre UV-visible enregistré pour le milieu de synthèse correspondant à l'échantillon ④ avant traitement en conditions hydrothermales et à l'issue de l'étape de centrifugation. Comparaison aux spectres de Pu(VI) en milieu carbonate [59] et au spectre d'une solution de Pu(VI) en milieu HNO₃ 1 mol·L⁻¹.

À l'issue de la synthèse hydrothermale, le solide préparé correspond au mélange d'une phase non identifiée par DRX et de silice amorphe (**Figure V-50**). Ainsi, la formation de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O et de PuSiO₄ n'est pas clairement démontrée. La caractérisation par spectroscopies infrarouge et Raman a suggéré la formation d'une phase carbonatée de Pu(VI) (**Figure V-51**). Par ailleurs, les données obtenues par spectroscopie UV-visible après dissolution du solide dans l'eau, attestent de la présence de Pu(VI) en milieu carbonate.

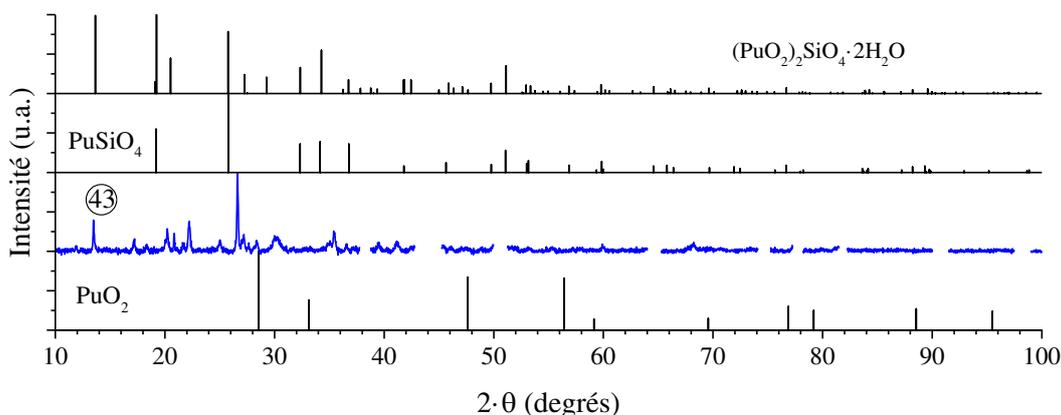


Figure V-50 Diffractogramme RX enregistré pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 13$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium égale à $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en milieu carbonate $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ④. Les raies DRX caractéristiques de PuO₂, de PuSiO₄ et de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O sont respectivement extraites de [40], [4, 5] et [24, 25].

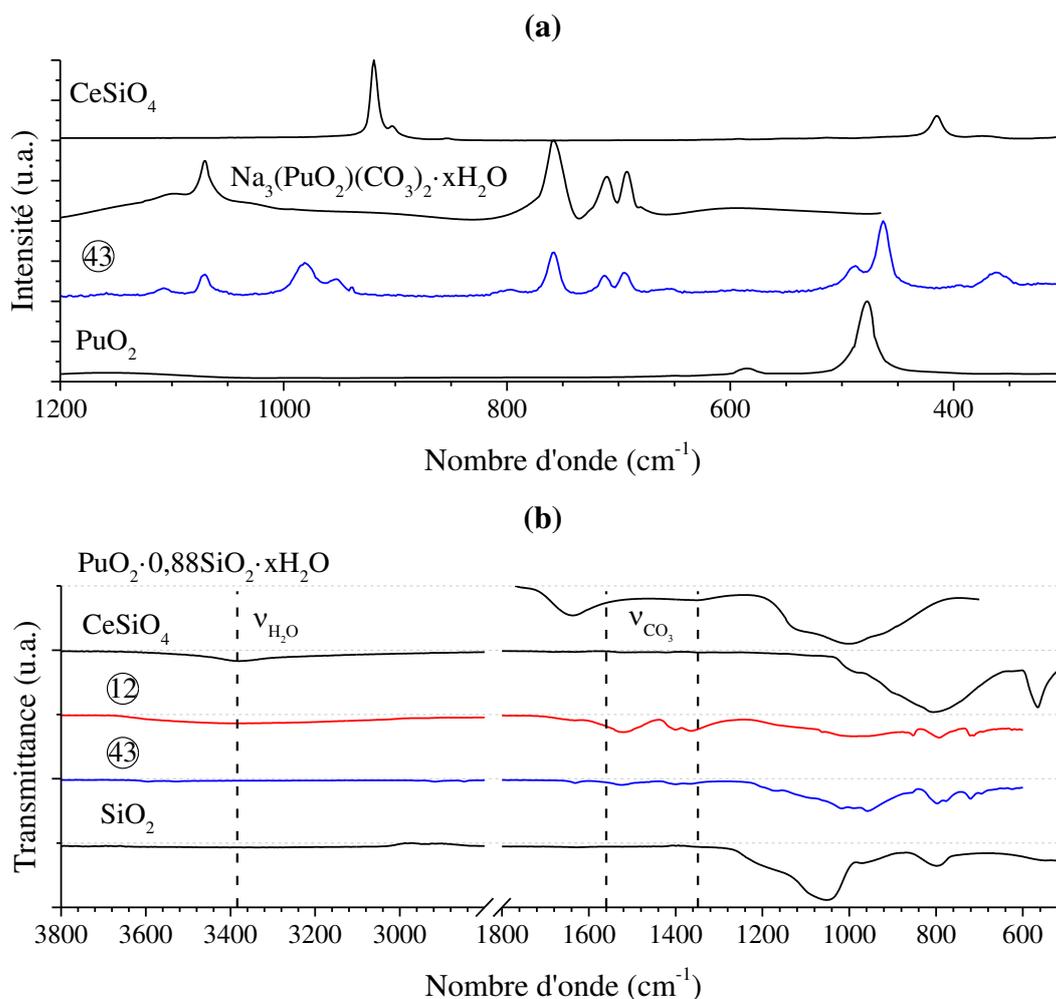


Figure V-51 Spectres Raman (a) et infrarouge (b) enregistrés pour un échantillon traité en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 13$ jours) en considérant une concentration initiale en plutonium de $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en milieu carbonate $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (43). Spectres Raman de PuO_2 et de $\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectivement extraits de [42] et [45]. Spectre infrarouge de $\text{Na}_3(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (12) utilisé comme comparaison et spectre de $\text{PuO}_2\cdot y\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ extrait de [17].

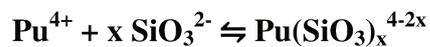
Résumé

Les tentatives de synthèse de PuSiO₄ ont clairement souligné les contraintes liées à l'hydrolyse rapide et importante du plutonium (IV) qui en limitent la formation. En l'absence d'ions complexants, la formation de PuSiO₄ n'a jamais été démontrée. En milieu acide, les oxydes PuO₂ et SiO₂ précipitent de façon disjointe, tandis que des expériences menées en milieu alcalin conduisent à l'adsorption de silice ou d'un silicate de plutonium amorphe à la surface de nanocristaux de PuO₂. Par ailleurs, en milieu fortement alcalin, la formation de colloïdes de silicates de plutonium (IV) en solution avec une structure similaire à celle attendue pour PuSiO₄ a été mise en évidence, même si leur évolution en PuSiO₄ n'a pas été observée. L'ajout d'ions complexants (carbonate ou fluorure) au sein du milieu réactionnel n'a pas non plus abouti à la formation de PuSiO₄. Des essais réalisés en milieu saturé en ions hydrogénocarbonate ont conduit à la formation de carbonates de plutonium. Ces résultats semblent indiquer que la complexation du plutonium (IV) par les ions carbonate ne suffit pas à s'opposer à son hydrolyse. En présence d'ions fluorure, les complexes formés suggèrent l'existence d'interactions très fortes, de nature à empêcher la complexation du plutonium par les ions silicate.

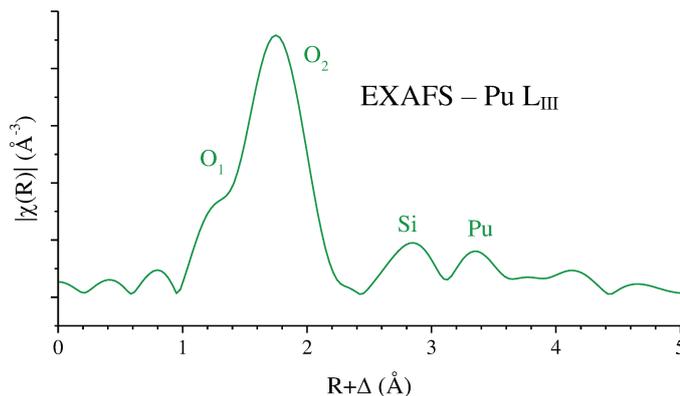
Face à ces résultats, la préparation de silicates de plutonium (III), Pu_{4,67}(SiO₄)₃O et Pu₂Si₂O₇ a été réalisée à haute température et en conditions réductrices à partir de mélanges de poudres nanométriques de SiO₂ et de PuO₂. En utilisant une stratégie de synthèse similaire à celle développée pour CeSiO₄, la synthèse de PuSiO₄ a été obtenue par conversion de ces précurseurs solides en conditions hydrothermales et en milieu chlorhydrique pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 4. Ainsi, le domaine de formation de PuSiO₄ apparaît fortement restreint en terme de pH et de potentiel redox. En revanche, en milieu nitrique, l'oxydation rapide du plutonium (III) par l'acide nitreux empêche la formation de PuSiO₄. Les paramètres de maille de PuSiO₄ (I4₁/amd) s'établissent à $a = 6,9676(9) \text{ \AA}$, $c = 6,2007(9) \text{ \AA}$ et $V = 301,05(7) \text{ \AA}^3$.

Les synthèses menées à partir de Pu(VI) en milieu silicate n'ont pas abouti à la formation de PuSiO₄. En particulier, les difficultés rencontrées lors de la préparation de (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O sont très probablement liées aux plus faibles concentrations de plutonium utilisées dans le cadre de ce travail par rapport à la littérature, en raison de contraintes expérimentales.

COLLOÏDES Pu(IV)-SILICATE



pH ≥ 13 ; C_{SiO₃²⁻} = 2M

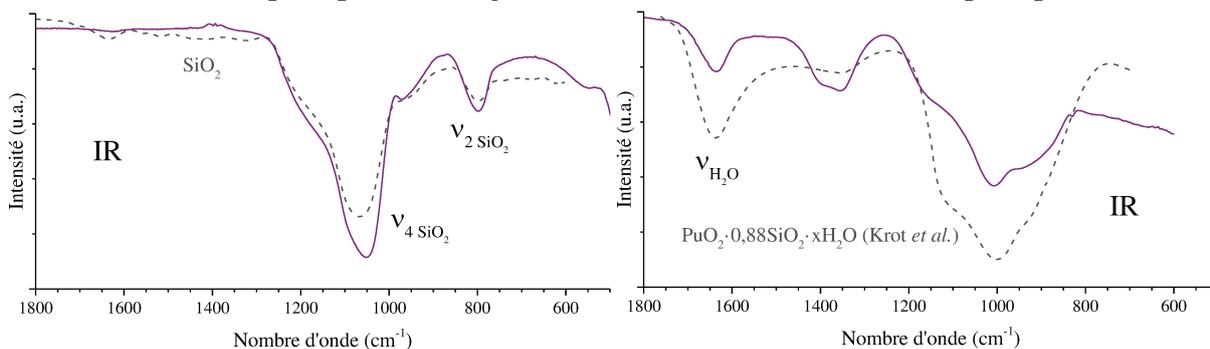


TRANSPOSITION DES PROTOCOLES POUR ThSiO₄ et USiO₄



Milieu acide → précipitation disjointe

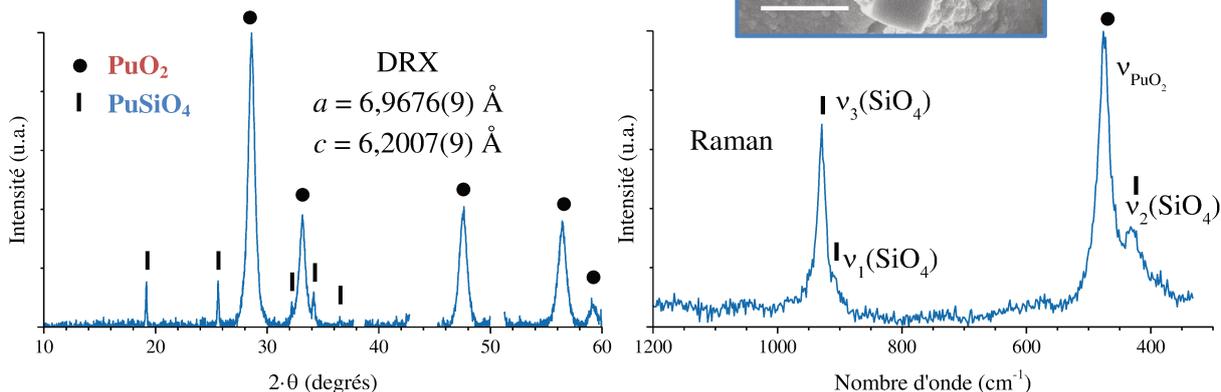
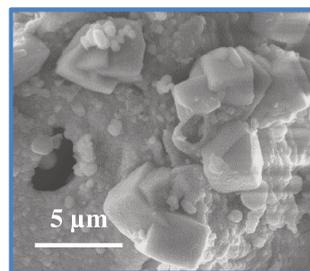
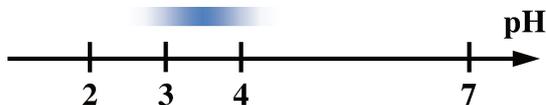
Milieu alcalin → coprécipitation



SYNTHÈSE DE PuSiO₄

Formation de PuSiO₄ et de PuO₂ à partir Pu^{III}₂Si₂O₇ / Pu^{III}_{4,67}(SiO₄)₃O (milieu HCl)
(transposition du protocole développé pour CeSiO₄)

T = 150°C



Références

1. G. S. Barney, *The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1977. **39**, 1665-1669.
2. C. Madic, P. Berger and X. Machuron-Mandard. *Mechanisms of the rapid dissolution of plutonium dioxide in acidic media under oxidizing or reducing conditions*. in *International symposium to commemorate the 50th anniversary of the discovery of transuranium elements*. 1990. Washington, DC (United States): American Chemical Society.
3. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2006.
4. C. Keller, *Über die Festkörperchemie der Actiniden-oxide*. Karlsruhe Kernforschungszentrum report, 1964. **KFK 225**.
5. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO₄ der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41-48.
6. R. L. Putnam, *Formation energetics of ceramic waste materials for the disposal of surplus weapons plutonium*. 1999, Ph.D. Thesis. Princeton University: Princeton, NJ, United States.
7. H. Xu and Y. Wang, *Prediction of Thermodynamic property of Pu-zircon and Pu-pyrochlore*. Plutonium Futures - The Science, 2000, 363.
8. M. A. Williamson, J. C. Huang and R. L. Putnam, *Fundamental thermodynamics of actinide-bearing mineral waste forms*. U.S. Department of Energy, 2000. LA-UR-01-0387
9. E. D. A. Ferriss, R. C. Ewing and U. Becker, *Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions*. American Mineralogist, 2010. **95**, 229-241.
10. R. L. Putnam, U. F. Gallegos, B. B. Ebbinghaus, A. Navrotsky, K. B. Helean, S. V. Ushakov, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates and M. A. Williamson, *Formation energetics of ceramic phases related to surplus plutonium disposition*. Ceramic Transactions, 2001. **102**.
11. R. J. Lemire, J. Fuger, K. Spahiu, J. C. Sullivan, H. Nitsche, W. J. Ullman, P. Potter, P. Vitorge, M. H. Rand, H. Wanner and J. Rydberg, *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. 2001: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
12. R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher pressure*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1995. **2131**.
13. E. M. Pazukhin, A. S. Krivokhatskii and E. G. Kudryatsev, *Possible formation of Pu(IV) complexes with silicic acid*. Soviet Radiochemistry, 1990. **32**, 26-32.
14. A. B. Yusov, A. M. Fedosseev and C. H. Delegard, *Hydrolysis of Np(IV) and Pu(IV) and their complexation by aqueous Si(OH)₄*. Radiochimica Acta, 2004. **92**, 869-881.
15. V. P. Shilov and A. M. Fedoseev, *Solubility of Pu(IV) in Weakly Alkaline Solutions (pH 9-14) Containing Silicate Anions*. Radiokhimiya, 2003. **45**, 491-494.
16. V. Neck and J. I. Kim, *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. **89**, 1-16.
17. N. N. Krot, V. P. Shilov, A. B. Yusov, I. G. Tananaev, M. S. Grigoriev, A. Y. Garnov, V. P. Perminov and L. N. Astafurova, *Plutonium(IV) precipitates formed in alkaline media in the presence of various anions*. Pacific Northwest National Laboratory, 1998. PNNL-11901 UC-2030

18. I. B. de Alleluia, *Festkörperchemische Untersuchungen zum System Uranoxid-Dysprosiumpulver über Silikate der dreiwertigen Transurane (Pu, Am, Cm)*. 1979, Ph.D. Thesis. Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe: Karlsruhe, Germany.
19. I. B. de Alleluia, U. Berndt and C. Keller, *Silicates of tervalent transuranium elements*. *Revue de Chimie Minérale*, 1983. **20**, 441-448.
20. T. Uchida, S. Nakamichi, T. Sunaoshi, K. Morimoto, M. Kato and Y. Kihara, *Phase states in the Pu-Si-O ternary system*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2010. **9**.
21. J. A. Fortner, C. J. Mertz, A. J. Baker, R. J. Finch and D. B. Chamberlain, *Plutonium silicate alteration phases produced by aqueous corrosion of borosilicate glass*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1999. **608**, 739-744.
22. J. A. Fortner, C. J. Mertz, D. C. Chamberlain and J. K. Bates, *Plutonium alteration phases from lanthanide borosilicate glass*. *Plutonium Futures - The Science*, Santa Fe, 1997.
23. M. S. Grigor'ev, A. A. Bessonov, V. I. Makarenkov and A. M. Fedoseev, *Model of the (PuO₂)₂SiO₄·2H₂O crystal structure, based on powder X-ray diffraction data*. *Radiochemistry*, 2003. **45**, 257-260.
24. A. A. Bessonov, M. S. Grigoriev, A. B. Ioussov, N. A. Budantseva and A. M. Fedoseev, *Synthesis and characterization of neptunyl (VI) and plutonyl (VI) orthosilicates*. *Radiochimica Acta*, 2003. **91**, 339-344.
25. H. Moll, W. Matz, G. Schuster, E. Brendler, G. Bernhard and H. Nitsche, *Synthesis and characterization of uranyl orthosilicate (UO₂)₂SiO₄·2H₂O*. *Journal of Nuclear Materials*, 1995. **227**, 40-49.
26. G. B. Andreev, A. M. Fedoseev, V. P. Perminov and N. A. Budantseva, *Synthesis and characteristics of double Np(VI) potassium and Pu(VI) potassium silicates K[(NpO₂)(SiO₃OH)]·H₂O and K[(PuO₂)(SiO₃OH)]·H₂O*. *Radiochemistry*, 2003. **45**, 488-490.
27. A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, *Reaction of plutonium(VI) with orthosilicic acid Si(OH)₄*. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2003. **29**, 582-590.
28. E. Dalodière, M. Virost, V. Morosini, T. Chave, T. Dumas, C. Hennig, T. Wiss, O. Dieste Blanco, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, L. Venault and S. I. Nikitenko, *Insights into the sonochemical synthesis and properties of salt-free intrinsic plutonium colloids*. *Scientific Reports*, 2017. **7**, 43514.
29. C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A. C. Scheinost and H. Zänker, *Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. **103**, 197-212.
30. H. Zänker and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides : A brief review*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014. **157**, 87-105.
31. H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler and A. Ikeda-Ohno, *Oxyhydroxy silicate colloids: a new type of waterborne actinide(IV) colloids*. *Chemistry Open*, 2016. **5**, 174-182.
32. I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard and H. Zänker, *Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011. **75**, 352-367.
33. I. Ulbricht, *Bildung von Kolloiden des tetravalenten Urans unter Einfluss von Silikat in neutralen und schwachalkalischen wässrigen Systemen*. 2010, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
34. T. S. Neill, K. Morris, C. I. Pearce, N. K. Sherriff, M. G. Burke, P. A. Chater, A. Janssen, L. S. Natrajan and S. Shaw, *Stability, composition and core-shell particle*

