



**HAL**  
open science

## **Interactions des espèces issues de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH $\approx$ 9 avec le Np (+V) : Spéciation et Hydrolyse**

Craff Emeline

### ► **To cite this version:**

Craff Emeline. Interactions des espèces issues de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH  $\approx$  9 avec le Np (+V) : Spéciation et Hydrolyse. Radiochimie. Nantes Université, 2023. Français. <NNT : >. <tel-04246657>

**HAL Id: tel-04246657**

**<https://hal.science/tel-04246657v1>**

Submitted on 17 Oct 2023

**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.



Copyright - All rights reserved

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*  
Spécialité : « *Radiochimie* »

Par

« **Emeline CRAFF** »

« **Interactions des espèces issues de la radiolyse du milieu eau/NaOH  
pH  $\approx$  9 avec le Np (+V) : Spéciation et Hydrolyse** »

Thèse présentée et soutenue à « **Saint-Herblain** », le « **20 mars 2023** »  
Unité de recherche : **Subatech**

## Rapporteurs avant soutenance :

Mr. James WISHART : Senior Scientist, Brookhaven National Laboratory  
Mr. Christophe DEN AUWER : Professeur, Université de la Côte d'Azur/Institut de chimie de Nice

## Composition du Jury :

Président : Mr. Ferid HADDAD : Directeur du GIP ARRONAX et Professeur de Nantes Université/Subatech

Examineurs :

Mme. Sophie LE CAER : Directrice de recherche, CNRS/CEA Paris Saclay  
Mr. Laurent VENAULT : Ingénieur-chercheur, CEA centre de Marcoule

Dir. de thèse : Mr. Johan VANDENBORRE Chercheur, CNRS/Subatech



*A mes parents,*

*« La mort n'est rien,  
Je suis seulement passé, dans la pièce à côté.  
Je suis moi. Vous êtes vous.  
Ce que j'étais pour vous, je le suis toujours.  
Donnez-moi le nom que vous m'avez toujours donné,  
Parlez-moi comme vous l'avez toujours fait.  
N'employez pas un ton différent, ne prenez pas un air solennel ou triste.  
Continuez à rire de ce qui nous faisait rire ensemble... »*  
Charles Péguy

# Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas pu voir le jour, sans la contribution de nombreuses personnes qui m'ont aidé à travers leurs encouragements, leurs savoirs, leur aide et leur écoute. Je tiens ici, à travers ces quelques lignes, à toutes les remercier.

Je voudrais d'abord présenter mes remerciements à mes deux directeurs de thèse, **Mr. Massoud Fattahi-Vanini**, professeur de Nantes Université, pour m'avoir accordé sa confiance pour ce travail de recherche. Après trois belles années à m'encadrer, son départ en retraite était amplement mérité. Je suis reconnaissante d'avoir croisé son chemin, ce qui m'a permis d'apprendre beaucoup, que ce soit d'un point de vue scientifique ou d'un point de vue personnel. Par la suite, **Mr Johan Vandenborre**, chercheur au CNRS a assuré ce rôle. Je tiens à le remercier pour ses critiques scientifiques, son aide et son écoute. Malgré la vie dure que je lui ai menée au cours des deux dernières années de ma thèse, il n'a jamais baissé les bras et a toujours cru en moi. Je ne vais pas dire que le doute sur la fin de cette thèse ne l'a pas habité, mais il n'a jamais perdu espoir. Merci infiniment, pour cette humanité et cette gentillesse que tu as en toi. J'espère que nos chemins se recroiseront.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui m'ont accordé du temps pour évaluer mon travail de recherche, notamment **Mr. Ferid Haddad**, professeur de Nantes Université et directeur du GIP ARRONAX, pour la présidence de celui-ci. Je remercie également **Mr. James Wishart**, senior scientist au Brookhaven National Laboratory et **Mr. Christophe Den Auwer**, professeur au sein de l'Université Côte d'Azur et de l'Institut de chimie de Nice, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. J'exprime aussi ma gratitude à **Mme. Sophie le Caër**, directrice de recherche au CNRS/CEA Paris Saclay et à **Mr. Laurent Venault**, ingénieur chercheur au CEA centre de Marcoule pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de Nantes Université et du laboratoire Subatech, qui m'ont permis, grâce à une bourse de recherche et à diverses aides financières, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Il m'est impossible d'oublier **Mr. Guillaume Blain** pour son aide pour la mise au point de setups expérimentaux, pour nos discussions scientifiques enrichissantes, pour son écoute, sa

bonne humeur, nos moments de folie lors des tirs radiolyse alpha, où l'on a chanté des chansons des années 80 et pour ses imitations et accents incontournables.

