

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

enscm
CHIMIE Montpellier

www.cea.fr

Synthèse, caractérisation et propriétés thermodynamiques de PuSiO_4 – cas des systèmes PuSiO_4 et CeSiO_4

CEA/DEN/DMRC/SFMA/LPCA
ICSM/LIME

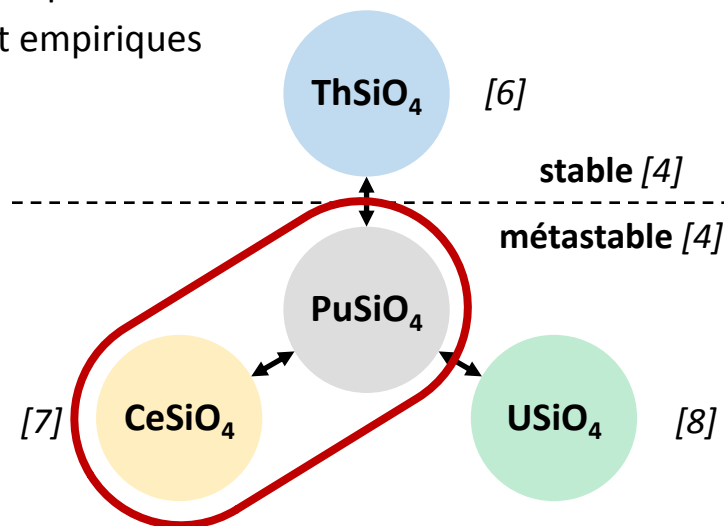
Paul ESTEVENON

Directeurs : Christophe POINSSOT, Nicolas DACHEUX
Encadrants : Éléonore WELCOMME, Stéphanie SZENKNECT,
Adel MESBAH, Philippe MOISY
ED459 Science Chimique Balard - ENSCM



JSM 2018 – 27 et 28 Juin 2018

- PuSiO_4 susceptible de se former sous différentes conditions :
 - Interactions entre Pu et les espèces silicates en conditions de stockage géologique [1;2]
 - En cas d'interactions corium – béton (cas $(\text{U,Zr})\text{SiO}_4$ Tchernobyl [3])
- Peu de données disponibles sur PuSiO_4 :
 - Calculs ab-initio → **phase métastable** (instable comparé à $\text{PuO}_2 + \text{SiO}_2$) [4]
 - Seule synthèse décrite : par **voie hydrothermal en milieu riche en ions carbonate** [5]
 - **Structure de type zircon** (groupe d'espace $I4_1/amd$ [5]) :
isostructural avec MSiO_4 (avec $M = \text{Zr, Ce, Hf, Th, Pa, U, Np}$ ou Am)
- Synthèse hydrothermale de silicates analogues :
 - **U, Th et Ce** couramment utilisés pour simuler le comportement du Pu
 - Résultats connus sur les analogues principalement empiriques

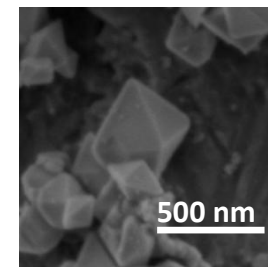


- [1] Krot N. et al., 1998, PNNL report, 11901
 [2] Fortner J. et al., 1999, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 608, 739-744
 [3] Burakov B. et al., 1997, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 465, 1297-1308
 [4] Ferriss E. et al., 2010, Am. Mineral., 95, 229-241
 [5] Keller C., 1963, Nukleonik, 5, 41-48
 [6] Costin D., 2012, PhD thesis
 [7] Dickson C. et al., 2000, Cem. Concr. Res., 30, 1619-1623
 [8] Mesbah, A. et al., 2015, Inorg. Chem., 54, 6687-6696

Synthèse à partir de précurseurs en phase aqueuse :

- Synthèses à partir de précurseurs en Ce^{IV} (transposition des synthèses de $\text{Th}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ et $\text{U}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$) → **ne permet pas la formation de $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$**
- $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ **obtenu uniquement à partir de précurseurs Ce^{III}** en solution en **conditions hydrothermales** sur une gamme de pH limitée autour de **pH = 8**, à **[Ce] = [Si] ≈ 1 M**, **$60^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$** et sous **atmosphère inerte**

$\text{Ce}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ obtenu avec difficulté → transposition au Pu complexe

Synthèse à partir de précurseurs silicates de Ce^{III} (solides obtenus à haute température) :

- Précurseurs alternatifs → silicates de Ce^{III} ($\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{SiO}_5$, $\text{Ce}^{\text{III}}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) obtenus par traitement de $\text{CeO}_2 + \text{SiO}_2$ à haute température sous atmosphère réductrice
 - **Analogues reportés en plutonium ($\text{Pu}^{\text{III}}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Pu}^{\text{III}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) [9;10]**
 - $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ formé **entre $[\text{H}^+] = 0,3 \text{ M}$ et $\text{pH} = 9$** en conditions hydrothermales **$60^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$** (pas d'effet notable de l'atmosphère ou de la concentration)
- À plus forte acidité → SiO_2** **À plus haut pH → silicates de Ce^{III} non altérés**