- structure of uranium(IV)-silicate colloids*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**, 9118–9127.
35. R. Husar, *Investigation into the formation of nanoparticles of tetravalent neptunium in slightly alkaline aqueous solution*. 2015, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
 36. R. Husar, S. Weiss, C. Hennig, R. Hübner, A. Ikeda-Ohno and H. Zänker, *Formation of Neptunium(IV) – Silica Colloids at Near-Neutral and Slightly Alkaline pH*. Environmental science & technology, 2015. **49**, 665-671.
 37. M. Taylor and R. C. Ewing, *The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite*. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **34**, 1074-1079.
 38. L. H. Fuchs and E. Gebert, *X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 243-248.
 39. J. M. S. Skakle, C. L. Dickson and F. P. Glasser, *The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂*. Powder diffraction, 2000. **15**, 234-238.
 40. M. Beauvy, *Nonideality of the solid solution in (U,Pu)O₂ nuclear fuels*. Journal of Nuclear Materials, 1992. **188**, 232-238.
 41. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
 42. M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. Puxley and H. M. Steele, *Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **427**, 333-342.
 43. R. W. G. Wickoff, *Crystal Structures*. Second edition ed. 1963, New York: Interscience Publisher.
 44. H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut and L. Delmau, *Spectrophotometric study of the dissociation of the Pu(IV) carbonate limiting complex*. Radiochimica Acta, 1996. **74**, 93-98.
 45. C. Madic, D. E. Hobart and G. M. Begun, *Raman spectrometric studies of actinide(V) and -(VI) complexes in aqueous sodium carbonate solution and of solid sodium actinide(V) carbonate compounds*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**, 1494-1503.
 46. V. Neck, W. Runde and J. I. Kim, *Solid-liquid equilibria of neptunium(V) in carbonate solutions of different ionic strengths: II. Stability of the solid phases*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **225**, 295-302.
 47. S. Voliotis and A. Rimsky, *Etude structurale des carbonates complexes de cérium et de thorium III. structure cristalline et moléculaire du pentacarbonatothorate de sodium dodécahydraté, Na₆[Th(CO₃)₅]·12H₂O*. Acta Crystallographica Section B. Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1975. **31**, 2615-2620.
 48. C. Frondel and R. L. Collette, *Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite*. The American Mineralogist, 1957. **42**, 759-765.
 49. R. Valero, *Mécanismes de la synthèse hydrothermale du zircon*. 1997, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.
 50. A. C. Larson, R. B. Roof and D. T. Cromer, *The crystal structure of UF₄*. Acta Crystallographica, 1964. **17**, 555-558.
 51. R. B. Roof, *PDF 00-043-1238*, in *ICSD database*.
 52. A. C. Tas and M. Akinc, *Cerium oxygen apatite (Ce_{4.67}[SiO₄]₃O) X-ray diffraction pattern revisited*. Powder diffraction, 1992. **7**, 219-222.
 53. P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. Wilkinson, *The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**, 240-256.

54. R. W. G. Syme, D. J. Lockwood and H. J. Kerr, *Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO₄) and thorite (ThSiO₄)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977. **10**, 1335-1348.
55. P. W. O. Hoskin and K. A. Rodgers, *Raman spectral shift in the isomorphous series (Zr_{1-x}Hf_x)SiO₄*. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1996. **33**, 1111-1121.
56. J. H. Nicola and H. N. Rutt, *A comparative study of zircon (ZrSiO₄) and hafnon (HfSiO₄) Raman spectra*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974. **7**, 1381-1386.
57. R. Caruba, A. Baumer and G. Turco, *Nouvelles synthèses hydrothermales du zircon : substitutions isomorphiques; relation morphologie-milieu de croissance*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975. **39**, 11-26.
58. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th_{1-x}U_xSiO₄ solid solutions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118, 2014. **118**, 302-307.
59. E. Buravand and P. Moisy, *Traitement de mousses carbonatée dans le cadre de l'assainissement d'UP2-400. Etude du comportement du plutonium : avancement des études en actif sur solution simple*. CEA, 2009. **Note technique**, DRCP/SCPS/2009/20

Chapitre VI :
Comparaison entre les
différents systèmes :
synthèse, conclusions et
perspectives

La prévision du comportement à long terme des actinides en conditions de stockage géologique (notamment à travers leur mobilité potentielle) nécessite d'en évaluer les interactions potentielles avec les composés présents au sein du milieu environnemental. Les espèces silicatées étant omniprésentes dans les milieux géologiques, la prise en compte des interactions entre les actinides et les ions silicate apparaît donc essentielle. Le plutonium étant l'un des éléments les plus pénalisants compte tenu de sa radiotoxicité à long terme, la prise en compte d'éventuelles phases silicatées contenant du plutonium dans les modèles de spéciation s'est donc avérée nécessaire.

La préparation de phases pures constitue un préalable nécessaire à toute détermination des données thermodynamiques de formation. Dans cette optique, notre étude a principalement porté sur la détermination d'une méthode adaptée à la formation de PuSiO_4 en nous appuyant sur l'étude des phases silicatées obtenues pour les principaux éléments souvent considérés comme des analogues chimiques du plutonium (IV), à savoir ThSiO_4 , USiO_4 et CeSiO_4 .

L'étude comparative des résultats obtenus pour la formation des différents systèmes $\text{M}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ ainsi que des éléments issus de la littérature a permis d'établir plusieurs méthodes de synthèse de telles phases silicatées pures (**Figure VI-1**) et d'identifier des similitudes et des différences entre la réactivité du plutonium (IV) et celles de ses principaux analogues en présence d'ions silicate.

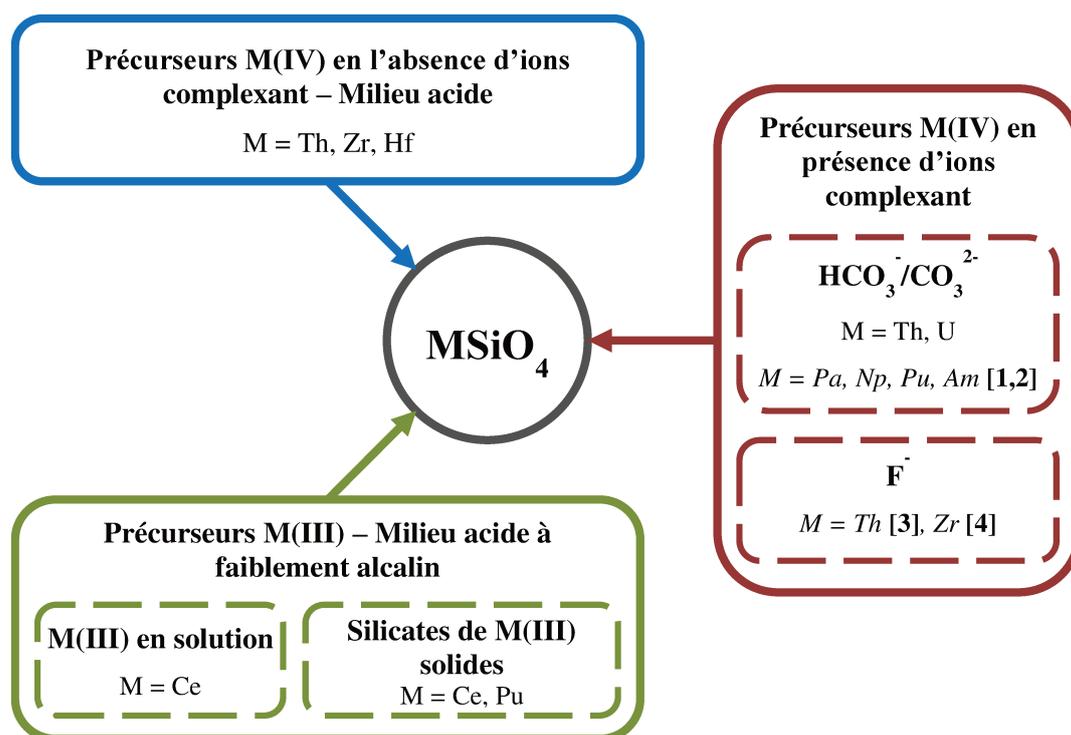


Figure VI-1 Schéma représentatif des différentes méthodes de synthèse mises en œuvre pour la formation de $MSiO_4$ sur la base des résultats obtenus dans cette étude et d'après les données reportées dans la littérature [1-4].

VI.1. Comparaison entre les différents systèmes

VI.1.1. Similitudes et dissemblances entre les différents systèmes $MSiO_4$

L'étude des différents systèmes actinide (IV)-silicate a permis d'identifier une chimie en solution relativement proche pour les actinides en présence d'ions silicate. En effet, la formation de complexes $M^{IV}(OSi(OH)_3)^{3+}$ a été reportée dans la littérature en milieu acide, pour $M = Th, Np$ et Pu [5-8]. Il en est de même de la formation de colloïdes en milieu alcalin mentionnée pour $M = Th, U$ et Np dans la littérature [9-17] et observée pour $M = Ce, Th, U, Np$ et Pu dans le cadre de cette étude. En milieu alcalin, une forte réactivité des ions silicate avec les oxydes d'actinide a également été soulignée à travers la sorption de silice ou d'un silicate d'actinide amorphe en surface de l'oxyde. Celle-ci a été reportée dans la littérature pour $M = Th$ et U [18, 19], suspectée pour Pu [20] et a été observée pour les différents simulants employés dans le cadre de cette étude.

La concentration en espèces réactives joue un rôle prépondérant sur l'obtention des phases silicatées de formulation $MSiO_4$ ce qui semble indiquer que la formation de complexes

avec les ions silicate en solution est sans doute directement impliquée dans le mécanisme de formation de ces phases. Ainsi, les ressemblances comportementales des différents éléments tétravalents en solution en milieu silicaté suggèrent l'existence de mécanismes communs lors de la formation des phases silicatées. Néanmoins, les domaines favorables à la formation de $MSiO_4$ dépendent de l'élément tétravalent considéré, du fait d'une compétition plus ou moins importante entre la complexation des cations par les ions silicate et par les ions hydroxyde et en raison de l'existence de phénomènes d'oxydo-réduction pour plusieurs d'entre eux.

En raison d'une structure cristallographique commune (groupe d'espace $I4_1/amd$) [1, 21], les différents silicates d'élément tétravalent présentent des propriétés identiques par rapport à l'insertion d'impuretés au sein de la maille cristalline. Ainsi, l'insertion d'ions hydroxyde (par substitution d'un groupement silicate SiO_4^{4-} par quatre groupements hydroxyde HO^-) a été suggérée. Celle-ci conduit à une augmentation du paramètre de maille a et une diminution du paramètre c conduisant à une augmentation du volume de maille. Cette évolution, associée à la diminution des contraintes liées aux liaisons silicates bidentes orientées selon l'axe c (cf. **I.2.1**) ce qui entraîne une compression de la maille selon cet axe, et une dilatation selon les autres orientations (dans lesquelles les liaisons avec les ions silicate sont monodentes).

L'insertion d'ions carbonate au sein de la structure de $MSiO_4$ a également été suspectée dans le cadre de notre étude (cas de $ThSiO_4$, cf. **II.3**). Cependant, cette insertion étant toujours associée à celle d'ions hydroxyde, l'effet spécifique lié à l'insertion des ions carbonate est difficile à discriminer, bien qu'elle semble associée à une diminution du paramètre de maille a et une augmentation du paramètre c (qui correspondrait à la formation de liaisons bidentes par les ions carbonate suivant l'axe c). D'une manière globale, l'insertion d'espèces dans la maille de $MSiO_4$ semble favorisée pour composés silicatés préparés à basse température.

En résumé, l'étude de la formation des phases $ThSiO_4$, $USiO_4$, $CeSiO_4$ et $PuSiO_4$ a permis de souligner des différences entre les différents analogues considérés et de proposer des mécanismes de formation associés.

VI.1.2. Préparation de $MSiO_4$ en l'absence d'ions complexants

La formation de silicates d'élément tétravalent a été observée en solution en absence d'ions complexants dans le milieu réactionnel, en se plaçant en milieu acide ou très faiblement alcalin pour les systèmes $MSiO_4$ avec $M = Hf, Zr$ et Th . Cette réactivité peut

s'expliquer par l'évolution des complexes silicates décrits en milieu acide. La synthèse de la phase silicatée est limitée aux bas pH par la solubilité de H_4SiO_4 en milieu acide et en milieu plus alcalin par l'hydrolyse du cation M^{4+} .

La morphologie des silicates formés en l'absence d'ions complexants apparaît comme très fortement dépendante du pH du milieu réactionnel mis en œuvre pour ces synthèses. Aux pH voisins du pH de gélification, généralement observé autour de $pH = 3$ pour les différents systèmes étudiés (valeur à rapprocher du point isoélectrique décrit pour les colloïdes de silicates d'actinide, cf. **I.1.2**), les silicates obtenus sont de taille nanométrique, tandis qu'en milieu plus acide ou alcalin (dans la limite où ils permettent encore la formation du silicate) la formation de cristaux de morphologie bipyramidale à base carrée, morphologie caractéristique des cristaux de la famille des zircons, est observée. Ce phénomène peut s'expliquer par une nucléation de $MSiO_4$ très importante au voisinage du pH de gélification, tandis que les synthèses réalisées loin de cette valeur conduisent à une nucléation plus faible et donc plus favorable à des processus de croissance.

À cette dépendance au pH s'ajoute une dépendance à la température et la pression qui permet de modifier la cinétique des réactions observées ainsi que le rapport entre les constantes thermodynamiques associées à la formation des espèces silicates ou à l'hydrolyse.

Néanmoins, il est à noter que la formation de $MSiO_4$ par cette voie de synthèse n'a été observée que pour les silicates thermodynamiquement stables par rapport au mélange des oxydes cristallins, MO_2 et SiO_2 (cf. **I.6**), et s'est avérée infructueuse pour les autres systèmes étudiés : $M = Ce, U, Np$ et Pu . Ce résultat peut s'expliquer par le rôle prédominant joué par l'hydrolyse en compétition avec la complexation par les ions silicate. À travers le prisme de ce résultat, il peut être considéré que l'acidité du milieu réactionnel influe à la fois sur la possibilité de dissocier les hydroxydes (dont la cinétique de formation est très rapide) et sur la possibilité de complexer le cation métallique par les ions silicate, ce processus favorisant à terme l'obtention de la phase thermodynamiquement la plus stable.

Dans le cas du plutonium, la formation du silicate n'a pas pu être observée par ce protocole de synthèse, probablement en raison du rôle défavorable joué par l'hydrolyse du plutonium (IV) et de l'instabilité thermodynamique prédite pour $PuSiO_4$ par rapport au mélange d'oxydes cristallins PuO_2 et SiO_2 [22-26].

VI.1.3. Formation de MSiO_4 en présence d'ions complexant

L'ajout d'ions complexants au sein de la solution permet de contrebalancer l'effet de l'hydrolyse en maintenant le cation métallique M(IV) en solution, le rendant disponible pour réagir avec les ions silicate pour former la phase silicatée MSiO_4 . Dans le cadre de cette étude, des expériences en présence d'ions complexants ont été réalisées par ajout d'ions carbonate (ensemble des systèmes étudiés) et fluorure (systèmes impliquant le cérium et le plutonium) au sein du milieu réactionnel en s'inspirant de résultats reportés dans la littérature pour les silicates d'actinide ou de zirconium [1-4, 27-49].

Afin de contrebalancer l'hydrolyse de manière significative et donc de permettre la stabilisation de l'élément en solution, une concentration minimale en élément complexant apparaît nécessaire pour permettre la formation de MSiO_4 . Ce phénomène a été mis en évidence lors des synthèses de ThSiO_4 en présence d'ions carbonate (cf. **II.3.2**). La concentration limite inférieure s'établit à $8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'existence d'une valeur limite supérieure au-delà de laquelle la formation de la phase silicatée serait inhibée par la stabilisation des complexes en solution n'a pas été clairement démontrée dans le cas de ThSiO_4 et USiO_4 . Les espèces formées en solution en présence d'ions carbonate n'ont pas pu être directement identifiées. Cependant, les résultats obtenus dans le cas du thorium suggèrent des complexes du type $\text{M}(\text{CO}_3)_y(\text{OSi}(\text{OH})_3)_z^{4-2y-z}$ ou $\text{M}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y(\text{OSi}(\text{OH})_3)_z^{4-x-2y-z}$ dont l'évolution pourrait conduire à la formation de MSiO_4 .

Comme cela a déjà précisé dans le cadre des synthèses réalisées en l'absence d'ions complexants, la spéciation de l'élément au sein du milieu réactionnel et la formation possible de MSiO_4 sont très fortement influencées par l'acidité du milieu réactionnel et par la température. En outre, la présence d'ions complexants au sein du milieu réactionnel présente également un impact sur la morphologie de la phase MSiO_4 . Ainsi, les synthèses ThSiO_4 et USiO_4 adoptent une morphologie lenticulaire en milieu carbonate.

En plus de cet impact morphologique, il est à souligner que la présence d'ions complexants est de nature à modifier la stœchiométrie de la phase silicatée formée en substituant partiellement les groupements silicate. En effet, pour le système ThSiO_4 , la substitution des groupements silicate par des groupements carbonate a été supposée sur la base des caractérisations mises en œuvre (DRX, IR, Raman, ATG, lavages en milieu acide) (cf. **II.3**). Toutefois, cette dernière demeure difficile à démontrer formellement.