Je tenais également à remercier les différents laboratoires qui m'ont permis de mener à bien mes expériences, notamment le GIP ARRONAX, pour avoir mis à ma disposition une boîte à gants, l'irradiateur gamma, ainsi que l'accès à une ligne de faisceau alpha. Je voudrais aussi exprimer ma gratitude auprès des différents services (SPR, GAMO, Recherche, RH, Production, Exploitation) pour leur disponibilité, mais également pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter lors de mon travail de recherche.

Je remercie également le synchrotron SOLEIL, pour m'avoir permis de réaliser des expériences EXAFS sur la ligne MARS. Je voudrais présenter ma gratitude à **Mr. Pier Lorenzo Solari** pour avoir piloté la ligne, pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse lorsqu'il m'expliquait le principe du synchrotron et le traitement des résultats.

Mes remerciements vont également à **Mr. Phillippe Guilbaud**, chef du laboratoire LILA au CEA Marcoule pour m'avoir autorisée à effectuer mes expériences sur ATALANTE sous la responsabilité de **Mr. Laurent Venault**. Je remercie également **Mme. Christelle Tamain** pour sa disponibilité et nos discussions scientifiques éclairantes sur la spectroscopie RAMAN. Je remercie **Mr Paul Estevenon**, pour les analyses en DRX sur poudre. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à **Mr Mattieu Viot, Emilie et Myriam** travaillant au L18 pour leur aide. Pour finir, je tiens également à remercier **Mr. Thomas Dumas**, pour son apport scientifique sur l'analyse et le traitement des spectres EXAFS.

Au cours de ces cinq années, j'ai croisé la route de nombreuses personnes qui m'ont permis de m'enrichir humainement et scientifiquement. Certains sont devenus des amis qui m'ont soutenu et ont contribué à la réussite de ce travail. Un grand merci à Simon, Santiago, Vincent F., Mohammed, Sophie, Sarra, Parastoo, sans qui l'équipe radiolyse ne serait pas ce qu'elle est. Je remercie les autres doctorants et doctorantes (Maire, Alexandre, Yizheng, Manon), qui m'ont surnommé maman, tatie, et parfois mamie... et mes collègues d'un autre bâtiment, Clément et Guillaume D., pour les discussions du vendredi, sans oublier Mathéo, Christophe, Quentin et Etienne. Je remercie Estelle, pour avoir pris le temps de relire et corriger mes fautes d'orthographe. Nous avons vécu beaucoup de choses ensemble qui nous ont éloignées puis rapprochées mais nous ne nous sommes jamais quittées, à toi mon amie qui mérite d'avoir une vie remplie de bonheur. L'ensemble de ces personnes m'ont fait vivre d'incroyables moments de partage et de complicité qui ont rendu ces années de thèse magnifiques. Je leurs souhaite le meilleur pour la suite.

Je tiens à remercier mon compagnon qui malgré l'adversité m'a soutenue, épaulée, réconfortée jusqu'au bout. Il m'a permis de me relever quand j'étais au plus bas. Il m'a toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. Je lui dédie en grande partie cette réussite.

Je voudrais également remercier ma belle-famille, ma famille pour le soutien même si ce n'était pas toujours évident pour eux de comprendre mes recherches. Vous avez su trouver les mots et me soutenir dans les moments personnels extrêmement difficiles qui ont grandement impacté cette thèse. Grâce à vous, je suis allée jusqu'au bout. Je ne trouve pas le mot qui pourrait exprimer toute cette gratitude que j'ai envers vous.

Je souhaiterais remercier mes frères Benjamin et Valentin, sans qui cette aventure ne se serait pas achevée. Nous avons vécu tous les trois des événements difficiles, notamment avec la perte de nos parents mais nous avons su, main dans la main, nous relever. Je suis fière d'être votre grande sœur et d'avoir deux frères aussi extraordinaires que vous. Je serai toujours là comme vous l'avez été pour moi durant ces années. Malgré tout ce qui s'est passé, vous avez gardé la joie de vivre, le sourire et la bonne humeur. Vous m'avez donné la force d'aller jusqu'au bout. Je vous en serai éternellement reconnaissante.