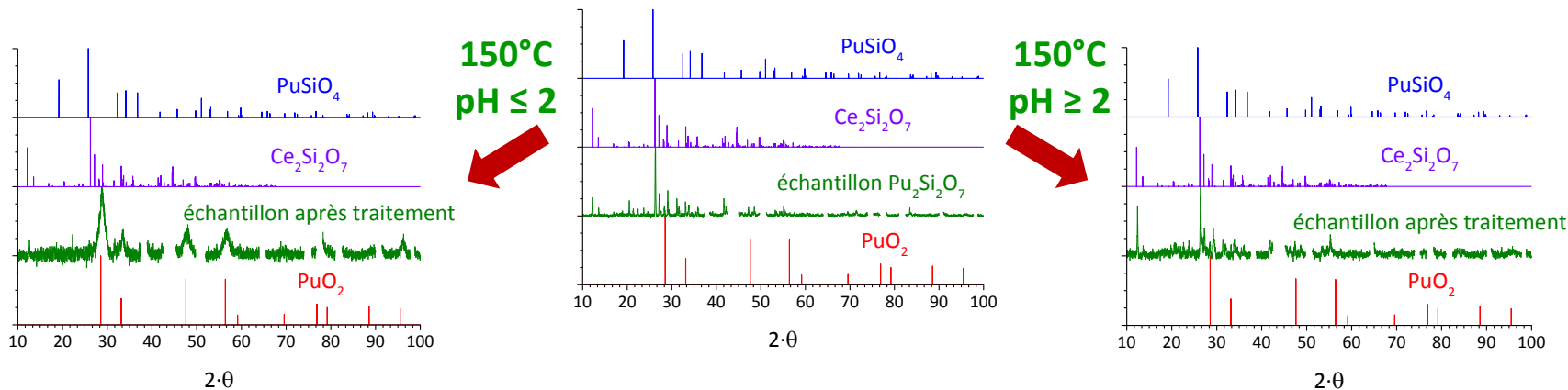
Plus aisément transposable au Pu

[9] De Alleluia, I. B., 1979, PhD thesis

[10] Uchida, T., et al., 2010, IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Engin., 9

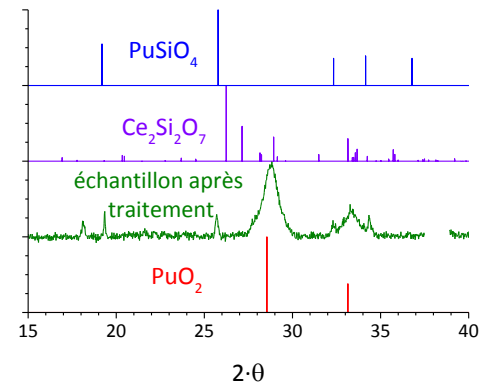
TRANSPOSITION AU SYSTÈME PLUTONIUM

- Protocole de la littérature pour $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ [5] et transposition des synthèses de $\text{U}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ et $\text{Th}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$
→ **Formation de $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{SiO}_4$ non observée**
- Synthèse à partir de précurseurs silicate d'élément trivalents en **milieu nitrique** (réactifs $\text{Pu}^{\text{III}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Pu}^{\text{III}}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$) – transposition du protocole développé pour le cérium :
 - à $\text{pH} \leq 2$ formation de $\text{PuO}_2 + \text{SiO}_2$
 - à $\text{pH} \geq 2$ altération du silicate de Pu^{III} non observée



- Essai à partir de **silicates de Pu^{III}** en **milieu chlorhydrique** → **fraction de PuSiO_4** (en mélange avec PuO_2) **observée**

Formation de PuSiO_4 observée à partir de précurseurs en Pu^{III}
Cérium simulant *a priori* le plus représentatifs du plutonium
pour la formation de silicates



Un grand merci à :

Christophe POINSSOT (DMRC)

Nicolas DACHEUX (LIME)

Philippe MOISY (DMRC)

Eléonore WELCOMME (LPCA)

Stephanie SZENKNECT (LIME)

Adel MESBAH (LIME)

Thibault KACZMAREK (LIME)

Fabien VADOT (LPCA)

Virginie BRETHENOUX (LPCA)

Julie HENNUYER ((LPCA)

Corrine DUMONT (LPCA)

Laurent VENAULT (LPCA)

Thibaud DELAHAYE (MAR)

Et l'ensemble du LPCA et du LIME

Christelle TAMAIN (LILA)

Thomas DUMAS (LILA)

Claude BERTHON (LILA)

Thomas DIRK (LILA)

Pier Lorenzo SOLARI (SOLEIL)

Eric MENDES (LDPS)

Philippe COSTE (LFC)

Jean Robert SEVILLA (LCC)

Renaud PODOR (L2ME)

Joseph LAUTRU (L2ME)

Victor TRILLAUD (L2ME)

Xavier Le Goff (L2ME)

Sandra MAYNADIÉ (L2ME)

Jérôme MAYNADIÉ (LHYS)

Jeremy CAUSSE (LNER)

Bruno CORSO (ICSM)

MERCI DE VOTRE ATTENTION

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