Dans le cas du plutonium, la formation de PuSiO_4 n'a pas été obtenue en présence d'ions carbonate ou fluorure. Ce résultat traduit probablement la complexation insuffisante des ions silicate par rapport aux autres complexants et aux ions hydroxyde. Toutefois, d'après la littérature [1, 2], la préparation de PuSiO_4 pourrait être atteinte pour des conditions de concentration, d'acidité et de température qui n'ont pas pu être atteintes au cours de ce travail.

VI.1.4. Formation de MSiO_4 à partir de précurseurs M(III)

La formation de MSiO_4 à partir de précurseurs trivalents a été expérimentée pour les éléments présentant un degré d'oxydation (III) stable dans les conditions des synthèses mises en œuvre, à savoir pour le cérium et le plutonium. Dans les deux cas, la formation de MSiO_4 a été observée.

La comparaison entre les constantes d'hydrolyse des actinides et du cérium aux degrés d'oxydation III et IV permet en première approximation de suggérer que, pour un même état redox, ces éléments présentent un comportement similaire vis-à-vis de l'hydrolyse (à l'exception de Th(IV), moins sensible à l'hydrolyse que le cérium et les autres actinides, **Tableau VI-1**). Un comportement similaire vis-à-vis de la complexation par les ions silicate peut également être suggéré par les constantes de complexation reportées avec H_3SiO_4^- . De plus, la tendance à l'hydrolyse est nettement moins prononcée pour les cations trivalents (précipitation de $\text{M}(\text{OH})_3$ vers $\text{pH} \approx 8$ contre $\text{pH} \approx 1$ pour $\text{M}(\text{OH})_4$). En tenant compte de la constante d'acidité de l'acide silicique, $\text{p}K_a(\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 9,84$ [50], ce décalage vers les valeurs élevées de pH est favorable à la complexation par les ions silicate. Cette variation de comportement vis-à-vis de l'hydrolyse et de la complexation par les ions silicate est illustrée sur la **Figure VI-2** dans le cas de Am(III) et de Th(IV). La formation de MSiO_4 peut alors s'expliquer par l'oxydation de M(III) sous sa forme complexée par les ligands silicate.

Tableau VI-1 Constantes thermodynamiques relatives à l'hydrolyse et à la complexation par les ions silicate pour le cérium et les actinides trivalents et tétravalents à T = 25°C et I = 0 mol·L⁻¹. Valeurs issues d'une extrapolation données entre parenthèses.

M(III)	Rayon ionique ^{VIII} M ³⁺ (Å) [51]	M ³⁺ + n HO ⁻ ⇌ M(OH) _n ³⁻ⁿ			M ³⁺ + n H ₃ SiO ₄ ⁻ ⇌ M(OSi(OH) ₃) _n ³⁻ⁿ	
		log(β ₁)	log(β ₂)	log(β ₃)	log(β ₁)	log(β ₂)
Np [52, 53]	1,16	7,2 ± 0,3	(11 ± 2)	(15 ± 3)	-	-
Ce [54]	1,14	5,6 ± 0,1	10,4 ± 0,2	14,8 ± 1,2	-	-
Pu [52, 53]	1,14	7,1 ± 0,3	(12,1 ± 1,0)	(16,7 ± 1,5)	-	-
Am [55-57]	1,12	7,6 ± 0,7	13,9 ± 0,6	16,3 ± 0,5	8,20 ± 0,04 8,02 ± 0,10	formation de colloïdes
Cm [55, 57, 58]	1,10	6,4 ± 0,1	12,3 ± 0,2	-	7,74 ± 0,08 7,78 ± 0,08	formation de colloïdes
M(IV)	Rayon ionique ^{VIII} M ⁴⁺ (Å) [51]	M ⁴⁺ + n HO ⁻ ⇌ M(OH) _n ⁴⁻ⁿ			M ⁴⁺ + n H ₃ SiO ₄ ⁻ ⇌ M(OSi(OH) ₃) _n ⁴⁻ⁿ	
		log(β ₁)	log(β ₂)	log(β ₃)	log(β ₄)	log(β ₁)
Th [6, 59]	1,05	11,8 ± 0,2	22,0 ± 0,6	31,0 ± 1,0	38,5 ± 1,0	8,7 – 9,2
U [59]	1,00	13,6 ± 0,2	26,9 ± 1,0	37,3 ± 1,0	46,0 ± 1,4	-
Np [5, 59]	0,98	14,5 ± 0,2	28,3 ± 0,3	39,2 ± 1,0	47,7 ± 1,1	11,2
Ce [54]	0,97	14,8	28,0	40,5	51,9	-
Pu [5, 59]	0,96	14,6 ± 0,2	28,6 ± 0,3	39,7 ± 0,4	48,1 ± 0,9	11,8

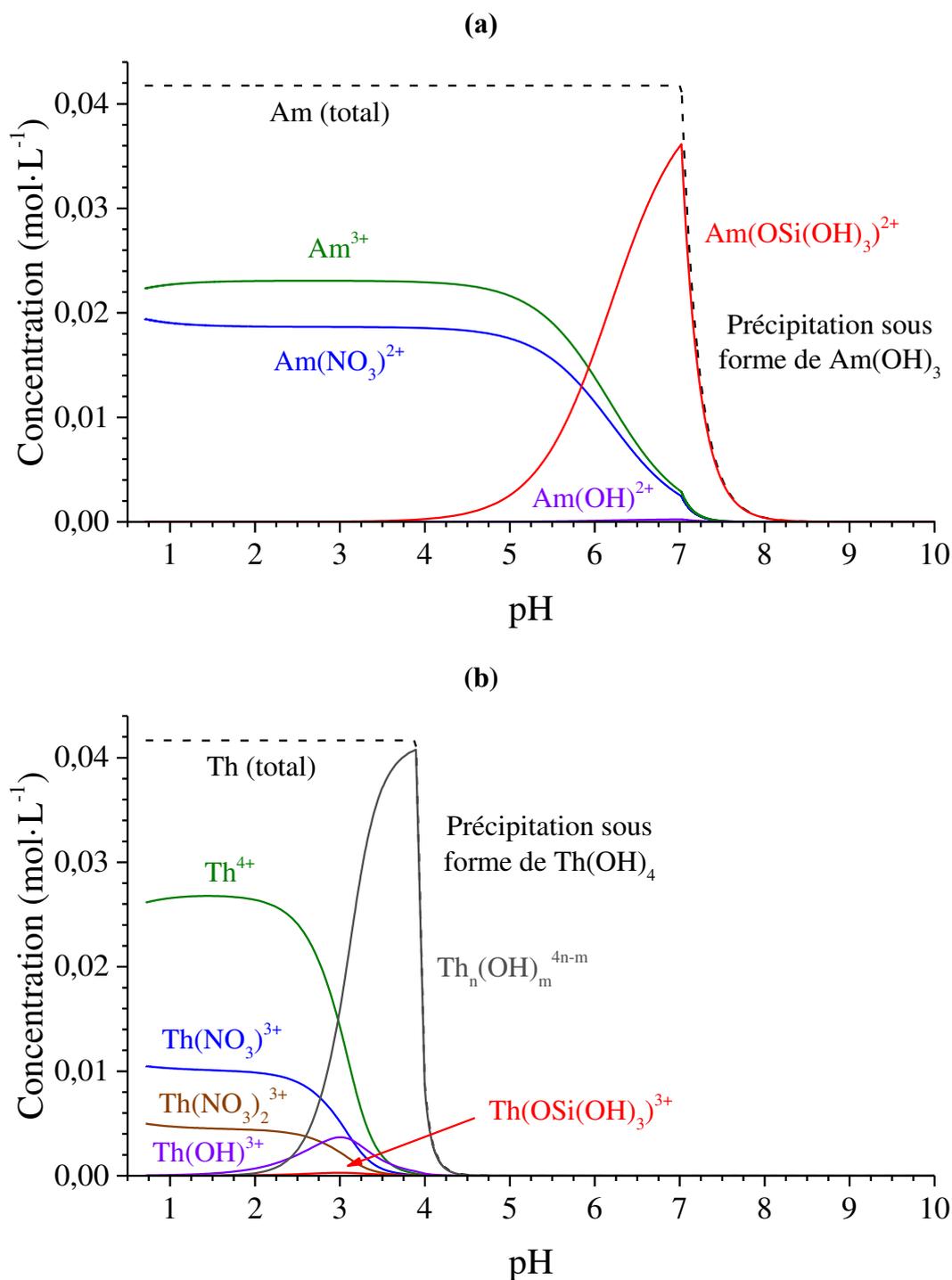


Figure VI-2 Diagrammes de spéciation obtenus pour Am(III) (a) et Th(IV) (b) en présence d'ions silicate, déterminés à température ambiante à l'aide du logiciel PhreeqC 2 en considérant des concentrations en Am (ou Th) et en ions silicate égales à $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Deux voies de synthèse ont été identifiées pour permettre la formation de ces complexes de silicates d'actinide trivalent, probables précurseurs de MSiO_4 :

- la première par complexation de l'ion M^{3+} en solution suivie d'un traitement en conditions hydrothermales. Cette méthode nécessite de se placer à des concentrations en réactifs très élevées et d'avoir une bonne maîtrise du pH au sein du milieu réactionnel pour favoriser la complexation de l'actinide par le silicate et limiter l'hydrolyse. Dans le cas du cérium et du plutonium, leur oxydation pour des valeurs élevées de pH s'avère également très contraignante pour assurer leur maintien au degré d'oxydation (III). Par conséquent, la réalisation de synthèses sous atmosphère inerte s'avère nécessaire. La contrainte liée à l'acidité du milieu réactionnel ne permet d'obtenir la phase MSiO_4 que sur une gamme restreinte de pH. Cela rend difficile la réalisation de synthèses en présence d'agents réducteurs, qui présentent généralement un fort impact sur le pH (cf. **V.4.1**).
- la seconde par dissolution d'un silicate d'élément trivalent à l'état solide (préalablement formé) suivi d'un traitement en conditions hydrothermales. Ce mode opératoire nécessite la préparation d'un précurseur silicaté à base d'actinide trivalent. La formation de ce type de phases est reportée à haute température à travers des protocoles de synthèse par voie solide similaires dans le cas du cérium, du plutonium (sous atmosphère réductrice), de l'américium et du curium (indépendamment de l'atmosphère de travail). Ces différents silicates présentant des structures similaires, notamment $\text{M}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$) et $\text{G-M}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$) (cf. **I.4.1** et **IV.1.3**). La formation de MSiO_4 à partir de ces précurseurs a été observée en conditions hydrothermales. Elle résulte, *a priori*, d'un mécanisme de dissolution suivi d'un phénomène de précipitation (caractérisé par un changement de morphologie mis en évidence au cours de cette étude), passant probablement par l'intermédiaire d'un complexe de silicate de M(III) en solution. L'élément trivalent s'oxyde puis précipite ensuite rapidement sous forme de MSiO_4 . Cependant, en raison des difficultés que représente la caractérisation des intermédiaires réactionnels au sein du milieu réactionnel, ce mécanisme reste encore à confirmer expérimentalement. La formation de ce complexe pourrait notamment s'expliquer par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si présentes dans la structure des silicates d'éléments trivalents. Cette méthode s'avère nettement moins contraignante que celle mise en œuvre à partir de précurseurs en solution notamment en terme d'atmosphère

de travail (possibilité de travailler sous air) et d'acidité du milieu réactionnel (large gamme d'acidités).

L'étape d'oxydation des complexes silicatés d'éléments trivalents peut être causée par l'eau durant le traitement en conditions hydrothermales, par l'action d'un oxydant plus fort tel que l'acide nitreux (formé par décomposition de l'acide nitrique) ou par des espèces formées sous l'effet de la radiolyse de l'eau (eau oxygénée, radicaux libres).

Dans le cas du plutonium, la synthèse par dissolution de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ou de $\text{G-Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en conditions hydrothermales ($T = 150^\circ\text{C}$, milieu chlorhydrique, $\text{pH}_{\text{initial}} = 4$) a été la seule à aboutir à la formation de PuSiO_4 . Toutes les phases silicates MSiO_4 formées adoptent une morphologie bipyramidale à base carrée, caractéristique des silicates de la famille des zircons.

Parmi les analogues retenus pour guider notre étude (Th, U, Ce), seul le cérium présente une réactivité directement comparable à celle du plutonium. Par conséquent, l'utilisation de cet élément pour simuler le comportement du plutonium en conditions de stockage apparaît comme le choix le plus approprié pour tenir compte de la possible formation de PuSiO_4 .

VI.2. Extrapolation des résultats à la formation de PuSiO_4 en conditions environnementales

La formation des silicates d'éléments tétravalents semble être favorisée en milieu réducteur (bien que la formation des silicates ne puisse être complètement exclue en milieu oxydant) et pour de fortes concentrations en espèces réactives. De plus, la formation des phases silicate semble possible à basse température dans le cas de CeSiO_4 ($T > 40^\circ\text{C}$) et de ThSiO_4 . Pour PuSiO_4 , la formation du silicate n'a été observée qu'à 150°C , faute d'expériences complémentaires, à plus basses températures, dans les conditions adaptées à sa formation.

En première approximation, ces résultats peuvent être rapprochés des conditions généralement envisagées pour le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde. En effet, dans ces conditions, le milieu est le plus souvent réducteur et riche en ions silicate, la température y est inférieure ou égale à 90°C tandis que la faible diffusion des espèces (paramètre généralement recherché) est de nature à conduire à des concentrations potentiellement importantes à l'échelle locale. En plus du caractère réducteur du milieu, la présence de Pu(III) est envisageable en raison des effets radiolytiques ou par introduction de

Pu(III) au sein des matrices de stockage spécifiques (comme les verres borosilicatés élaborés en conditions réductrices [60-63], les monazites, les zirconolites ou les perovskites [64]). Ainsi, dans ces conditions d'altération, la formation de silicates de plutonium tétravalent n'est pas à exclure, comme le suggèrent des résultats obtenus lors de l'altération de verres riches en Ce(III) [65].

En outre, la formation de colloïdes silicatés de Pu(IV), similaires à ceux observés pour des valeurs importantes de pH, pourrait également jouer un rôle sur la spéciation et la mobilité du plutonium dans les conditions du stockage. En effet, il est probable que ce type d'espèces présentent un impact sur la solubilité de l'oxyde de plutonium dans des milieux alcalins et riches en ions silicate, comme cela a été observé par Yusov et Fedoseev [66]. Les points isoélectriques des colloïdes de silicate d'actinide sont reportés inférieurs à ceux des oxydes : compris entre $\text{pH} = 2,6$ et $\text{pH} = 4,6$ pour les colloïdes de silicates de thorium, d'uranium et de neptunium tétravalents [10, 14, 16] contre des pH voisins de 8 pour les oxydes nanométriques correspondant [10, 14]. Ainsi, le plutonium présent au sein de tels colloïdes serait moins susceptible de s'adsorber à la surface des phases minérales présentes dans les aquifères et pourrait donc migrer sur de plus longues distances.

Néanmoins, ces interprétations sont à tempérer sur la base des conditions de stockage envisagées. En effet, dans le cadre du cycle électronucléaire français, la majeure partie du plutonium présent au sein des combustibles usés est en effet recyclée afin de produire des combustibles MOx. Cela a pour conséquence de réduire l'impact radiologique du plutonium en conditions de stockage et de rendre de possibles interactions entre le plutonium et les ions silicate moins pénalisantes que dans l'optique d'un cycle ouvert. De plus, au sein de la matrice de stockage envisagée pour le confinement des déchets de haute activité à vie longue (à savoir le verre R7T7), le plutonium est essentiellement présent au degré d'oxydation IV (> 90%) [61, 62], ce qui serait, *a priori*, moins favorable à la formation de PuSiO_4 qu'en cas de stabilisation de Pu(III) au sein de la matrice vitreuse.

Cependant, compte tenu des résultats obtenus au cours de ce travail, le développement d'études complémentaires relatives au comportement du plutonium et des éléments simulants apparaît comme capitale pour mieux appréhender le comportement des actinides en conditions de stockage et comprendre les mécanismes impliqués lors de la formation des silicates d'actinides tétravalents.

VI.3. Perspectives d'étude

Dans le prolongement direct de cette étude, une optimisation du protocole de synthèse développé pour PuSiO_4 apparaît nécessaire afin de préparer un échantillon exempt de phase secondaire ou d'augmenter la teneur de PuSiO_4 au sein des mélanges préparés. Une telle amélioration pourrait être obtenue en considérant des concentrations plus élevées en plutonium (III) et en ions silicate que celles utilisées au cours de cette étude, en opérant sous atmosphère inerte afin de limiter autant que possible l'oxydation rapide de ces précurseurs et donc la formation ultime de PuO_2 , dans des conditions d'acidité et de température adaptées à la formation de PuSiO_4 et en ajustant la durée de traitement en température.

La formation de PuSiO_4 présentant un bon degré de pureté est un préalable incontournable à la réalisation d'expériences de solubilité et de mesures de calorimétrie qui permettraient d'acquérir les données thermodynamiques associées à la formation de cette phase et d'établir son domaine de stabilité. Les propriétés thermodynamiques associées à CeSiO_4 sont également à déterminer, afin de palier à l'absence de données expérimentales sur cette phase. Une première étude a montré qu'en raison du caractère très réfractaire à la dissolution des zircons, l'équilibre chimique de la dissolution de CeSiO_4 n'a pas été atteint après plus de 2 mois d'altération à 90°C en milieu acide $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Une étude complémentaire de la complexation du plutonium et des autres actinides par les ions silicate apparaît également nécessaire afin de mieux appréhender la chimie de ces éléments. L'évaluation de la stœchiométrie et de la structure des complexes silicatés de Ce(III) et de Pu(III) en solution, ainsi que la détermination des constantes de complexation permettrait de mieux appréhender la chimie du plutonium en milieux environnementaux. En particulier, une étude approfondie des propriétés des colloïdes de silicate de Pu(IV) incluant notamment la détermination de leur taille, de leur structure et de leur point isoélectrique apparaît comme nécessaire pour évaluer leur stabilité et leur impact sur la mobilité du plutonium dans l'environnement.

Une étude plus complète des précurseurs solides silicatés de Pu(III) et de leur formation en fonction de la température apparaît également souhaitable afin d'en appréhender le comportement en température et lors de leur mise en contact avec une solution. En effet, assez peu de données ont été reportées au sujet des conditions de formation de $\text{Pu}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et de $\text{G-Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Notre étude a, en particulier, permis de démontrer la formation de silicate de

plutonium (III) sous atmosphère réductrice à des températures nettement inférieures à celles reportées dans la littérature (dès $T = 800^{\circ}\text{C}$ contre $T = 1350^{\circ}\text{C}$ [67-69]).