Pour finir, j'aimerais remercier mes parents, mes anges gardiens qui n'ont malheureusement pas pu voir l'aboutissement de ce travail. A travers leur vie, ils m'ont donné de nombreuses valeurs qui m'ont permis de résister face à l'adversité. Sans l'abnégation et le courage qu'ils m'ont transmis, je n'aurais sans doute pas pu affronter toutes les difficultés qui se sont présentées au cours de cette thèse. Je les remercie pour tout le bonheur, nos moments de complicité, de folie, de doute que nous avons pu traverser ensemble pendant le peu de temps que nous avons partagé. Tout simplement un énorme merci pour m'avoir permis de devenir la femme et la chercheuse que je suis et resterai toute ma vie.

# SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b>	<b>9</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b>	<b>19</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>22</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART</b>	<b>26</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>27</b>
<b>II. La chimie du Neptunium</b>	<b>28</b>
II.A. Le Neptunium dans le combustible usé	28
II.A.1. Dans le procédé PUREX	28
II.A.2. Dans le stockage des déchets nucléaires	30
II.B. Le Neptunium en milieu alcalin	31
II.B.1. Le Np (+IV)	36
II.B.2. Le Np (+V)	37
II.B.3. Le Np (+VI)	40
<b>III. La radiolyse</b>	<b>41</b>
III.A. Interaction rayonnement-matière	41
III.A.1. Le transfert d'énergie linéique	42
III.A.2. Les rayonnements à faible T.E.L. : $\gamma$ et X	42
III.A.3. Rayonnements à forts T.E.L. : les particules chargées ( $^{24}\text{He}^{2+}$ )	45
III.B. Structures de traces	48
III.C. L'impact du rayonnement sur les solutions aqueuses	50
III.C.1. La radiolyse de l'eau	50
III.C.2. Le rendement radiolytique	52
<b>IV. La radiolyse du Np</b>	<b>54</b>
IV.A. La radiolyse $\gamma$	54
IV.B. La radiolyse $\alpha$	57
<b>V. Conclusion</b>	<b>59</b>
<b>CHAPITRE 2 : OUTILS D'IRRADIATION ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE</b>	<b>60</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>61</b>
<b>II. Moyens d'irradiation et Dosimétrie</b>	<b>62</b>
II.A. Irradiation $\gamma$	62
II.A.1. Description de l'irradiateur	62
II.A.2. Cellule d'irradiation	62
II.B. Irradiation $\alpha$ /Cyclotron	63
II.B.1. Principe du cyclotron	63

II.B.2.	Cellule d'irradiation	66
II.B.3.	Simulation de l'énergie du faisceau	67
II.C.	Dosimétrie de Fricke	68
II.D.	Irradiation X et Rayonnements synchrotron	70
II.D.1.	Principe du synchrotron	70
II.D.2.	Athena	72
II.D.3.	Arthemis	73
II.D.4.	ITFA « Iterative Transformation Factor Analysis »	74
II.D.5.	Cellule EXAFS	74
<b>III.</b>	<b>Méthodologie analytique</b>	<b>76</b>
III.A.	Solution NaOH pH $\approx 9 \pm 0,1$	76
III.B.	Spectrométrie $\gamma$	76
III.C.	Spectrophotométrie UV-VIS-NIR	76
III.C.1.	Spéciation du Neptunium	76
III.C.2.	Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Ghormley	77
III.D.	Chromatographie gaz	78
III.E.	Caractérisation du solide	79
III.E.1.	Diffraction de rayons X	79
III.E.2.	Spectroscopie Raman	80
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>81</b>
	<b>CHAPITRE 3 : L'ESPECE INITIALE DE NP (+V)</b>	<b>82</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>83</b>
<b>II.</b>	<b>Détermination du coefficient d'extinction molaire du Np (+V)</b>	<b>83</b>
<b>III.</b>	<b>Np (+V) en milieu eau/NaOH (pH 9,0 <math>\pm</math> 0,1)</b>	<b>85</b>
III.A.	Caractérisation de la source	86
III.A.1.	Analyse par spectrométrie $\gamma$	86
III.A.2.	Analyse par spectrophotométrie UV-Vis proche infrarouge	88
III.B.	Réduction du Np (+VI) et oxydation du Np (+IV) en Np (+V)	91
III.C.	Un oxyde de Np (+V) comme espèce intermédiaire	95
III.C.1.	Caractérisation par diffraction de rayons X	97
III.C.2.	Caractérisation par spectroscopie Raman	99
III.D.	Dissolution de l'espèce et détermination de son état d'oxydation	100
III.D.1.	Np (+V) en solution eau /NaOH pH 9,0 structure déterminée par EXAFS	102
III.D.2.	Analyse de la composante 1	104
III.D.3.	Analyse de la composante 2	107
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>109</b>
	<b>CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES RAYONS X DE 18 KEV ISSUS DU SYNCHROTRON ET DE L'IRRADIATION <math>\Gamma</math> SUR LA SPECIATION DU NP (+V) EN MILIEU EAU/NAOH PH 9,0 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>112</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>113</b>

