

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SILICATES DE PLUTONIUM

Nom, Prénom : ESTEVENON Paul	Contrat : CTBU
Responsable CEA : WELCOMME Éléonore SZENKNECT Stéphanie	Organisme co-financeur : -
Directeur universitaire : POINSSOT Christophe DACHEUX Nicolas	Université d'inscription : Montpellier
Laboratoire d'accueil : DMRC/SFMA/LPCA ICSM/LIME	Ecole doctorale : Sciences Chimiques Balard ED459
Date de début de thèse : 1 ^{er} Octobre 2015	Master : Ingénieur ENSCM Master CSMP (Montpellier)

Le thorium et l'uranium au degré d'oxydation IV sont connus pour former naturellement des silicates de formule brute $AnSiO_4$. Ces composés étant relativement abondants dans l'environnement, les études menées sur la formation de ces espèces supposent que celles-ci se formeraient en milieu réducteur et riche en ions silicate, par altération des oxydes d'actinide correspondant. De plus, des études réalisées à température ambiante pour des milieux faiblement basiques et riches en carbonates ont permis d'observer la formation d'espèces colloïdales du type oxy-hydroxy-silicate d'actinide pour le Th(IV), U(IV) et Np(IV). Ces observations amènent à se questionner sur le devenir et la mobilité des actinides dans le cadre du stockage géologique profond, en particulier dans le cas d'un stockage direct des déchets nucléaires. Dans le cas du plutonium, la formation de composés du type silicates de Pu(IV) a déjà été suspectée dans le cas de précipités observés en milieu basique [1] et pour l'altération de verres en phase vapeur [2]. Par conséquent, l'étude de la formation du silicate de plutonium (IV) et la détermination des propriétés thermodynamiques associées à celui-ci pourraient enrichir significativement la compréhension du comportement du plutonium dans l'environnement.

Cependant, même si la synthèse de $PuSiO_4$ a déjà été reportée une fois dans la littérature [3], les conditions de formation de cette phase ne sont pas parfaitement connues. Afin de mieux comprendre et maîtriser cette synthèse, trois analogues chimiques (le cérium, le thorium et l'uranium) couramment utilisés pour simuler la chimie du plutonium, et formant des silicates de même structure cristallographique (structure de type zircon, $ZrSiO_4$, groupe d'espace $I4_1/amd$) que $PuSiO_4$ [3] ont été étudiés et des conditions de synthèse ont été optimisées pour chacun de ces systèmes en vue d'une transposition à la synthèse de $PuSiO_4$.

I. Système $ThSiO_4$

L'étude multi-paramétrique de la synthèse hydrothermale du silicate de thorium a conduit à proposer deux ensembles de conditions expérimentales permettant de former le silicate, l'une en milieu faiblement basique à basique en présence d'ions carbonate, s'inspirant des résultats reportés dans la littérature pour la synthèse de $ThSiO_4$ et $USiO_4$ [3;4], l'autre en milieu acide à faiblement basique sans ajout d'espèces complexantes dans le milieu de synthèse (figure 1). Ces deux méthodes conduisent à des produits de morphologie différente.

Pour chacune des deux méthodes de synthèse, il a été déterminé que l'obtention du silicate était dépendante de la concentration en thorium, en silicium et en espèce carbonate dans le milieu réactionnel, du pH du milieu et de la température du traitement hydrothermal.

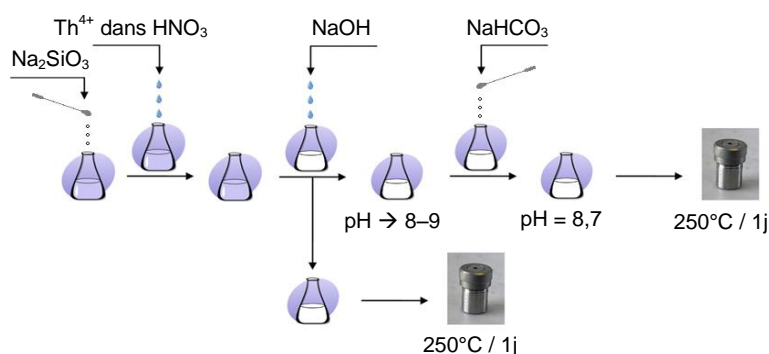


Figure 1. Protocole de synthèse de ThSiO₄ en présence et en absence d'ions carbonate

II. Système USiO₄

Contrairement aux résultats obtenus pour ThSiO₄, la synthèse de USiO₄ n'est *a priori* possible qu'en milieu carbonate à condition de procéder à une incursion en milieu basique avant l'ajout de carbonate dans le milieu réactionnel [4]. Ces conditions permettent également l'obtention de ThSiO₄. Comme pour le thorium, l'importance de la concentration des espèces réactives, du pH considéré et de la température du traitement hydrothermal est à souligner.

III. Système CeSiO₄

Le seul protocole reporté pour la synthèse de CeSiO₄ diffère de ceux décrits pour la synthèse des silicates d'actinide et implique l'utilisation de chaux vive (CaO) et de précurseurs en Ce^{III} pour former le silicate [5]. Une étude multi-paramétrique nous a permis d'optimiser la synthèse afin d'obtenir un silicate pur et de nous passer de l'ajout de calcium (Ca pouvant s'intégrer aux structures silicates). Il a également pu être constaté que seuls les précurseurs en solution à base de Ce^{III} permettaient d'obtenir le silicate de Ce^{IV} dans les conditions explorées et que la synthèse de CeSiO₄ était également fortement dépendante de la concentration des réactifs, du pH, de la température de traitement hydrothermal ainsi que de l'atmosphère de travail (oxydation du cérium par l'air). Une optimisation de ce protocole, pour le rendre moins sensible à l'atmosphère de travail, a été réalisée en utilisant des silicates de cérium (III) solides (qui possèdent des analogues en plutonium) obtenus à haute température comme réactifs pour la synthèse hydrothermale de CeSiO₄.

IV. Système PuSiO₄

La transposition de ces protocoles ainsi que celui reporté dans la littérature [3] a été réalisée sur l'installation ATALANTE. Seule la transposition du protocole mis en place pour le cérium, à partir de précurseurs silicates de plutonium (III) solides, a, à ce jour, permis d'aboutir à la formation de PuSiO₄ à l'état de trace.

- [1] N. Krot et al., PNNL-11901, UC-2030, **1998**
- [2] J. Fortner et al., Mat. Res. Soc., Symp. Proc., 608, 739-744, **1999**
- [3] C. Keller, Nukleonik, 5, 41-48, **1963**
- [4] A. Mesbah et al., Inorg. Chem., 54, 6687-6696, **2015**
- [5] C. Dickson et al., Cem. and Concr. Res., 30, 1619-1623, **2000**