Une étude relative à la formation de PuSiO_4 à partir d'autres précurseurs de plutonium (III) pourrait également être envisagée, en particulier en considérant sa préparation par voie électrochimique. Cela permettrait d'affiner la comparaison entre le cérium et le plutonium pour les processus de formation de CeSiO_4 et de PuSiO_4 . Par ailleurs, l'étude de l'altération de verres riches en plutonium (III) pourrait également enrichir notre compréhension sur la formation potentielle de telles espèces en conditions de stockage. La formation de PuSiO_4 en présence d'ions complexants n'est pas non plus totalement à exclure, notamment à travers l'impact des ions carbonate (dans des conditions de formation spécifiques) ou d'espèces telles que les acides humiques sur la mobilisation du plutonium en solution, le rendant disponible pour interagir avec les ions silicate.

La réalisation de suivis *in-situ* des séquences réactionnelles conduisant à la formation de MSiO_4 en conditions hydrothermales a également été envisagée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) dans le cadre de ce travail. Dans ce cadre, le développement d'une cellule adaptée à ces mesures a été entrepris même s'il n'a pas été possible de mettre en œuvre ce dispositif dans la durée impartie. De telles expériences devraient être réalisées très prochainement. La mise en place de suivis similaires par spectroscopies Raman et infrarouge ou par RMN (^{17}O ou ^{29}Si) pourrait également contribuer à l'amélioration des connaissances relatives aux intermédiaires réactionnels impliqués lors de la formation de MSiO_4 et permettre *in fine* de proposer un mécanisme de formation.

L'étude de la substitution des groupements silicate par des groupements hydroxyde ou carbonate présente un intérêt très important aussi bien à travers leur impact potentiel sur la structure cristallographique de la maille de MSiO_4 que sur les conséquences sur la solubilité de telles phases et les données thermodynamiques associées.

En dernier lieu, les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'envisager précisément les essais à réaliser sur les phases silicatées à base d'actinide. L'étude de la formation de NpSiO_4 pourrait notamment être envisagée sous atmosphère inerte à partir de solutions de Np(IV) (en présence d'ions carbonate) ou de Np(III) obtenues par voie électrochimique (formation de silicates de Np(III) n'ayant pas été observée par traitement à haute température [67, 68]). La formation du silicate d'américium (IV), décrite par Keller en milieu carbonate [1, 2], pourrait également être envisagée à partir précurseurs silicatés

d'américium (III) formés par voie sèche à haute température [67, 68] puis altération en phase aqueuse en milieu oxydant.

D'un point de vue général, l'approfondissement des connaissances relatives au comportement chimique des silicates d'actinide, dont cette étude constitue une première étape, permettrait de mieux appréhender l'impact des espèces silicatées sur la solubilité et la mobilité des actinides en conditions environnementales. En effet, malgré une abondance certaine de ces anions en conditions de stockage, les interactions entre actinides et ions silicate demeurent encore très largement méconnues alors que, d'après les résultats obtenus, elles ne devraient pas demeurer systématiquement négligeables.

Références

1. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO_4 der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41-48.
2. C. Keller, *Über die Festkörperchemie der Actiniden-oxide*. Karlsruhe Kernforschungszentrum report, 1964. **KFK 225**.
3. C. Frondel and R. L. Collette, *Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite*. The American Mineralogist, 1957. **42**, 759-765.
4. R. Valero, *Mécanismes de la synthèse hydrothermale du zircon*. 1997, Ph.D. Thesis. Université de Haute Alsace: Mulhouse, France.
5. A. B. Yusov, A. M. Fedosseev and C. H. Delegard, *Hydrolysis of $Np(IV)$ and $Pu(IV)$ and their complexation by aqueous $Si(OH)_4$* . Radiochimica Acta, 2004. **92**, 869-881.
6. M. P. Jensen, *Competitive complexation studies of europium(III) and uranium(VI) complexation by aqueous orthosilicic acid*. 1994, Ph.D. Thesis. Florida State University: Tallahassee, FL, United States.
7. A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, *Reaction of $Np(IV)$ with orthosilicic acid, $Si(OH)_4$, in acid solutions*. Radiochemistry, 2004. **46**, 115-120.
8. E. M. Pazukhin, A. S. Krivokhatskii and E. G. Kudryatsev, *Possible formation of $Pu(IV)$ complexes with silicic acid*. Soviet Radiochemistry, 1990. **32**, 26-32.
9. V. Peretroukhine, C. Riglet-Martial, H. Capdevila, V. Calmon, P. Bienvenu and I. Laszak, *Effect of soluble silicates on the solubility of thorium(IV) hydrous oxide*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2002. **Supplement**, 516-519.
10. C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A. C. Scheinost and H. Zänker, *Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013. **103**, 197-212.
11. C. Riglet-Martial, I. Laszak, L. Bion and P. Vitorge, *Competition carbonate-silicate sur la complexation des actinides en milieu argileux riche en silice*. CEA, 2000. **Note Technique**, SAMRA 01-0012
12. H. Zänker and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides : A brief review*. Journal of Contaminant Hydrology, 2014. **157**, 87-105.
13. H. Zänker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler and A. Ikeda-Ohno, *Oxyhydroxy silicate colloids: a new type of waterborne actinide(IV) colloids*. Chemistry Open, 2016. **5**, 174-182.
14. I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard and H. Zänker, *Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011. **75**, 352-367.
15. I. Ulbricht, *Bildung von Kolloiden des tetravalenten Urans unter Einfluss von Silikat in neutralen und schwachalkalischen wässrigen Systemen*. 2010, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
16. R. Husar, *Investigation into the formation of nanoparticles of tetravalent neptunium in slightly alkaline aqueous solution*. 2015, Ph.D. Thesis. Technischen Universität Dresden: Dresden, Germany.
17. R. Husar, S. Weiss, C. Hennig, R. Hübner, A. Ikeda-Ohno and H. Zänker, *Formation of Neptunium(IV) – Silica Colloids at Near-Neutral and Slightly Alkaline pH*. Environmental science & technology, 2015. **49**, 665-671.
18. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for $ThO_2(am)$ solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.

19. T. S. Neill, K. Morris, C. I. Pearce, N. K. Sherriff, M. G. Burke, P. A. Chater, A. Janssen, L. S. Natrajan and S. Shaw, *Stability, composition and core-shell particle structure of uranium(IV)-silicate colloids*. Environmental science & technology, 2018. **52**, 9118–9127.
20. N. N. Krot, V. P. Shilov, A. B. Yusov, I. G. Tananaev, M. S. Grigoriev, A. Y. Garnov, V. P. Perminov and L. N. Astafurova, *Plutonium(IV) precipitates formed in alkaline media in the presence of various anions*. Pacific Northwest National Laboratory, 1998. PNNL-11901 UC-2030
21. J. M. S. Skakle, C. L. Dickson and F. P. Glasser, *The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂*. Powder diffraction, 2000. **15**, 234-238.
22. R. L. Putnam, *Formation energetics of ceramic waste materials for the disposal of surplus weapons plutonium*. 1999, Ph.D. Thesis. Princeton University: Princeton, NJ, United States.
23. H. Xu and Y. Wang, *Prediction of Thermodynamic property of Pu-zircon and Pu-pyrochlore*. Plutonium Futures - The Science, 2000, 363.
24. M. A. Williamson, J. C. Huang and R. L. Putnam, *Fundamental thermodynamics of actinide-bearing mineral waste forms*. U.S. Department of Energy, 2000. LA-UR-01-0387
25. E. D. A. Ferriss, R. C. Ewing and U. Becker, *Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions*. American Mineralogist, 2010. **95**, 229-241.
26. R. L. Putnam, U. F. Gallegos, B. B. Ebbinghaus, A. Navrotsky, K. B. Helean, S. V. Ushakov, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates and M. A. Williamson, *Formation energetics of ceramic phases related to surplus plutonium disposition*. Ceramic Transactions, 2001. **102**.
27. L. H. Fuchs and E. Gebert, *X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites*. The American Mineralogist, 1958. **43**, 243-248.
28. L. H. Fuchs and H. R. Hoekstra, *The preparation and properties of uranium(IV) silicates*. The American Mineralogist, 1959. **44**, 1057-1063.
29. H. R. Hoekstra and L. H. Fuchs, *Synthesis of coffinite - USiO₄*. Science, 1956. **123**, 105.
30. S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H. P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R. C. Ewing and N. Dacheux, *First experimental determination of the solubility constant of coffinite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016. **181**, 36-53.
31. D. T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, S. Szenknect and J. Ravau, *How to explain the difficulties in the coffinite synthesis from the study of uranothorite?* Inorganic Chemistry, 2011. **50**, 11117-11126.
32. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, USiO₄, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687-6696.
33. S. Szenknect, D. T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge and N. Dacheux, *From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of USiO₄*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**, 6957-6968.
34. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, J. Ravau, C. Poinssot and N. Dacheux, *Purification of uranothorite solid solutions from polyphase systems*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **441**, 73-83.
35. D. T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, C. Poinssot, J. Ravau and H. P. Brau, *Preparation and characterization of synthetic Th_{0.5}U_{0.5}SiO₄ uranothorite*. Progress in Nuclear Energy, 2012. **57**, 155-160.

36. N. Clavier, S. Szenknect, D. T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot and N. Dacheux, *From thorite to coffinite: A spectroscopic study of $Th_{1-x}U_xSiO_4$ solid solutions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118, 2014. **118**, 302-307.
37. D. T. Costin, *Solutions solides d'uranothorite : de la préparation à la dissolution*. 2012, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
38. S. Labs, C. Hennig, S. Weiss, H. Curtius, H. Zänker and D. Bosbach, *Synthesis of coffinite, $USiO_4$, and structural investigations of $U_xTh_{(1-x)}SiO_4$ solid solutions*. Environmental science & technology, 2014. **48**, 854-860.
39. J. D. Bauer, S. Labs, S. Weiss, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, V. Milman, A. Perlov, H. Curtius, D. Bosbach, H. Zänker and B. Winkler, *High-pressure phase transition of coffinite, $USiO_4$* . The Journal of physical chemistry C., 2014. **119**, 25141-25149.
40. X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, S. Labs, N. Clavier, C. Poinssot, S. V. Ushakov, H. Curtius, D. Bosbach, R. C. Ewing, P. C. Burns, N. Dacheux and A. Navrotsky, *Thermodynamics of formation of coffinite, $USiO_4$* . Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**, 6551-6555.
41. S. Labs, *Secondary uranium phases of spent nuclear fuel - coffinite, $USiO_4$, and studtite, $UO_4 \cdot 4H_2O$ - Synthesis, characterization, and investigations regarding phase stability*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2015. **267**.
42. J. Mulak, *Crystal field parameters in $USiO_4$, from temperature dependence of paramagnetic susceptibility*. Journal of Solid State Chemistry, 1977. **21**, 117-126.
43. V. Pointeau, A. P. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Synthesis and characterization of coffinite*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **393**, 449-458.
44. A. P. Deditius, V. Pointeau, J. M. Zhang and R. C. Ewing, *Formation of nanoscale Th-coffinite*. American Mineralogist, 2012. **97**, 681-693.
45. F. X. Zhang, V. Pointeau, L. C. Shuller, D. M. Reaman, M. Lang, L. Zhenxian, J. Hu, W. R. Panero, U. Becker, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Structural transitions and electron transfer in coffinite, $USiO_4$, at high pressure*. American Mineralogist, 2009. **94**, 916-920.
46. A. P. Deditius, S. Utsunomiya, V. Pointeau and R. C. Ewing, *Precipitation and alteration of coffinite ($USiO_4 \cdot nH_2O$) in the presence of apatite*. European Journal of Mineralogy, 2010. **22**, 75-88.
47. J. Lian, J. M. Zhang, V. Pointeau, F. X. Zhang, M. Lang, F. Y. Lu, C. Poinssot and R. C. Ewing, *Response of synthetic coffinite to energetic ion beam irradiation*. Journal of Nuclear Materials, 2009. **393**, 481-486.
48. J. M. Zhang, F. Y. Lu, V. Pointeau, F. X. Zhang, M. Lang, C. Poinssot, J. Lian and R. C. Ewing, *Irradiation effects of synthetic coffinite ($USiO_4$) studied by in-situ TEM*. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2009. **1193**, 9-14.
49. H. S. Reynolds, *Synthesis, characterisation and dissolution studies of the uranium mineral coffinite*. 2013, Ph.D. Thesis. Royal Melbourne Institute of Technology University: Melbourne, Australia.
50. E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé and L. Duro, *Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie*. Applied Geochemistry, 2014 **49**, 225-236.
51. R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A., 1976. **32**, 751-767.
52. R. J. Lemire, J. Fuger, K. Spahiu, J. C. Sullivan, H. Nitsche, W. J. Ullman, P. Potter, P. Vitorge, M. H. Rand, H. Wanner and J. Rydberg, *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. 2001: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France

53. B. Allard, H. Kipatsi and J. O. Lijenzin, *Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1980. **42**, 1015-1027.
54. S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe and J. O. Stoffer, *The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **149**, C623-C630.
55. R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. H. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 2003: OECD-NEA: Issy-les-Moulineaux, France
56. W. Wadsak, E. Hrncsek and K. Irlweck, *Formation of americium(III) complexes with aqueous silicic acid*. Radiochimica Acta, 2000. **88**, 61-64.
57. P. Thakur, D. K. Singh and G. R. Choppin, *Polymerization study of $o\text{-Si(OH)}_4$ and complexation with Am(III), Eu(III) and Cm(III)*. Inorganica Chimica Acta, 2007. **360**, 3705-3711.
58. P. J. Panak, M. A. Kim, R. Klenze, J. I. Kim and T. Fanghänel, *Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid*. Radiochimica Acta, 2005. **93**, 133-139.
59. V. Neck and J. I. Kim, *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. **89**, 1-16.
60. X. Feng, H. Li, L. L. D. L. Li, J. G. Darab, M. J. Schweiger, J. D. Vienna, B. C. Bunker, P. G. Allen, J. J. Bucher, I. M. Craig, N. M. Edelstein, D. K. Shuih, R. C. Ewing, L. M. Wang and E. R. Vance, *Distribution and solubility of radionuclides in waste forms for disposition of plutonium and spent nuclear fuels : preliminary results*. Ceramics Transactions, 1999. **93**, 409-420.
61. C. Lopez, *Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires limite d'incorporation et compréhension des mécanismes*. 2002, Ph.D. Thesis. Université de Paris XI: Orsay, France.
62. J. N. Cachia, *Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate - Application aux actinides dans les verres nucléaires*. 2005, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
63. S. Bahl, S. Peugeot, I. Pidchenko, T. Pruessmann, J. Rothe, K. Dardenne, J. Delrieu, D. Fellhauer, C. Jégou, H. Geckeis and T. Vitova, *Pu Coexists in Three Oxidation States in a Borosilicate Glass: Implications for Pu Solubility*. Inorganic Chemistry, 2017. **56**, 13982-13990.
64. B. D. Begg, E. R. Vance and S. D. Conradson, *The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite*. Journal of Alloys Compounds, 1998. **271-273**, 221-226.
65. P. Jollivet, C. Lopez, C. Den Auwer and E. Simoni, *Evolution of the local environment of cerium and neodymium during simplified SON68 glass alteration*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **346**, 253-265.
66. V. P. Shilov and A. M. Fedoseev, *Solubility of Pu(IV) in Weakly Alkaline Solutions (pH 9-14) Containing Silicate Anions*. Radiokhimiya, 2003. **45**, 491-494.
67. I. B. de Alleluia, *Festkörperchemische Untersuchungen zum System Uranoxid-Dysproxiomoxid über Silikate der dreiwertigen Transurane (Pu, Am, Cm)*. 1979, Ph.D. Thesis. Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe: Karlsruhe, Germany.
68. I. B. de Alleluia, U. Berndt and C. Keller, *Silicates of tervalent transuranium elements*. Revue de Chimie Minérale, 1983. **20**, 441-448.
69. T. Uchida, S. Nakamichi, T. Sunaoshi, K. Morimoto, M. Kato and Y. Kihara, *Phase states in the Pu-Si-O ternary system*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2010. **9**.

Annexes

A. Techniques de caractérisation

Dans cette partie sont explicitées les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude et les conditions opératoires associées.

A.1. Spectroscopie UV-visible

Les analyses UV-visible sur les échantillons en thorium, uranium et cérium ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un spectromètre Shimadzu UV-3600 dans des cuves en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), avec un trajet optique de 1 cm, sur une gamme de longueur d'onde comprise entre $\lambda = 350$ nm et $\lambda = 900$ nm avec un pas de mesure de 1 nm.

Le thorium ne présentant pas de bandes d'absorption dans le spectre visible, les expériences réalisées pour cet élément ont visé à déterminer la concentration résiduelle en silicium dans les solutions surnageantes obtenues à l'issue des synthèses hydrothermales. Cette concentration a été déterminée par une méthode commerciale basée sur la formation de complexes hétéropolyacides de couleur jaune, obtenus par complexation des ions molybdate par les ions silicate (test Spectroquant 1.00857, Merck). Le suivi de l'absorbance de ces complexes à $\lambda = 410$ nm et l'application de la loi de Beer-Lambert permettent de suivre la concentration en ions silicate (ou silice colloïdale) en solution sur une gamme de concentrations comprises entre $C_{Si} = 2 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ et $C_{Si} = 2 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Cette méthode d'analyse a été privilégiée à une étude par ICP-OES en raison des concentrations élevées en ions sodium présentes dans les solutions de synthèse.

Les analyses par spectroscopie UV-visible réalisées sur les échantillons de neptunium et de plutonium ont été réalisées au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE grâce à un spectromètre Varian Cary 6000i relié à un porte cuve situé en boîte à gants par un système de fibres optiques (10 m de longueur). Les mesures ont été réalisées sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 350 à 900 nm avec un pas de mesure de 1 nm dans des cuves de mesure en PMMA ayant un trajet optique de 1 cm ou dans des cuves en verre ayant un trajet optique de 1 mm.

A.2. Spectroscopie infrarouge

Les mesures réalisées par spectroscopie infrarouge pour les échantillons en thorium, uranium et cérium ont été effectuées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer FTIR Spectrum 100 instrument. Les spectres ont été obtenus en réflexion totale sur une cellule de mesure ATR (Attenuated Total Reflectance) avec un cristal diamant. Les acquisitions ont été réalisées entre $\nu = 4000$ cm^{-1} et $\nu = 300$ cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} et répétées 5 fois.

Les analyses sur les échantillons en neptunium et en plutonium ont été réalisées au laboratoire LN1 de l'installation ATALANTE grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à double faisceau, Vertex 70 de Bruker Optics, équipé d'une cellule ATR avec un cristal diamant dont la mesure est déportée en boîte à gants. Les acquisitions ont été réalisées entre $\nu = 4000$ et $\nu = 600$ cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} et répétées 60 fois.

A.3. Spectroscopie μ -Raman

L'acquisition des spectres μ -Raman pour les échantillons en thorium, uranium et cérium a été réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un spectromètre Horiba-Jobin Yvon Aramis équipé d'un laser Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) ($\lambda = 532$ nm) de puissance réglable jusqu'à 60 mW par l'utilisation de filtres. Le rayonnement laser a été focalisé grâce à un microscope confocal Olympus BX 41 équipé d'un objectif donnant un grandissement $\times 50$. Cette focalisation conduit à des analyses sur une surface de l'ordre de 1 μm^2 avec une puissance surfacique réglable jusqu'à 39 mW. Les analyses ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 4000 à 100 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} avec des temps d'acquisition compris en 1 et 3600 s.