<b>II. Réduction du Neptunium (+V) sous irradiation X</b>	<b>113</b>
II.A. Evolution du degré d'oxydation (+V) sous X déterminée par XANES	113
II.B. Dosimétrie de Fricke	117
II.B.1. Sans atténuation	120
II.B.2. Avec atténuation	121
<b>III. Réduction et hydrolyse du Neptunium (+V) sous irradiation <math>\gamma</math></b>	<b>124</b>
III.A. Etude du milieu NaOH pH = 9,0 $\pm$ 0,1	124
III.B. Spéciation du Neptunium en fonction de la dose reçue	129
III.C. Les produits de la radiolyse	135
III.D. Structure chimique du composé caractérisé par EXAFS	140
III.D.1. Analyse de la composante 1	143
III.D.2. Analyse de la composante 2	145
III.D.3. Analyse de la composante 3	147
<b>IV. Conclusion</b>	<b>149</b>
<b>CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE L'IRRADIATION <math>\alpha</math> SUR LA SPECIATION DU NP (+V) EN MILIEU EAU/NAOH PH = 9,0 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>152</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>153</b>
<b>II. Réduction du Neptunium (+V) sous irradiation <math>\alpha</math></b>	<b>153</b>
II.A. Etude du milieu NaOH pH = 9,0 $\pm$ 0,1	154
II.B. Spéciation du Np	161
II.C. Les produits de la radiolyse	167
II.D. Structure du composé obtenu déterminée par EXAFS	172
<b>III. Irradiation du Neptunium (+V) sous rayonnement <math>\alpha</math> sous atmosphère air</b>	<b>173</b>
III.A. Spéciation du neptunium après irradiation $\alpha$ sous atmosphère air	174
III.B. Structure du composé déterminé par EXAFS	178
III.B.1. Analyse de la composante 1	180
III.B.2. Analyse de la composante 2	182
<b>IV. Conclusion</b>	<b>183</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>185</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>191</b>

# Table des Figures

Figure 1 : comportement du Np dans les différentes étapes du procédé PUREX [19]–[21].	29
Figure 2 : diagramme de prédominance des espèces du Np calculé à partir des données NEA-TDB pour une $[Np] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> en absence de carbonate [29].	34
Figure 3 : diagramme de prédominance des espèces du Np calculé à partir des données thermodynamiques NEA et des constantes de stabilité des espèces suivantes $NpO_2(OH)_2(aq)$ , $NpO_2(OH)_3^-$ et $NpO_2(OH)_4^{2-}$ pour une force ionique $I = 0$ , $[Np]_{tot} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ [28].	34
Figure 4 : spéciation du Np en fonction du pH et de la force ionique sous atmosphère oxygénée. La concentration du Np est de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , le milieu d'étude est du $KClH_3BO_4NaOH$ et le potentiel de la solution est de $Eh=0.8-0.06 \text{ pH}$ [34].	35
Figure 5 : représentation de la solubilité des précipités "vieux" et "frais d'hydroxyde de Np (+V) dans un milieu $1 \text{ mol.L}^{-1} NaClO_4-NaOH$ [35].	36
Figure 6: spectres d'absorption d'une solution de Np(+V) dans un milieu $0,1 \text{ mol.L}^{-1} NaClO_4$ pH 3 sous atmosphère air. (a) spectre 25 jours après la préparation (absence de contact avec le sédiment). (b) spectre d'absorption de la même solution 15 heures après la mise en contact avec un sédiment de pH 7,6. Bande du colloïde de Np (+IV) à 742 nm [40].	37
Figure 7: spectre d'absorption des espèces de Np (+V), pour une force ionique de $1,12 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu $(CH_3)_4NCl$ . $[Np] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-] = 0-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .	38
Figure 8 : (violet) spectre d'une solution de Np (+V) de concentration $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu $0,1 \text{ mol.L}^{-1} LiClO_4$ à pH 3. Ajout des carbonates en solution (bleu et rouge) [52].	39
Figure 9 : schéma représentant l'effet photoélectrique lors de l'interaction d'un photon avec un électron de cœur.	43
Figure 10 : schéma représentant l'effet Compton lors de l'interaction d'un photon avec un électron de la couche périphérique.	44
Figure 11 : schéma représentant la création de paires lors de l'interaction d'un photon avec le champ coulombien d'un atome.	44
Figure 12 : courbe de BRAGG représentant le dépôt énergétique d'une particule alpha de 67,7 MeV dans l'eau calculée par le logiciel SRIM [62].	47
Figure 14 : schéma représentant la structure de la trace d'un photon dans un milieu [67].	49

Figure 15 : représentation schématique du nuage d'ionisation autour de la trace d'une particule chargée [68].	49
Figure 16 : valeurs des rendements radiolytiques primaires* des produits de la radiolyse de l'eau en fonction du pH [77], [85]. *Rendement des espèces radicalaires et moléculaires formées dans les grappes échappant à la recombinaison.	53
Figure 17: schéma regroupant les réactions radiolytiques primaires et secondaires de la radiolyse du NaCl [91], [92]	58
Figure 18: photo de l'irradiateur gamma GSR D1 situé sur le site d'ARRONAX à Saint-Herblain dont la source est du $^{137}\text{Cs}$ avec une énergie : 0,66 MeV, un débit de dose moyen (bas irradiateur) : $8,0 \pm 0,6 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ , T.E.L. : $0,20 \text{ keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ .	62
Figure 19: [gauche], plan en coupe de la cellule d'irradiation en PEEK développée pour des faibles volumes ( $V=5 \text{ ml}$ ) au sein du laboratoire Subatech. [droite], photo de la cellule avec le système de rétention des gaz.	63
Figure 20: [gauche] plan du cyclotron entouré de ses six casemates de tir. [droite] Photo de la ligne de faisceau AX4 située dans la casemate AX qui est utilisée pour les expériences d'irradiation $\alpha$ du Np.	63
Figure 21: schéma du principe de fonctionnement du cyclotron [101].	65
Figure 22 : schéma et photos de la ligne AX4 [100].	65
Figure 23: [gauche] photo de la cellule avec vue sur la fenêtre en verre borosilicaté de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur et $25 \text{ mm}$ de diamètre. [droite] Photo de la cellule pour les irradiations $\alpha$ avec le système de rétention des gaz.	66
Figure 24: schéma de la fin de ligne de faisceau.	67
Figure 25 : exemple de courbe de détermination de débit de dose (position 1)	70
Figure 26: cartographie du positionnement des cellules dans le fond de l'irradiateur et les débits de dose associés.	70
Figure 27: spectre représentant la partie XANES et EXAFS de la caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).	71
Figure 28 : cellule EXAFS située sur la ligne MARS contenant 4 blocs cellules pour un total de 12 échantillons de $200 \mu\text{l}$ de Np.	75