Les mesures μ -Raman pour les échantillons en neptunium et en plutonium ont été réalisées au laboratoire LN1 de l'installation ATALANTE sur un spectromètre Horiba-Jobin Yvon LabRam HR Evolution couplé avec un poste de mesure externe (Optique Peter) en boîte à gants par fibre optique (10 m). Le spectromètre est équipé d'un laser Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) de puissance réglable jusqu'à 100 mW. L'interface en boîte à gants est montée sur un microscope confocal avec un objectif donnant un grandissement $\times 20$, cette focalisation conduit à l'analyse d'une surface de l'ordre de 3 μm^2 . Les analyses ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 1800 à 100 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} avec des temps d'acquisition compris entre 200 et 3600 s.

A.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X utilisées pour caractériser les échantillons présentés au cours de cette étude ont été réalisées sur différents diffractomètres avec des techniques de préparation des échantillons dépendant de la nature de ceux-ci :

- Échantillons en cérium

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres en cérium a été réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'une anticathode au cuivre (raies K_{α} : $\lambda(K_{\alpha_1}) = 1,54059 \text{ \AA}$, $\lambda(K_{\alpha_2}) = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'un détecteur de type linéaire Bruker Linx Eye, ainsi que sur l'installation HERA sur un diffractomètre PANanalytical X-pert pro, en configuration θ - θ équipé d'une anticathode au cuivre (raie K_{α}) et d'un détecteur de type linéaire X'Ceerator. Les échantillons de poudre utilisés ont été broyés puis déposés sur un porte-échantillon métallique. La surface de l'échantillon a été arasée avec une lame de verre afin d'obtenir une surface la plus plane possible sans induire d'orientation préférentielle. Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés ont été acquis sur un domaine allant de $2\theta = 5^{\circ}$ à $2\theta = 100^{\circ}$ avec un pas de $0,019^{\circ}$.

- Échantillons en thorium et en uranium

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres en thorium et en uranium a été réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'une anticathode au cuivre (raies K_{α}) et d'un détecteur de type linéaire Bruker Linx Eye. Les échantillons de poudre utilisés ont été broyés, déposés sur des assiettes porte-échantillon en acier inoxydable après quoi leur surface a été arasée avec une lame de verre pour obtenir une surface la plus plane possible sans induire d'orientation préférentielle. Afin de maintenir le double confinement de ces échantillons radioactifs, ceux-ci sont placés dans un support équipé d'un dôme en plastique étanche, transparent aux rayons X, équipé d'un couteau métallique pour éviter les effets de diffraction pouvant être liés à cet équipement (le second confinement étant assuré au cours de la mesure par la chambre de mesure du diffractomètre. Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés ont été acquis sur un domaine allant de $2\theta = 5^{\circ}$ à $2\theta = 100^{\circ}$ avec un pas de $0,019^{\circ}$.

- Échantillons en plutonium

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres en plutonium a été réalisée au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'une anticathode au cuivre (raies K_{α}) et d'un détecteur de type linéaire Bruker Linx Eye. La préparation de ces échantillons est réalisée en boîte à gants. Un prélèvement d'environ 20 mg de l'échantillon est mélangé par co-broyage avec 20 mg d'une poudre d'or à 99,96% de pureté (Alpha Aesar) servant d'étalon interne. Ce mélange est alors ajouté à une résine non diffractante constituée de colle (~ 250 mg) et d'acétone (80 μ L). Un dépôt est alors réalisé, après homogénéisation du mélange, sur une assiette porte-échantillon en acier inoxydable, permettant de fixer la matière sur ce support et est laissé à sécher durant 24 heures avant d'être sorti de boîte à gants. Un contrôle radiologique est alors réalisé afin de s'assurer de l'absence de contamination en périphérie du dépôt. Afin de maintenir le double confinement de ces échantillons radioactifs, ceux-ci sont placés dans un support équipé d'un dôme en plastique étanche, transparent aux rayons X, équipé d'un couteau métallique. Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés ont été acquis sur un domaine allant de $2\theta = 5^{\circ}$ à $2\theta = 100^{\circ}$ avec un pas de $0,02^{\circ}$.

- Échantillons en neptunium

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres en neptunium a été réalisée au laboratoire L7 de l'installation ATALANTE sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'une anticathode au cuivre (raies K_{α}) et d'un détecteur de type linéaire Bruker Linx Eye. Pour pouvoir enregistrer des DRX sur des échantillons radioactifs, un porte-échantillon spécialement nucléarisé a été utilisé. Il consiste en une cellule pouvant à la fois se connecter sur une boîte à gants et servir de porte-échantillon pour le diffractomètre. Le passage des faisceaux de rayons X incidents et diffractés est rendu possible par une fenêtre en béryllium.

Les échantillons de poudre utilisés sont co-broyés avec une poudre d'or à 99,96% de pureté (Alpha Aesar), servant d'étalon interne, puis mélangés avec de la graisse non diffractante (vaseline), permettant de fixer la poudre à analyser sur le porte-échantillon et limiter la contamination interne de la cellule. Ce mélange est ensuite étalé sur une plaque en silicium monocristallin. Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés ont été acquis sur un domaine allant de $2\theta = 5^{\circ}$ à $2\theta = 100^{\circ}$ avec un pas de $0,02^{\circ}$.

A.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques des échantillons de silicate de thorium et de cérium présentés dans cette étude ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule grâce à une ATG Mettler Toledo TGA/SDTA 851 et une ATG SETARAM SETSYS evolution. Les mesures ont été réalisées sous air ou sous argon de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Dans le cas des mesures réalisées sur l'ATG SETARAM, les gaz générés ont été analysés par spectroscopie de masse grâce à un analyseur quadripolaire.

A.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations MEB réalisées sur les échantillons en thorium et en cérium ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un microscope à balayage électronique FEI Quanta 200, équipé soit d'un détecteur Everhart-Thornley (ETD) pour les électrons secondaires, soit d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSED). Les observations ont été réalisées sous un vide secondaire avec une basse tension d'accélération (2 à 4 kV) afin d'obtenir des images en haute résolution. Les analyses topographiques ont été réalisées sur une faible quantité de poudre déposée soit sur un scotch carbone placé sur un support métallique, soit sur un support métallique ayant préalablement subi un polissage miroir (préparation réalisée par dispersion de l'échantillon dans l'éthanol et dépôt de cette suspension sur le support), sans préparation préalable du matériau.

Les poudres à base de plutonium ont été analysées sur l'installation ATALANTE par le Laboratoire de Caractérisation des Combustible (LCC) sur un microscope électronique à balayage Zeiss SUPRA-55. Les micrographies ont été réalisées en mode électrons secondaires avec deux détecteurs différents, un de type Everhart Thornley et le second de type In-Lens. Les observations ont été réalisées sous vide secondaire avec une tension d'accélération comprise entre 5 et 10 kV. Les échantillons ont été préparés par dépôt sur un scotch carbone collé sur un plot métallique suivi d'une métallisation de surface à l'or.

A.7. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les micrographies en microscopie électronique à transmission ont été enregistrées à l'Université de Montpellier à l'aide d'un appareillage JEOL 1200 EX II équipé d'une caméra

numérique bas de colonne EMSIS modèle Quemesa. La tension d'accélération du faisceau d'électron est de 120 kV. Avant observation, les échantillons sont finement broyés et dispersés dans de l'éthanol, après quoi un dépôt est réalisé sur une grille support en cuivre recouverte de carbone.

A.8. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Les mesures ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) ont été réalisées sur l'installation ATALANTE au LI2 sur un spectromètre Activa M Horiba Jobin Yvon et à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule sur un spectromètre Spectro Arcos EOP. Ces mesures ont été effectuées après étalonnage de l'appareil pour la détection des éléments visés à l'aide de solution standards (préparées par dilution d'étalon SPEX, répartis sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à 15 mg·L⁻¹) par dilution des prélèvements réalisés (dans une solution d'acide nitrique à 1%) afin de se placer dans la gamme d'étalonnage. Les longueurs d'onde des raies utilisées lors de la détermination des concentrations élémentaires en solution sont :

- pour le silicium : $\lambda = 152,67$ nm, $\lambda = 212,41$ nm, $\lambda = 251,61$ nm et $\lambda = 288,16$ nm
- pour le cérium : $\lambda = 380,15$ nm et $\lambda = 404,08$ nm
- pour le thorium : $\lambda = 274,72$ nm, $\lambda = 283,23$ nm, $\lambda = 283,73$ nm et $\lambda = 401,91$ nm
- pour l'uranium : $\lambda = 279,30$ nm, $\lambda = 385,96$ nm et $\lambda = 409,01$ nm

A.9. Analyse du carbone inorganique total (TIC)

Les analyses de concentration en carbone inorganique total ont été réalisées à l'issue des traitements hydrothermaux pour les échantillons de ThSiO₄ synthétisés en présence d'ions carbonate l'aide d'un analyseur TIC-TOC Shimadzu TOC-V CSH à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

A.10. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les analyses SAXS présentées dans cette étude ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, par mesures en transmission sur un appareillage Xenocs équipé d'une anode au molybdène ($\lambda(K_\alpha) = 0,70926 \text{ \AA}$), utilisant un détecteur plan MAR345 2D. Cet équipement permet de réaliser des observations sur une gamme de q comprise entre $0,3 \text{ nm}^{-1}$ et 35 nm^{-1} (q correspondant à la longueur du vecteur du réseau réciproque) avec un pas de $0,02 \text{ nm}^{-1}$. Le monochromatisme du signal est assuré par un miroir Xenocs Fox2D. Deux jeux de fente incurvées (afin d'éviter les phénomènes d'aberration optiques) assurent la collimation du faisceau, le délimitant à une section carrée de $0,8 \text{ mm}$ de large au niveau de l'échantillon. La distance entre les échantillons et le détecteur est fixée autour de 750 mm et calibrée grâce par une mesure sur un échantillon de bécéate d'argent. La moyenne azimutale des données bidimensionnelles obtenues par le détecteur MAR345 a été obtenue par le logiciel FIT2D en tenant compte du bruit de fond du détecteur, en soustrayant la contribution des parois du capillaire et en moyennant le signal par rapport à l'intensité du faisceau.

L'ensemble des mesures ont été réalisées dans des capillaires en verre d'une épaisseur de 1 mm . Afin de maintenir le double confinement des échantillons radioactifs, les capillaires utilisés sont scellés (par ajout d'une colle réticulant sous rayonnement UV) après insertion de l'échantillon dans ceux-ci. Ce scellement permet également de protéger les échantillons de l'évaporation par échauffement sous le faisceau de rayons X ou par chauffage externe. Dans le cas des mesures SAXS réalisées en température à $T = 40^\circ\text{C}$ et $T = 60^\circ\text{C}$, les échantillons ont été placés dans un dispositif de chauffe équipé avec des fenêtres en kapton.

A.11. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X pour les échantillons en cérium et en plutonium ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Les acquisitions ont été réalisées aux seuils L_{III} du cérium (5735 eV) et L_{III} du plutonium (18057 eV).

Les mesures sur les échantillons en cérium ont été réalisées en fluorescence sur des pastilles d'échantillons purs de 100 à 200 mg.

Du fait des contraintes liées à la manipulation d'échantillons radioactifs, les échantillons en plutonium nécessitent la mise en œuvre de quantités de matière nettement plus faibles (de l'ordre de 1 mg de Pu par échantillon). Ces échantillons ont été préparés aux laboratoires L18 et LN1 de l'installation ATALANTE. Le mode opératoire consiste à préparer un mélange homogène entre l'échantillon et 40 mg de polyéthylène par co-broyage dans du toluène, une fois le mélange sec, celui-ci est pastillé dans une matrice de pastillage oblongue de faible dimension ($L \times l \times h = 6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) obtenu par pressage uni-axial sous une pression de 20 bars pendant 5 minutes. Cette pastille est ensuite enrobée dans une autre pastille en polyéthylène de plus large dimension ($L \times l \times h = 13 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) de 100 mg de polyéthylène obtenue par pressage uni-axial sous une pression de 20 bars pendant 5 minutes (ce mode opératoire réduisant le risque de contamination radiologique par la suite). Les pastilles ainsi préparées sont sorties de boîte à gants et placées dans cellules de mesures dédiées dans lesquelles le double confinement est assuré par une double épaisseur de feuilles de kapton. Les mesures sur ces échantillons ont été réalisées en fluorescence.

Les mesures réalisées sur l'échantillon liquide de plutonium en milieu fortement alcalin concentré en métasilicate de sodium ont été réalisées en plaçant un prélèvement de 280 μL de solution dans une cellule étanche équipée de fenêtres en kapton. Les mesures sur cet échantillon ont été réalisées en transmission et en fluorescence.

Les spectres XAS collectés ont été étalonnés en énergie grâce à des références mesurées à intervalle régulier. La position de l'énergie de seuil E_0 a été fixée de façon arbitraire au niveau maximum de la courbe d'absorption, correspondant à l'intersection entre la courbe dérivée et l'axe des abscisses.

L'ensemble des données ont été traitées en utilisant les programmes ATHENA et ARTEMIS inclus dans la suite IFFEFIT [2]. Les calculs *ab initio* des spectres EXAFS permettant de déterminer les distances interatomiques à partir de modèles initiaux calculés ont été réalisés en utilisant le programme FEFF.9.

B. Affinement des DRX sur poudre

Les affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre réalisés dans le cadre de cette étude ont été menés grâce au logiciel FullProf [3]. Cette annexe va décrire la méthodologie générale suivie au cours des affinements réalisés par la méthode de Le Bail [4] et la méthode de Rietveld [5].

B.1. Sélection des symétries et paramètres de maille initiaux

A partir des diffractogramme de rayons X sur poudre, les phases formées ont pu être identifiées en se basant sur les données reportées dans la littérature. Les principales symétries rencontrées dans cette étude correspondent d'une part à celle des phases silicates $MSiO_4$: structure type zircon (groupe d'espace $I4_1/amd$) et structure de type huttonite (groupe d'espace $P2_1/n$) ; d'autre part à celles correspondant aux phases oxydes MO_2 associées aux différentes phases étudiées, de structure cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Les paramètres de maille pris comme référence pour l'affinement ont été rassemblés dans le **Tableau B-1**. L'or pris comme référence interne dans le cadre des expériences en plutonium et en neptunium possède une structure cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) avec comme paramètre de maille $a = 4,0786 \text{ \AA}$ [6].

Tableau B-1 Paramètres des mailles pris comme référence pour les silicates et oxydes des éléments d'intérêt.

M	α - $MSiO_4$			MO_2	
	a (Å)	c (Å)	référence	a (Å)	référence
Pu	6,906	6,221	[7]	5,396	[8]
Ce	6,9564	6,1953	[9]	5,4097	[10]
Np	6,950	6,243	[7]	5,4341	[11]
U	6,9879	6,2614	[12]	5,4682	[11]
Th	7,1328	6,3188	[13]	5,5960	[14]
β - $MSiO_4$					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	référence
Th	6,784	6,974	6,500	104,92	[13]

B.2. Affinement par la méthode de Le Bail

Les affinements réalisés par la méthode des moindres carrés sur la suite de logiciels FullProf ont été réalisés en tenant compte des paramètres expérimentaux des équipements utilisés et en approximant les pics obtenus sur les diffractogrammes expérimentaux par des pseudo-fonctions de Voigt. L'affinement des paramètres de maille par la méthode de Le Bail a été conduit selon la procédure suivante :

- la contribution du fond continu sur les diffractogrammes sur poudre expérimentaux est définie manuellement. Le signal attribuable au support métallique utilisé pour les mesures est alors exclu de l'affinement.
- les paramètres de régression (décalage du point zéro et le décalage en hauteur d'échantillon) sont ensuite ajustés. Cette étape est particulièrement importante dans le cas des diffractogrammes obtenus en neptunium et en plutonium afin de corriger les décalages important pouvant être liés aux méthodes de préparation des échantillons (en utilisant comme référence la position des pics de diffraction de l'or ajouté comme étalon interne).
- les paramètres de maille ajustables pour les phases considérées (dépendant du groupe d'espace) sont ensuite ajustés.
- les paramètres de profils (facteur de forme et largeur à mi-hauteur des pics) sont ensuite affinés.

Dans les cas où cela s'est avéré nécessaire, un facteur correctif d'une orientation préférentielle a été ajusté après observation des réflexions (et corrélé avec des observations réalisées par MEB). En première approche, les taux de micro-contraintes ont été négligés. La détermination de la taille des cristallites a été réalisée après soustraction de la contribution expérimentale du diffractomètre utilisé (en passant des échantillons de référence Si cristallin ou LaB₆) à l'élargissement des pics de diffraction afin de ne conserver que la contribution structurale de l'échantillon, permettant d'obtenir la taille du domaine cohérent par la relation de Laue-Scherrer.

B.3. Affinement par la méthode de Rietveld

Afin de prendre en compte les variables liées aux caractéristiques instrumentales dans la détermination des paramètres structuraux des phases présentes dans les échantillons étudiés, des affinements ont été réalisés par la méthode de Rietveld à la suite des affinements préalablement réalisés par la méthode de Le Bail. Ces affinements ont également été réalisés sur la suite de logiciels FullProf.

Les affinements se sont appuyés sur les paramètres ajustés par la méthode de Le Bail ainsi que sur :

- les facteurs d'échelle associés aux différentes phases.
- les positions atomiques dans les différentes phases considérées et les déplacements atomiques (en ajustement prioritairement les paramètres pour les diffuseurs les plus importants puis pour les diffuseurs les plus faibles).

C. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale correspond à une technique historiquement développée dans le cadre des géosciences pour décrire la formation des minéraux au contact d'eau à haute température en milieu géologique. Bien qu'aucune définition formelle n'en ait été arrêtée dans la littérature, la synthèse par voie hydrothermale est généralement décrite dans la littérature comme correspondant à la réalisation de réactions hétérogènes dans un système fermé à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à 1 atmosphère [15, 16]. Néanmoins, certains auteurs comme Byrappa et Yoshimura étendent cette définition à l'ensemble des réactions menées à une température supérieure à la température ambiante et une pression supérieure à 1 atmosphère [15]. Dans le cadre de cette étude seules les réactions menées à $T > 100^\circ\text{C}$ ont été retenues comme des réactions hydrothermales, les essais menés à plus basse température étant seulement qualifiés d'essais en température.

Ces conditions de synthèse en température et en pression conduisent à des modifications significatives des propriétés physico-chimiques des solutions (densité, tension de surface, viscosité, tension de vapeur, constantes d'autoprotolyse de l'eau). À ces propriétés s'ajoutent l'évolution des constantes thermodynamiques et des cinétiques des réactions associées aux différentes espèces en solution. Pour ces raisons, la voie hydrothermale est couramment utilisée dans le cadre d'études d'altération, de formation de phases cristallines ou de synthèse de phases ne pouvant être obtenues par d'autres voies de synthèse, y compris dans le cadre d'études sur les actinides [17].

Au cours de ces travaux, les synthèses hydrothermales ont été réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ainsi qu'aux laboratoires LI1, L8 et L15 de l'installation ATALANTE, à des températures comprises entre 110°C et 250°C sous pression autogène (correspondant à des pressions comprises entre 1,4 bars et 40 bars en approximant les solutions mises en œuvre par l'eau pure) dans des réacteurs hydrothermaux en acier inoxydables, de marque Parr, munis de seaux internes en PTFE conçus pour être utilisés jusqu'à des températures de 250°C et pression de 150 bars.

Les réacteurs (et seaux en PTFE) utilisés disposaient d'un volume interne compris entre 10 mL et 125 mL selon les expériences mises en œuvre. Les volumes de remplissage mis en œuvre ont été pris entre 10% et 65% du volume interne de ces réacteurs ; le volume minimal d'eau liquide ajouté pour saturer l'atmosphère du réacteur à 250°C sous pression autogène étant voisin de 2% du volume de celui-ci.

D. Préparation de solutions mère d'actinide

D.1. Solution mère de Pu(III)

La solution de Pu(III) en milieu chlorhydrique mise en œuvre dans cette étude a été préparée par réduction par voie chimique d'une solution de Pu(IV) en milieu chlorhydrique. La réduction est obtenue par ajout de 5 équivalents d'hydroxylamine en milieu HCl, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, sur la solution de plutonium. La solution ainsi obtenue est chauffée durant 24 heures à 50°C sous agitation afin de favoriser la réduction du plutonium par les réactions suivantes :



La réduction du plutonium a été suivie par spectroscopie UV-visible et sa concentration déterminée par déconvolution du spectre expérimental.

D.2. Solutions mères de An(IV)

D.2.1. Solutions de Th(IV)

Solution de Th(IV) en milieu nitrique :

Les solutions mères de thorium en milieu nitrique ont été préparées par dissolution de nitrate de thorium hydraté, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), en milieu nitrique à $C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le dosage de la concentration en thorium dans ces solutions mères a ensuite été déterminé par ICP-OES.

Solution de Th(IV) en milieu chlorhydrique :

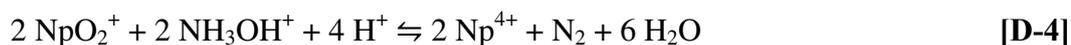
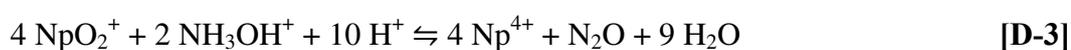
Les solutions mères de thorium en milieu chlorhydrique ont été obtenues par dissolution de nitrate de thorium hydraté dans une solution d'acide chlorhydrique à $C_{\text{HCl}} = 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Plusieurs cycles d'évaporation et de redissolution en milieu chlorhydrique sont alors réalisés par chauffage afin d'éliminer toute trace de nitrates en solution. Le dosage de la concentration en thorium dans ces solutions a ensuite été déterminé par ICP-OES.

D.2.2. Solutions de U(IV)

Les solutions mères d'uranium (IV) ont préparées par dissolution de copeaux d'uranium métalliques en milieu chlorhydrique. Ces copeaux stockés dans une solution d'alcanes sont, dans un premier temps, lavés avec de l'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour éliminer les éventuelles traces de la solution de stockage et d'oxyde à leur surface, puis rincés à l'eau et à l'éthanol. L'uranium métallique est alors dissout en température dans une solution de HCl avec une acidité comprise entre $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [18]. Les solutions ainsi obtenues sont stockée sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation de l'uranium sous air (cinétiquement lente dans le milieu mis en œuvre). La concentration en uranium en solution dans ces solutions mères est déterminée par ICP-OES.

D.2.3. Solutions de Np(IV)

La préparation d'une solution de Np(IV) en milieu chlorhydrique a été réalisée à partir d'une solution de Np(V) en milieu chlorhydrique. Cette solution a été réduite par voie chimique par ajout de 5 équivalents d'hydroxylamine en milieu chlorhydrique par rapport au neptunium. La solution ainsi obtenue a été chauffée pendant 24 heures à 80°C afin de permettre la réduction du Np(V) par les réactions suivantes :



La réaction de réduction a été suivie par spectroscopie UV-visible jusqu'à la réduction totale du neptunium (V). Une fois cette réduction atteinte, le neptunium a été précipité par ajout de cette solution sur une solution ammoniacale (avec NH_3 en très large excès), sous forme d'hydroxyde de Np(IV), $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, afin d'éliminer l'excès en hydroxylamine ajouté pour la réduction. L'hydroxyde ainsi obtenu a été lavé deux fois à l'eau puis placé en milieu chlorhydrique avec $C_{\text{HCl}} = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour obtenir la solution finale de Np(IV). La concentration de cette solution a été déterminée par spectroscopie UV-visible.

D.2.4. Solutions de Pu(IV)

Solution de Pu(IV) en milieu nitrique :

Les solutions de Pu(IV) en milieu nitrique utilisées au cours de cette étude ont été préparées par dissolution en température d'oxyde de plutonium en milieu nitrique en présence d'une quantité catalytique d'acide fluorhydrique. Les solutions ainsi obtenues sont purifiées des impuretés (principalement ^{241}Am liées à la décroissance β^- du ^{241}Pu) et des fluorures ajoutés au milieu réactionnel pour la dissolution de PuO_2 par élution sur une résine échangeuse d'ion. Le degré d'oxydation du plutonium dans la solution ainsi obtenue est ajusté si nécessaire par ajout d'eau oxygénée (réduction du Pu(VI) ; l'oxydation du Pu(III) étant réalisée par l'acide nitreux). La concentration de la solution de Pu(IV) ainsi obtenue est déterminée par déconvolution du spectre UV-visible à partir de spectres de référence.

Solution de Pu(IV) en milieu chlorhydrique :

La préparation d'une solution de Pu(IV) en milieu chlorhydrique a été réalisée par précipitation d'hydroxyde de plutonium (IV), par ajout d'une solution de Pu(IV) en milieu nitrique sur une solution ammoniacale (avec NH_3 en très large excès). Cet hydroxyde a ensuite été lavé deux fois à l'eau afin d'éliminer les ions nitrate encore présents et resolubilisé en milieu HCl $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentration en Pu(IV) dans cette solution a été déterminée par spectroscopie UV-visible.

D.2.5. Solutions de An(IV) en milieu carbonate

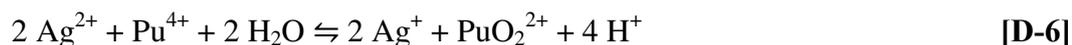
Les solutions d'actinide en milieu carbonate ont été préparées par ajout progressif d'une solution acide de l'actinide tétravalent correspondant sur une solution sursaturée de bicarbonate de soude (avec une quantité de NaHCO_3 suffisante pour compenser l'acidité de la solution d'An(IV) et obtenir une solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions carbonate).

D.3. Solution mère de Np(V)

Les solutions de Np(V) utilisées ont été préparées en milieu nitrique ou chlorhydrique par dissolution d'hydroxyde de neptunium (V), $\text{NpO}_2\text{OH}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dans des solutions acides à $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

D.4. Solution mère de Pu(VI)

La préparation des solutions de Pu(VI) a été réalisée en procédant à l'oxydation d'une solution de Pu(IV) en milieu par ajout de 5 équivalents d'oxyde d'argent (II) solide à la solution. La solution ainsi obtenue a été laissée 24 heures sous agitation afin d'obtenir l'oxydation totale du plutonium selon les équations :



Les ions Ag^+ issus de cette oxydation sont éliminés par précipitation d' AgCl par ajout d'acide chlorhydrique en proportions stœchiométriques après quoi la solution est filtrée pour éliminer le précipité. La concentration en Pu(VI) en solution est alors déterminée par spectroscopie UV-visible.

E. Récapitulatif des synthèses par chapitre

E.1. Synthèses en thorium

	Précurseurs	C_{Th} (mol·L ⁻¹)	$C_{carbonate}$ (mol·L ⁻¹)	pH _{initial}	%remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	12,2	45%	250	1	ThO ₂
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	10,0	45%	250	1	ThO ₂
①	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	9,3	45%	250	1	ThO ₂
②	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	9,1	45%	250	1	ThSiO ₄ + ThO ₂
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	7,8	45%	250	1	ThSiO ₄
③	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	6,1	45%	250	1	ThSiO ₄
④	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	3,0	45%	250	1	ThSiO ₄
⑤	Th⁴⁺ + Na₂SiO₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,1	45%	250	1	ThSiO₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	[H⁺] = 0,3 M	45%	250	1	ThSiO ₄
⑥	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	[H⁺] = 1 M	45%	250	1	-
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,0	45%	120	1	pas de précipité
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,0	45%	150	1	pas de précipité
⑦	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,2	45%	160	1	ThSiO ₄
⑧	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,2	45%	170	1	ThSiO ₄
⑨	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,0	45%	180	1	ThSiO ₄
⑩	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,0	45%	210	1	ThSiO ₄
⑪	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$8,4 \times 10^{-4}$	-	1,0	60%	250	1	ThSiO ₄ * + ThO ₂
⑫	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$2,1 \times 10^{-3}$	-	1,0	65%	250	1	ThSiO ₄ *
⑬	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$8,4 \times 10^{-3}$	-	1,1	45%	250	1	ThSiO ₄ *
⑭	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	1,1	40%	250	1	ThSiO ₄
⑮	Th(OH)₄ + SiO₂	$4,2 \times 10^{-2}$	-	1,1	45%	250	1	ThSiO ₄
⑯	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	3,0	40%	20	257	non identifié
⑰	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	3,0	40%	40	94	non identifié
⑱	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	3,0	40%	60	50	ThSiO ₄
⑲	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	3,0	40%	90	50	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	6,5	40%	20	51	ThO ₂
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	5,3	40%	40	94	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	6,2	40%	60	101	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	$4,2 \times 10^{-2}$	-	5,8	40%	90	50	ThSiO ₄

	Précurseurs	C_{Th} (mol·L ⁻¹)	$C_{carbonate}$ (mol·L ⁻¹)	pH _{initial}	% remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
⑳	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	2,1·10⁻²	8,9	45%	250	1	ThO ₂
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	4,2·10⁻²	8,9	45%	250	1	ThO ₂
㉑	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	6,3·10⁻²	8,9	45%	250	1	ThSiO ₄ + ThO ₂
㉒	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	8,4·10⁻²	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,13	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,17	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
㉓	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,21	8,6	45%	250	1	ThSiO ₄
㉔	Th⁴⁺ + Na₂SiO₃	4,2 × 10⁻²	0,42	8,6	45%	250	1	ThSiO₄
㉕	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	2,1	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	8,7	40%	90	50	ThO ₂
㉖	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	8,7	45%	120	1	non identifié
㉗	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	8,8	45%	150	1	ThSiO ₄
㉘	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	8,7	45%	180	1	ThSiO ₄
㉙	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	8,7	45%	210	1	ThSiO ₄
㉚	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	8,4 × 10⁻⁴	8,4·10⁻³	9,0	45%	250	1	ThO ₂
㉛	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10⁻³	4,2·10⁻²	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄ + ThO ₂
㉜	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	8,4 × 10⁻³	8,4·10⁻²	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
㉝	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10⁻³	0,42	8,7	45%	250	1	ThSiO ₄ + ThO ₂
-	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	8,4 × 10⁻⁴	0,42	8,6	45%	250	1	ThO ₂
-	Th(OH)₄ + SiO₂	4,2 × 10 ⁻²	1,0	8,1	45%	250	1	ThSiO ₄
㉞	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	7,1	45%	250	1	ThSiO ₄
㉟	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	10,5	45%	250	1	ThSiO ₄
㊱	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	12,0	45%	250	1	ThSiO ₄ *
㊲	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	12,5	45%	250	1	ThSiO ₄ * + ThO ₂
㊳	Th ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	4,2 × 10 ⁻²	0,42	13,2	45%	250	1	ThO ₂

* : mélange de thorite et d'huttonite

E.2. Synthèses en uranium et en neptunium

Synthèses en U								
Précurseurs	C_U (mol·L ⁻¹)	$C_{\text{carbonate}}$ (mol·L ⁻¹)	pH _{incursion}	pH _{initial}	% remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
① U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	7,8	40%	250	10	UO ₂
② U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	6,4	40%	250	10	UO ₂
③ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	3,1	40%	250	10	UO ₂
- U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	1,1	40%	250	10	UO ₂
④ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	[H⁺] = 0,3 M	40%	250	10	UO ₂
⑤ U(OH)₄ + SiO₂	0,21	-	-	0,9	40%	250	10	UO ₂
⑥ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	0,26	-	9,5	40%	250	10	UO ₂
⑦ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	0,52	-	8,8	40%	250	10	UO ₂
⑧ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	1,0	-	8,5	40%	250	10	UO ₂
⑨ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	1,6	-	8,4	40%	250	10	UO ₂
⑩ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	-	8,7	40%	250	10	UO ₂
- U(OH)₄ + SiO₂	0,21	2,1	-	8,3	40%	250	10	UO ₂
⑪ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	0,51	11,4	8,7	40%	250	10	USiO ₄ + UO ₂
⑫ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	1,0	12,0	8,6	40%	250	10	USiO ₄ + UO ₂
⑬ U ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	12,2	8,7	40%	250	10	USiO ₄ + UO ₂

Synthèses en Np								
Précurseurs	C_{Np} (mol·L ⁻¹)	$C_{\text{carbonate}}$ (mol·L ⁻¹)	pH _{incursion}	pH _{initial}	% remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
⑭ Np ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	1,2	30%	180	7	NpO ₂
⑮ Np ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	3,6	30%	180	7	NpO ₂
- Np ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	-	9,5	30%	180	7	-
⑯ Np ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	-	8,7	30%	180	7	-
⑰ Np ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	2,1	12,5	9,1	30%	180	7	-

E.3. Synthèses en cérium

	Précurseurs	C_{Ce} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Milieu	Complexants	$\text{pH}_{\text{initial}}$	%remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
①	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	10,5	45%	250	7	CeO_2
②	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	8,7	45%	250	7	CeO_2
③	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	6,9	45%	250	7	CeO_2
④	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	4,1	45%	250	7	CeO_2
⑤	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	3,9	45%	250	7	CeO_2
⑥	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$4,2 \times 10^{-2}$	HNO_3	-	2,4	45%	250	7	CeO_2
-	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{carbonate}} = 0,10 \text{ M}$	8,6	20%	150	10	CeO_2
⑦	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{carbonate}} = 0,21 \text{ M}$	8,7	20%	150	10	CeO_2
⑧	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{carbonate}} = 0,42 \text{ M}$	8,6	20%	150	10	CeO_2
⑨	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{carbonate}} = 1,0 \text{ M}$	8,6	20%	150	10	CeO_2
⑩	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{carbonate}} = 2,1 \text{ M}$	8,6	20%	150	10	CeO_2
⑪	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{F}^-} = 0,10 \text{ M}$ $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$		20%	150	10	$\text{CeF}_3 + \text{CeO}_2$
⑫	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{F}^-} = 0,10 \text{ M}$	1,0	20%	150	10	$\text{CeF}_3 + \text{CeO}_2$
⑬	$\text{Ce}^{4+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	-	$C_{\text{F}^-} = 0,10 \text{ M}$	3,0	20%	150	10	$\text{CeF}_3 + \text{CeO}_2$
⑭	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	12,3	20%	150	10	CeO_2
⑮	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	10,1	20%	150	10	CeO_2
⑯	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	9,0	20%	150	10	$\text{CeSiO}_4 + \text{CeO}_2$
⑰	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	8,4	20%	150	10	$\text{CeSiO}_4 + \text{CeO}_2$
⑱	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,0	20%	150	10	$\text{CeSiO}_4 + \text{CeO}_2$
⑲	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	5,9	20%	150	10	CeO_2
⑳	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	3,1	20%	150	10	CeO_2
㉑	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	1,3	20%	150	10	-
㉒	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,0	20%	90	10	$\text{CeSiO}_4 + \text{CeO}_2$
㉓	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,9	20%	130	10	$\text{CeSiO}_4 + \text{CeO}_2$
㉔	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,8	20%	170	10	CeO_2
㉕	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,5	20%	210	10	CeO_2
㉖	$\text{Ce}^{3+} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,21	HNO_3	-	7,4	20%	250	10	CeO_2

	Précurseurs	C_{Ce} (mol·L ⁻¹)	Milieu	Complexants	pH _{initial}	%remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
②⑦	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	9,7	40%	90	10	CeSiO ₄ + CeO ₂
②⑧	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	7,8	40%	90	10	CeSiO ₄ + CeO ₂
②⑨	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	6,6	40%	90	10	CeSiO ₄ + CeO ₂
③⑩	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	1,0	HNO ₃	-	8,0	40%	40	210	CeSiO ₄ + CeO ₂
③①	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	1,0	HNO ₃	-	7,0	40%	60	52	CeSiO ₄
③②	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	1,0	HCl	-	8,5	20%	150	10	CeSiO ₄ + CeO ₂ + Ce(OH) ₂ Cl
③③	échantillon ③② lavé en milieu HNO ₃ 6M								CeSiO ₄ + CeO ₂
-	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	$C_{\text{carbonate}}$ = 0,10 M	8,8	20%	150	10	Ce ₂ O(CO ₃) ₂ + CeO ₂
③④	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	$C_{\text{carbonate}}$ = 0,21 M	8,7	20%	150	10	Ce ₂ O(CO ₃) ₂
-	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	$C_{\text{carbonate}}$ = 0,42 M	8,6	20%	150	10	Ce ₂ O(CO ₃) ₂ + Na ₄ Ce ₂ (CO ₃) ₅
③⑤	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	$C_{\text{carbonate}}$ = 1,0 M	8,6	20%	150	10	Na ₄ Ce ₂ (CO ₃) ₅
-	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	$C_{\text{carbonate}}$ = 2,1 M	8,6	20%	150	10	Na ₄ Ce ₂ (CO ₃) ₅
③⑥	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	1,0	HNO₃	-	8,2	20%	150	50	CeSiO₄
-	CeO₂ + SiO₂ (2:1)								Ce ₂ SiO ₅
-	CeO₂ + SiO₂ (14:9)								Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
-	CeO₂ + SiO₂ (1:1)								A-Ce ₂ Si ₂ O ₇
-	CeO₂ + SiO₂ (1:1)								G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
-	CeO₂ + SiO₂ + Na₂CO₃ (18:12:1)								NaCe ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂
③⑦	Ce ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃								précipitation ammoniacale CeO ₂
③⑧	CeO₂ + SiO₂ (14:9)								traitement 9h à 800°C sous Ar/H ₂ 4% Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + CeO ₂
③⑨	CeO₂ + SiO₂ (1:1)								traitement 9h à 800°C sous Ar/H ₂ 4% Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
④⑩	Ce ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	1,0	Na₂SiO₃ 2M	-	13,3	45%	250	7	Ce_{4,67}(SiO₄)₃O + CeO₂
④①	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	11,0	20%	150	7	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
④②	Ce_{4,67}(SiO₄)₃O + Na₂SiO₃	0,21	HNO₃	-	7,0	20%	150	7	CeSiO₄
④③	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	6,1	20%	150	7	CeSiO ₄ + CeO ₂

	Précurseurs	C_{Ce} (mol·L ⁻¹)	Milieu	Complexants	pH _{initial}	%remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées par DRX
④④	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	4,3	20%	150	7	CeSiO ₄ + CeO ₂
④⑤	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	2,0	20%	150	7	CeSiO ₄ + CeO ₂
④⑥	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	[H ⁺] = 0,7 M	20%	150	7	CeSiO ₄ + CeO ₂
④⑦	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	[H ⁺] = 1,3 M	20%	150	7	CeO ₂
④⑧	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HCl	-	7,0	20%	150	7	CeSiO ₄ + Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
④⑨	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HCl	-	4,6	20%	150	7	CeSiO ₄ + Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
⑤⑩	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HCl	-	2,0	20%	150	7	CeSiO ₄ + Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
⑤①	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	7,2	20%	150	7	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤②	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	3,3	20%	150	7	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤③	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	2,2	20%	150	7	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤④	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	7,2	20%	150	21	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤⑤	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	3,1	20%	150	21	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤⑥	G-Ce ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	2,1	20%	150	21	CeSiO ₄ + G-Ce ₂ Si ₂ O ₇
⑤⑦	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	H ₂ O	-	9,4	20%	150	7	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
⑤⑧	Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	H ₂ O	-	6,7	20%	150	7	CeSiO ₄ + Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O

E.4. Synthèses en plutonium

	Précurseurs	C_{Pu} (mol·L ⁻¹)	Milieu	pH _{incursion}	Complexants	pH _{initial}	% remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées en DRX
①	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	8,8	15%	150	7	PuO ₂
②	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	6,2	15%	150	7	PuO ₂
③	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	2,6	15%	150	12	PuO ₂
④	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	1,9	15%	150	15	PuO ₂
⑤	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	[H⁺] = 2,2 M	15%	150	7	PuO ₂
⑥	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	Na ₂ SiO ₃	-	-	13,1	25%	150	12	non identifié
⑦	Pu(OH) ₄ + SiO ₂	0,21	-	-	C _{carbonate} = 1,0 M	9,7	15%	150	10	PuO ₂
⑧	Pu(OH) ₄ + SiO ₂	0,21	-	-	C _{carbonate} = 1,0 M	9,3	15%	237	15	PuO ₂
⑨	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _{carbonate} = 1,0 M	8,7	15%	237	15	PuO ₂
⑩	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	12,2	C _{carbonate} = 1,0 M	8,6	15%	150	15	PuO ₂
⑪	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	12,0	C _{carbonate} = 1,0 M	8,7	15%	237	10	PuO ₂
⑫	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _{carbonate} = 2,1 M	8,6	15%	150	15	PuO ₂ + Na ₃ (PuO ₂)(CO ₃) ₂ ·xH ₂ O
⑬	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _{carbonate} = 2,1 M	8,8	15%	237	11	PuO ₂
⑭	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,14	-	11,0	C _{carbonate} = 3,2 M	8,8	15%	150	13	non identifié
⑮	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _F = 0,10 M	[H⁺] = 2,2 M	15%	150	7	PuO ₂
⑯	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _F = 0,10 M	3,0	15%	150	7	PuO ₂
⑰	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _F = 0,42 M	[H⁺] = 2,2 M	15%	150	7	Pu ₃ F ₁₂
⑱	Pu ⁴⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	-	-	C _F = 0,42 M	2,7	15%	150	7	Na ₇ Pu ₆ F ₃₁
⑲	Pu ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HCl	-	-	4,4	20%	150	20	PuO ₂
⑳	Pu ³⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HCl	-	-	8,0	20%	150	20	PuO ₂
㉑	PuO₂ + SiO₂ (8:6)									Pu_{4,67}(SiO₄)₃O
㉒	PuO₂ + SiO₂ (1:1)									Pu₂Si₂O₇
㉓	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,07	HNO ₃	-	-	1,1	15%	150	7	PuO ₂

	Précurseurs	C_{Pu} (mol·L ⁻¹)	Milieu	pH _{incursion}	Complexants	pH _{initial}	% remplissage	T (°C)	Δt (jours)	Phases identifiées en DRX
②④	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,07	HNO ₃	-	-	1,8	15%	150	7	PuO ₂ + Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
-	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	3,7	10%	150	20	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
②⑤	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,07	HNO ₃	-	-	3,9	15%	150	7	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
②⑥	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,07	HNO ₃	-	-	7,2	15%	150	7	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
②⑦	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,07	HNO ₃	-	-	0,9	15%	150	7	PuO ₂
-	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HNO ₃	-	-	3,7	10%	150	20	PuO ₂
②⑧	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,07	HNO ₃	-	-	3,9	15%	150	7	PuO ₂ + Pu ₂ Si ₂ O ₇
②⑨	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,07	HNO ₃	-	-	8,0	15%	150	7	Pu ₂ Si ₂ O ₇
③⑩	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	1,9	10%	60	21	PuO ₂ + Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
③⑪	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HNO ₃	-	-	1,7	10%	60	21	Pu ₂ Si ₂ O ₇
③⑫	Pu_{4,67}(SiO₄)₃O + Na₂SiO₃	0,21	HCl	-	-	4,0	10%	150	20	PuSiO₄ + PuO₂
③⑬	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	-	2,0	10%	150	20	PuO ₂
③⑭	Pu₂Si₂O₇	0,21	HCl	-	-	3,6	10%	150	20	PuSiO₄ + PuO₂
③⑮	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,21	HCl	-	-	7,6	10%	150	20	Pu ₂ Si ₂ O ₇
③⑯	Pu₂Si₂O₇	0,42	HCl	-	-	3,4	10%	150	14	Pu₂Si₂O₇ + PuSiO₄ + PuO₂
③⑰	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,21	H₂O	-	-	6,4	10%	150	20	Pu ₂ Si ₂ O ₇
③⑱	Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O	0,04	-	-	C_{carbonate} = 1,0 M	8,1	15%	150	7	PuO ₂ + Pu _{4,67} (SiO ₄) ₃ O
③⑲	Pu ₂ Si ₂ O ₇	0,04	-	-	C_{carbonate} = 1,0 M	8,1	15%	150	7	Pu ₂ Si ₂ O ₇
④⑩	PuO ₂ ²⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,15	HNO ₃	-	-	4,6	40%	150	13	PuO ₂
④⑪	PuO ₂ ²⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	5,8	40%	150	15	PuO ₂
④⑫	PuO ₂ ²⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,21	HNO ₃	-	-	8,1	40%	150	15	PuO ₂
④⑬	PuO ₂ ²⁺ + Na ₂ SiO ₃	0,12	-	11,5	C_{carbonate} = 1,3 M	9,6	40%	150	13	non identifié

F. Données thermodynamiques et modélisations de la spéciation des actinides en solution en présence d'ions silicate

Les calculs de spéciation présentés dans le cadre de cette étude ont été réalisés à l'aide du logiciel Phreeqc 2 en considérant les données reportées dans la base de données ANDRA thermochimie_PHREEQC_SIT_v9 [19]. Dans le cadre des études sur la chimie du thorium en solution en présence d'ions silicate, les constantes thermodynamiques associées à la formation des complexes $\text{Th}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ et $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{2-}$ proposées par Jensen [20] et Rai *et al.* [21] ont été intégrées aux modélisations. La constante de formation de $\text{Th}(\text{OSi}(\text{OH})_3)^{3+}$ estimée à $\log(\beta) = 8,7 - 9,2$ [20] a été prise comme égale à 8,95 pour nos simulations.

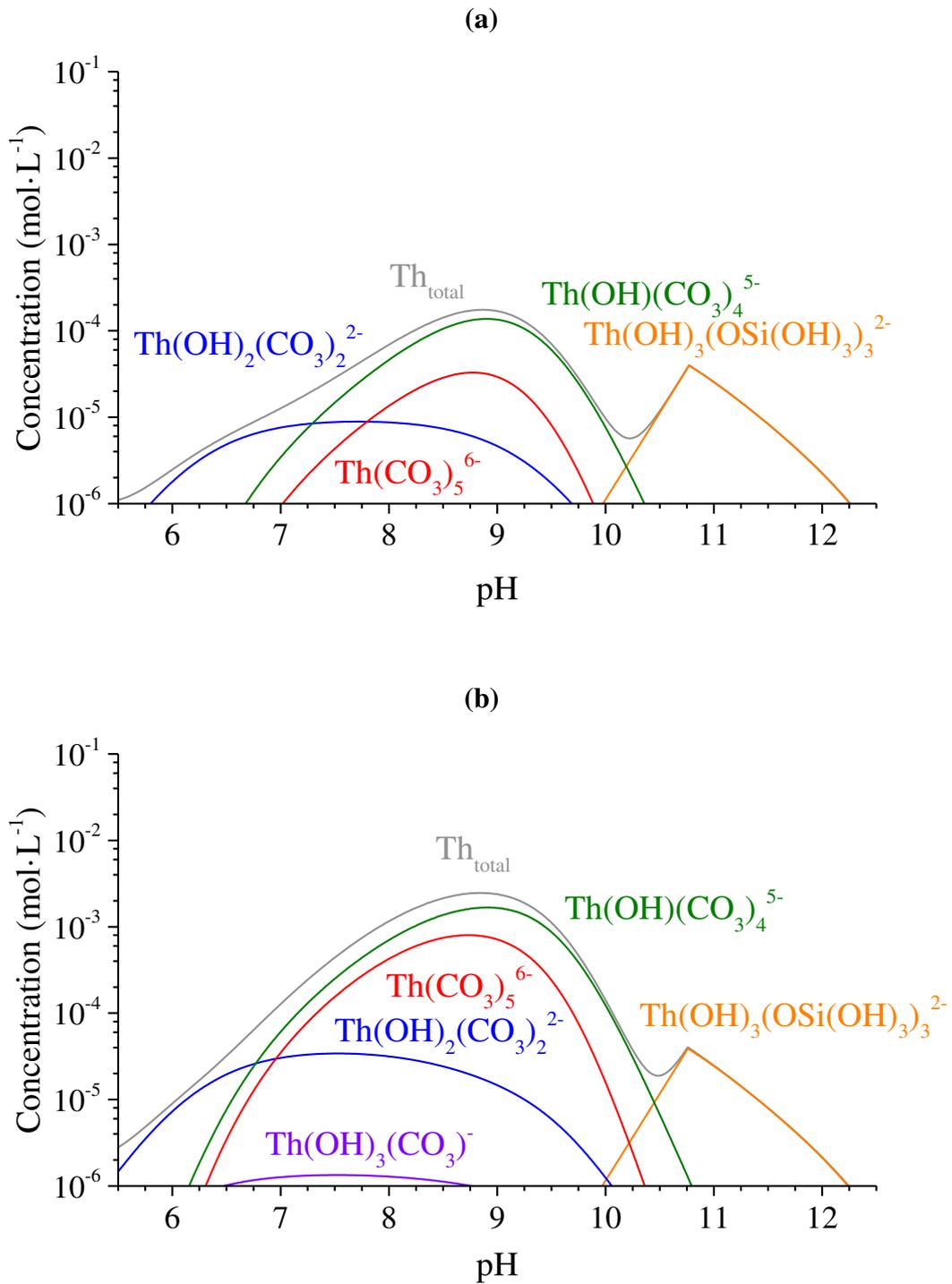
Les calculs ont été réalisés en considérant l'ajout progressif de soude dans une solution d'actinide, de métasilicate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium. Les constantes thermodynamiques associées aux différentes espèces considérées sont détaillées dans le **Tableau F-1**.

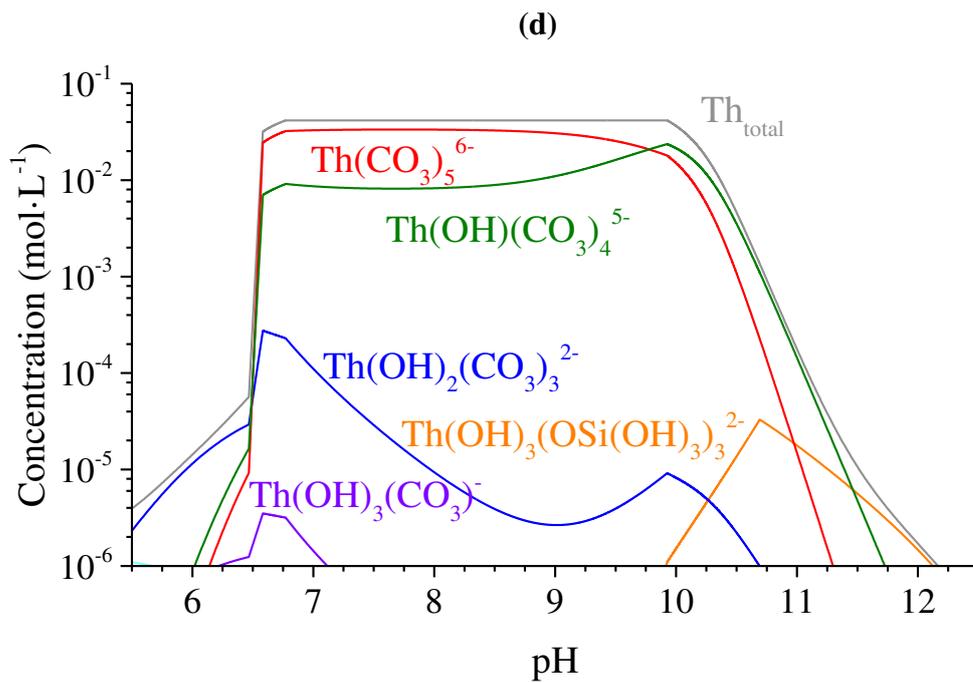
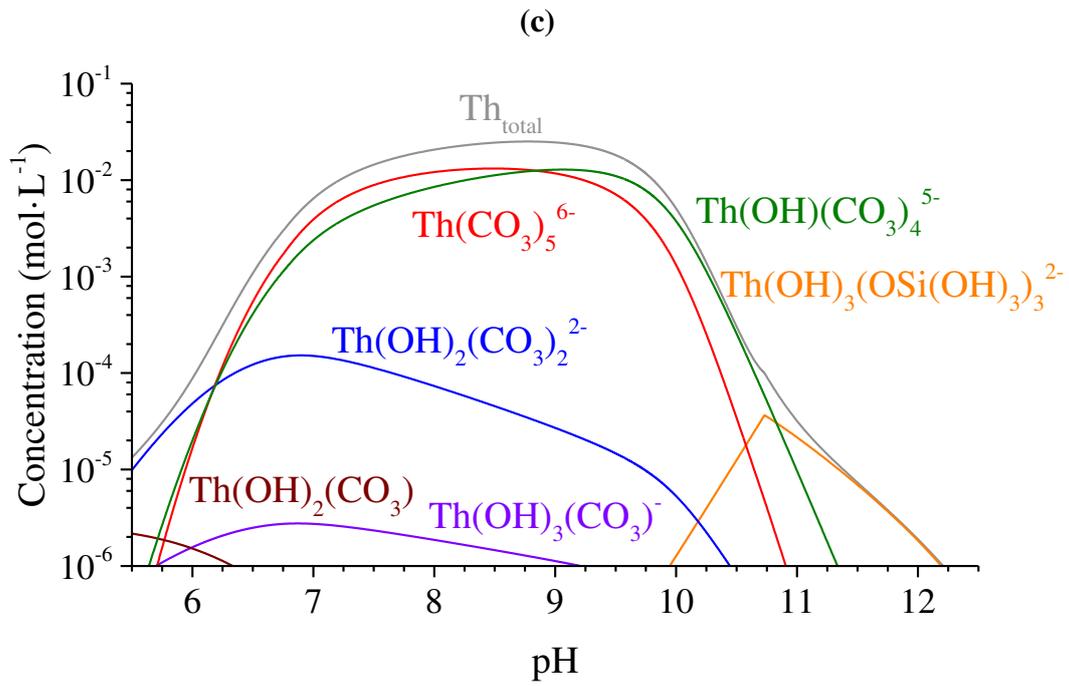
Tableau F-1 Constantes d'équilibre à $T = 25^\circ\text{C}$ et $I = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'après [19-21].

Réactions	log(K)
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$	- 14,00
Complexes silicate	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	- 9,84
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	- 23,14
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	- 8,5
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 19,4
$3\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	- 29,4
$3\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	- 29,3
$4\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 15,6
$4\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_6^{4-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	- 39,1
$4\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	- 39,2
$6\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-} + 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	- 61,8
Complexes carbonate	
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10,33
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16,68
Complexes nitrate de thorium (IV)	
$\text{Th}^{4+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$	1,3
$\text{Th}^{4+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	2,3

Réactions	log(K)
Complexes hydroxyde de thorium (IV)	
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	- 2,5
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	- 6,2
$\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	- 11,0
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	- 17,4
$2\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+} + 2\text{H}^+$	- 5,9
$2\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+} + 3\text{H}^+$	- 6,8
$4\text{Th}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+} + 8\text{H}^+$	- 20,4
$4\text{Th}^{4+} + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+} + 12\text{H}^+$	- 26,6
$6\text{Th}^{4+} + 14\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+} + 14\text{H}^+$	- 36,8
$6\text{Th}^{4+} + 15\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+} + 15\text{H}^+$	- 36,8
Complexes carbonate et hydroxycarbonate de thorium (IV)	
$\text{Th}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	31,0
$\text{Th}^{4+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	8,8
$\text{Th}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^- + 3\text{H}^+$	- 3,7
$\text{Th}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3) + 2\text{H}^+$	2,5
$\text{Th}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4^{5-} + \text{H}^+$	21,6
$\text{Th}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-} + 4\text{H}^+$	- 15,6
Complexes silicate et hydroxysilicate de thorium (IV)	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons \text{ThOSi}(\text{OH})_3^{3+} + \text{H}^+$	- 0,89
$\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_3(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3^{2-} + 6\text{H}^+$	- 27,8
Complexes nitrate d'américium (III)	
$\text{Am}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{NO}_3)^{2+}$	1,33
Complexes hydroxyde d'américium (III)	
$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	- 7,2
$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	- 15,1
$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	- 26,2
Complexes silicate d'américium (III)	
$\text{Am}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{AmOSi}(\text{OH})_3^{2+} + \text{H}^+$	- 2,31
Produits de solubilité	
$\text{ThO}_{2(\text{am})} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	9,30
$\text{SiO}_{2(\text{am})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 2,71
$\text{Am}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	16,90

G. Diagrammes de spéciation du thorium en milieu carbonate





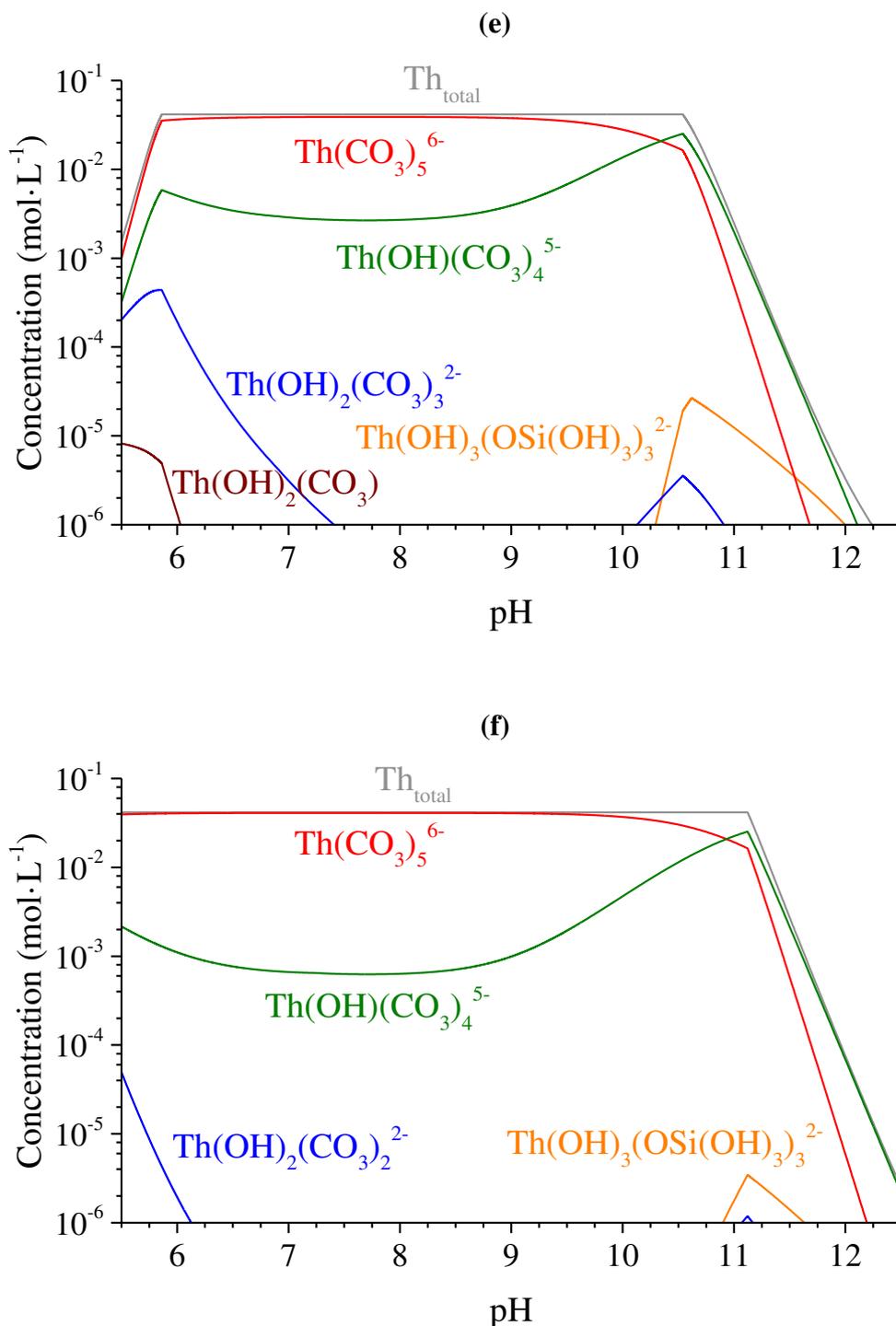


Figure G-1 Diagrammes de spéciation du thorium en milieu carbonaté à température ambiante représentés en fonction du pH en considérant des concentrations en thorium et en silicium de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration en NaHCO_3 de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), $0,84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e) et $2,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f). Résultats obtenus par simulation à l'aide du programme PHREEQC 2.

H. Préparation d'hydroxydes d'actinide (IV)

Hydroxyde de thorium, d'uranium et de cérium :

La préparation d'hydroxyde de thorium, d'uranium ou de cérium à très haute surface spécifique (en vue de leur utilisation comme réactifs pour la synthèse de phases silicatées) a été réalisée selon le protocole décrit par Martinez *et al.* [22, 23] pour la formation de solutions solides $U_{1-x}Ce_x(OH)_4$.

Ce protocole consiste à réaliser une précipitation ammoniacale par ajout d'une solution acide de l'élément tétravalent correspondant sur une solution d'ammoniaque avec un très large excès en $NH_{3(aq)}$ (de l'ordre de 400% après compensation de l'acidité de la solution). La solution ainsi obtenue est laissée mûrir sous agitation (500 tr/min) à température ambiante pendant 30 minutes afin d'assurer la précipitation quantitative du cation. Le mélange alors obtenu est séparé par centrifugation, le précipité est alors lavé trois fois à l'eau afin d'éliminer l'excès de sels (NH_4Cl ou NH_4NO_3) et d'ammoniaque et une fois à l'éthanol pour le déshydrater. L'hydroxyde est ensuite récupéré sous forme d'une suspension dans l'éthanol, cette suspension est alors séchée en étant placée sous vide et sous agitation (500 tr/min) à 40°C jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. Ce mode opératoire permet d'éviter l'agglomération des particules au cours du séchage qui entraîne une baisse drastique de la surface spécifique (et donc de la réactivité) de l'échantillon. Afin d'éviter l'oxydation de l'hydroxyde d'uranium (formation de U_3O_8 en quelques heures en raison de la très forte réactivité de la poudre obtenue), à l'issue du séchage le vide est cassé à l'aide d'une atmosphère inerte (N_2) et la poudre récupérée est ensuite stockée en boîte à gant inerte (Ar) avant d'être mise en œuvre.

Hydroxydes de plutonium :

Le protocole développé dans le cadre des essais en plutonium a dû être adapté en raison de contraintes expérimentales. Le protocole mis en œuvre a consisté à la réalisation d'une précipitation par ajout d'une solution d'ammoniaque en très large excès sur une solution de plutonium (IV) en milieu nitrique. La solution ainsi obtenue a été laissée sous agitation (500 tr/min) pendant 30 minutes à température ambiante. Le mélange obtenu est séparé par centrifugation, le précipité est alors lavé trois fois à l'eau.

Dans le cadre des essais consistant à remettre directement à œuvre $Pu(OH)_4$ pour des synthèses hydrothermales, l'hydroxyde a été directement remis en œuvre en solution après la série de lavage précédemment décrite.

Dans le cas des essais utilisant cet hydroxyde comme précurseur pour des synthèses par voie sèche, le précipité a été lavé à l'éthanol après les lavages à l'eau. L'hydroxyde est alors placé dans un mortier et mélangé avec de la silice nanométrique par co-broyage dans l'éthanol. Le mélange ainsi obtenu a été séché sous air à température ambiante, broyé et récupéré avant d'être mis en œuvre.

I. Traitement des spectres SAXS

Les analyses de diffusion des rayons X aux petits angles, SAXS, sont faites pour caractériser l'organisation de la matière à une échelle de taille supérieure à celle sondée par des analyses de diffraction des rayons X, DRX. Aux petites valeurs de vecteurs d'onde (ou petits angles), les échelles étudiées les plus grandes sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Tandis qu'aux hautes valeurs de vecteurs d'onde (ou grand angles), les échelles sondées sont de l'ordre de l'angström. Selon la configuration du banc de mesure SAXS, il peut y avoir un recouvrement de vecteurs d'onde avec les expériences de DRX, comme cela est le cas des mesures présentées dans cette étude.

Les analyses SAXS reposent sur l'étude des figures d'interaction créées par l'envoi d'un faisceau de rayons X monochromatiques de faible divergence angulaire à une longueur d'onde λ , sur un échantillon d'épaisseur e . L'expérience permet de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon I_{exp} en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} . La norme du vecteur de diffusion est liée à l'angle de diffusion 2θ et à la longueur d'onde λ par l'équation :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta) \quad [\text{H-1}]$$

Afin de pouvoir comparer entre elles des mesures réalisées sur différents échantillons présentant des paramètres de mesure différents, une intensité absolue du signal, I_{abs} , doit être calculée. Cette intensité absolue est indépendante des paramètres expérimentaux liés à l'appareillage utilisé (section efficace du détecteur, σ , et angle solide du détecteur, $\Delta\Omega$) et aux conditions de mesures (épaisseur de l'échantillon, e , transmission de l'échantillon, T , et le temps de comptage, t) et s'écrit :

$$I_{abs}(q) = \frac{1}{\sigma \times \Delta\Omega} \times \frac{I_{exp}(q)}{e \times T \times t} \quad [\text{H-2}]$$

Le facteur $\frac{1}{\sigma \times \Delta\Omega}$ lié à l'instrumentation est déterminé grâce à la valeur connue de l'intensité absolue du polyéthylène : $I_{abs} = 4,9 \text{ cm}^{-1}$ à $q = 0,37 \text{ nm}^{-1}$ pour une épaisseur $e = 0,236 \text{ cm}$.

De plus, les échantillons étudiés au SAXS étant placés dans des capillaires en verre, l'étude de l'intensité absolue de l'échantillon (ech) nécessite de soustraire la contribution liée aux parois des capillaires (cap) en réalisant une mesure sur le capillaire vide :

$$I_{abs\ ech}(q) = \frac{1}{\sigma \times \Delta\Omega} \times \frac{1}{e} \left(\frac{I_{exp}(ech+cap)(q)}{T_{(ech+cap)} \times t_{(ech+cap)}} - \frac{I_{exp}(cap)(q)}{T_{(cap)} \times t_{(cap)}} \right) \quad [\text{H-3}]$$

Dans le cadre de mesures réalisées sur des particules dispersées en solution, l'étude de ces objets doit être ajustée par soustraction de la contribution du solvant, $I_{abs\ solvant}$, à l'intensité absolue de l'échantillon, $I_{abs\ ech}$, en tenant compte de la fraction volumique du solvant dans l'échantillon, $\phi_{solvant}$, pour donner une valeur corrigée, $I_{abs\ corrigée}$:

$$I_{abs\ corrigée}(q) = I_{abs\ ech}(q) - \phi_{solvant} \times I_{abs\ solvant}(q) \quad \text{[H-4]}$$

Les spectres corrigés ainsi obtenus en fonction de q peuvent alors être étudiés, afin de déterminer les formes et tailles des objets diffusants étudiés, en procédant à une simulation du spectre expérimental.

D'un point de vue physique, l'intensité diffusée par un échantillon peut également être exprimée en fonction du vecteur de diffusion par l'équation :

$$I_{abs\ corrigée}(q) = \phi_{soluté} \times V_{mesure} \times \Delta\rho^2 \times P(q) \times S(q) \quad \text{[H-5]}$$

Avec $\phi_{soluté}$ la fraction volumique des particules diffusant dans l'échantillon, V_{mesure} le volume de solution irradié servant à la mesure, $\Delta\rho^2$ le contraste électronique des particules diffusantes (défini par la différence au carré des longueurs de diffusion moyenne des particules diffusantes et du solvant), $P(q)$ le facteur de forme des objets diffusant tenant compte de la taille et de la forme des particules étudiées et $S(q)$ le facteur de structure tenant compte des interactions entre les particules.

Tous les calculs de spectre SAXS ont été réalisés grâce au logiciel SASfit, version 0.93.2. [24].

Dans le cadre de ces traitements, le facteur de structure a été approximé à un modèle simple correspondant à des potentiels d'interactions symétriques entre des particules sphériques avec une distribution de taille monodisperse (facteur de structure indépendant de la taille des particules).

La modélisation des spectres expérimentaux a été réalisée en ajustant le facteur de forme associé aux particules colloïdales considérées. Le facteur de forme retenu dans le cadre de cette étude correspond à approximer les particules colloïdales par des cylindres dont la longueur est supérieure au diamètre, en se basant sur l'approximation de Porod pour les cylindres longs [24, 25]. La distribution en longueur des particules modélisées a été exprimée par une gaussienne.

Références

1. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in Multimolecular Layers*. Journal of American Chemical Society, 1938. **60**, 309–319.
2. B. Ravel and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**, 537–541.
3. C. Frontera and J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf as a new tool for flipping ratio analysis*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **335**, 219–222.
4. A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**, 447–452.
5. H.M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**, 65–71.
6. L. M. Rösken, S. Körsten, C. B. Fischer, A. Schönleber, S. van Smaalen, S. Geimer and S. Wehner, *Time-dependent growth of crystalline Au⁰-nanoparticles in cyanobacteria as self-reproducing bioreactors: 1. Anabaena sp.* Journal of Nanoparticle Research, 2014. **16**, 2370.
7. C. Keller, *Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO₄ der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium*. Nukleonik, 1963. **5**, 41–48.
8. M. Beauvy, *Nonideality of the solid solution in (U,Pu)O₂ nuclear fuels*. Journal of Nuclear Materials, 1992. **188**, 232–238.
9. J. M. S. Skakle, C. L. Dickson and F. P. Glasser, *The crystal structures of CeSiO₄ and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂*. Powder diffraction, 2000. **15**, 234–238.
10. C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier and G. A. Costa, *Structural features of Sm- and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 2015. **15**, 4126–4137.
11. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vol. 1. 1963. 239–444.
12. A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R. C. Ewing and N. Dacheux, *Coffinite, USiO₄, is abundant in nature: so why is it so difficult to synthesize?* Inorganic Chemistry, 2015. **54**, 6687–6696.
13. M. Taylor and R. C. Ewing, *The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: huttonite and thorite*. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **34**, 1074–1079.
14. P. Chiotti and R.W. White, *Miscibility gap in the Th-ThC system from high-temperature X-ray data*. Journal of Nuclear Materials, 1967. **23**, 37–44.
15. K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. 2001.
16. S. Feng and G. Li, *Hydrothermal and solvothermal syntheses*, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 2011, 63–94.
17. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2006.
18. N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak and C. Berthier, *Solid solutions of uranium and thorium phosphates, synthesis characterization and X-ray photoelectron spectroscopy*. New Journal of Chemistry, 1996. **20**, 301–310.
19. E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé and L. Duro, *Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie*. Applied Geochemistry, 2014 **49**, 225–236.
20. M. P. Jensen, *Competitive complexation studies of europium(III) and uranium(VI) complexation by aqueous orthosilicic acid*. 1994, Ph.D. Thesis. Florida State University: Tallahassee, FL, United States.

-
21. D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, G. J. Lumetta, K. M. Rosso, Y. Xia, A. R. Felmy and F. N. Skomurski, *Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in alkaline silica solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2008. **37**, 1725-1746.
 22. J. Martinez, *Frittage des oxydes (U,Ce)O₂ et (U,Pu)O₂ : influence des paramètres physico-chimiques hérités de la préparation et de la conversion des précurseurs*. 2014, Ph.D. Thesis. Université de Montpellier 2: Montpellier, France.
 23. J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier and N. Dacheux, *An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive uranium cerium dioxide powders*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **462**, 173-181.
 24. J. Kohlbrecher, *SASfit: a program for fitting simple structural models to small angle scattering data*. 2010, Villigen (Switzerland): Paul Scherrer Institute (PSI).
 25. G. Porod, *Die Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen, IV*. Acta Physica Austriaca, 1947, 255-292.

Résumé :

Dans le cadre d'un stockage direct en milieu géologique, les actinides, et en premier lieu le plutonium, représentent l'essentiel de la radiotoxicité à long terme des combustibles nucléaires usagés. En conditions de stockage, les interactions entre les espèces silicatées présentes au sein de l'environnement et ces radioéléments pourraient fortement impacter la mobilité et donc l'empreinte environnementale du stockage. La formation de $AnSiO_4$ pourrait notamment jouer un rôle important, eu égard à la formation de telles phases pour le thorium et l'uranium en milieux naturels réducteurs et riches en ions silicate. La chimie associée aux phases de type $AnSiO_4$ étant peu renseignée à ce jour, leur préparation et l'étude de leur propriétés thermodynamiques constitue un préalable essentiel afin d'évaluer leur potentielle formation en conditions de stockage.

La première partie de ce travail est donc été consacrée à la préparation, en conditions hydrothermales, de $ThSiO_4$, de $USiO_4$ et de $CeSiO_4$ en tant que phases analogues de $PuSiO_4$. Cette étude a permis d'identifier les principaux paramètres expérimentaux contrôlant la formation de ces phases, d'optimiser les conditions d'obtention de solides purs et de proposer des mécanismes de formation pour chacune d'entre elles. Il est apparu que, pour l'ensemble de ces phases, la compétition entre la complexation des cations métalliques par les ions silicate et leur hydrolyse joue un rôle prédominant lors de la synthèse.

Trois stratégies de synthèse ont été finalement retenues : la première a consisté à travailler en milieu faiblement acide lorsque cela s'est avéré possible, la seconde à se placer en présence d'ions complexants permettant de stabiliser les actinides à des pH favorables à la réactivité des ions silicate et la troisième à jouer sur le degré redox des ions métalliques, en se plaçant à un degré d'oxydation moins sensible à l'hydrolyse permettant de favoriser les interactions avec les ions silicate. La transposition de ces voies de synthèse à la préparation de $PuSiO_4$ a ensuite été réalisée afin de comparer la réactivité de Pu(IV) en milieu silicaté avec celles des différents éléments analogues considérés.

Abstract:

Actinides, and mainly plutonium, are the main contributors to the long-term radiotoxicity of spent nuclear fuel. In conditions representative for geological repository, the interactions between such radioelements and silicate species could influence the mobility of the actinides in the environment and thus, could affect the safety of the storage facilities. Especially, the formation of actinide silicate, $AnSiO_4$, has to be considered carefully, since thorium and uranium silicate are ubiquitous in environmental silicate rich media and under reductive conditions. Because the chemistry of $AnSiO_4$ is poorly known, their preparation is a prerequisite in order to determine thermodynamic data associated to their formation and to evaluate their stability under geological repository conditions.

The first part of this work consisted in the preparation, under hydrothermal conditions, of $ThSiO_4$, $USiO_4$ and $CeSiO_4$ as surrogates of $PuSiO_4$. This study allowed us to determine the preponderant parameters which impact the formation of silicate phases, to establish optimized conditions for their synthesis as pure phases and then to propose potential mechanisms of formation. For all of these syntheses, the competition between the complexation of metal cations by silicate ions and their hydrolysis played a predominant role. Three different and efficient strategies have been identified for the formation of actinide silicates. The first one was characterized by the use of weakly acid reactive media to limit the hydrolysis of actinide in solution. The second involved the use of strong ligands to maintain the actinide in solution in weakly basic media. The third was developed with element oxidation states that also protected it against hydrolysis. The transposition of these strategies to the preparation of $PuSiO_4$ allowed to determine the suitable synthesis conditions to form $PuSiO_4$ and then to identify the differences in terms of reactivity between Pu(IV) and surrogate elements.