Figure 29 : spectrophotomètre UV-Vis-NIR cary 6000 utilisé pour les analyses en solution et connecté par fibre optique à la Boîte à Gant.	77
Figure 30 : $\mu$ -chromatographie gaz modèle 490 GC de la société Agilent.	78
Figure 31 : schéma du montage $\theta$ - $\theta$ dans le diffractomètre Bragg-Brentano.	79
Figure 32 : plaque DRX en acier inoxydable contenant le mélange 20,2 mg de poudre de Np, 12,5 mg d'or de haute pureté, $\approx$ 300 mg de colle et 80 $\mu$ l d'acétone.	80
Figure 33 : gamme d'étalonnage du Np (+V) en milieu eau/NaOH ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pH $9,0 \pm 0,1$ avec un trajet optique de 1cm.	85
Figure 34 : schéma de décroissance radioactive du $^{237}\text{Np}$ en $^{233}\text{Pa}$ .	86
Figure 35 : spectre $\gamma$ de la prise d'essai de 20 $\mu$ l de la source de Np en milieu $4 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl ajustée à un volume 5 ml avec de l'eau (pH <sub>final</sub> = $1,8 \pm 0,1$ ) et un temps d'analyse de 20 minutes.	87
Figure 36 : spectre UV-Vis-NIR de la source en milieu $4 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl avec une concentration en Np de $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Analyse effectuée avec un trajet optique de 1 cm sur une gamme de longueur d'onde de 350-1350 nm.	88
Figure 37 : spectre UV-Vis-NIR de la source en milieu $4 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl avec une concentration en Np de $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	89
Figure 38 : étude l'oxydation du Np (+V) en fonction du temps en présence de $\text{NaNO}_2$ à différentes concentrations en milieu acide nitrique $3 \text{ mol.L}^{-1}$ et étude de la variations de l'impact de la concentration de l'acide nitrique du milieu sur l'oxydation du Np (+V) en présence de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{NaNO}_2$ . [bleu] solution Np (+V) en milieu $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . [rouge] solution Np (+V) en milieu $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . [vert] solution Np (+V) en milieu $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec $[\text{NaNO}_2] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Données issus des études de C.GREGSON et al.[125].	92
Figure 39 : spectres représentant l'évolution des bandes de Np (+IV) [ $\lambda = 964 \text{ nm}$ ], Np (+V) [ $\lambda = 981 \text{ nm}$ ] et Np (+VI) [ $\lambda = 1245 \text{ nm}$ ] en fonction du volume d'acide nitreux ( $[\text{HNO}_2] = 0,127 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ajouté. (volume initial : 600 $\mu$ L, % Np (+V) <sub>initial</sub> = $20 \pm 1 \%$ , % Np (+VI) <sub>initial</sub> = $77 \pm 8 \%$ , % Np (+IV) = $3 \pm 1\%$ ).	94
Figure 40 : évolution de la quantité en pourcentage des différents degrés d'oxydation (+V), (+VI) et (+IV) en fonction du volume d'acide nitreux $0,127 \text{ mol.L}^{-1}$ ajouté.	94
Figure 41 : évolution de la couleur de la source initiale contenant $20 \pm 1 \%$ de Np (+V), $3 \pm 1\%$ de Np (+IV) et $77 \pm 8 \%$ de Np (+VI) [gauche] en fonction de l'ajout d'acide nitreux conduisant à une solution $91 \pm 8 \%$ Np (+V) et $9 \pm 1 \%$ Np (+VI) [droite].	95

Figure 42 : évolution de la précipitation du Np en fonction du volume d'ammoniaque à $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .	96
Figure 43 : spectre de la solution (filtrat) après passage sur Büchner.	96
Figure 44 : diffractogramme RX de l'espèce intermédiaire synthétisée lors du changement de milieu par ajout d'ammoniaque $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . * : correspond au pic de l'étalon interne (Au).	98
Figure 45 : bilan de l'affinement de Rietveld du diffractogramme RX de l'espèce synthétisée par ajout de la solution d'ammoniaque $1 \text{ mol.L}^{-1}$ (mesure expérimentale en bleu, diffractogramme simulé en rouge et résidu en vert). Les pics de diffraction caractéristiques du $(\text{NH}_4)\text{NpO}_2(\text{CO}_3)$ sont identifiés en violet, celles de l'or, ajouté comme étalon interne, sont indiquées en jaune. Les pics de diffraction marqués d'un astérisque correspondent au support métallique utilisé pour la préparation de la plaque DRX.	98
Figure 46 : spectre Raman obtenu pour le composé initial avec un laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) focalisé (agrandissement x 20) dont la puissance est de 1 % (Puissance initiale = 1000 Watts). Temps d'acquisition : 300 secondes.	99
Figure 47 : spectre de la solution finale obtenu après dissolution en milieu eau/NaOH pH $9,0 \pm 0,1$ avec une absorbance en Np (+V) à 981 nm de $0,065 \pm 0,006$ correspondant à une concentration en Np (+V) de $4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .	100
Figure 48 : spectres XANES de l'espèce initiale de Np (+V) ( $[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH à pH $9,0 \pm 0,1$ .	101
Figure 49: spectre XANES de l'espèce initiale (dont $[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH, pH $9,0 \pm 0,1$ ( $[\text{NaOH}] = 3,2 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon (en bleu), spectre XANES de référence du Np (+IV) en milieu eau avec un potentiel appliqué de 550mV (en orange) et spectre XANES de référence du Np (+V) en milieu eau avec un potentiel appliqué de 750 mV(en vert).	101
Figure 50 : spectre EXAFS de l'espèce initiale contenant $86 \pm 4 \%$ de Np (+V) et $14 \pm 5\%$ Np (+IV) en milieu NaOH pH $9,0 \pm 0,1$ avec une fenêtre d'ajustement $k = 2 \text{ à } 10 \text{ \AA}$ .	102
Figure 51 : transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce initiale en milieu NaOH pH $9,0 \pm 0,1$ .	103
Figure 52 : spectre EXAFS de l'échantillon initial (bleu) et les spectres des composants qui le constituent (rouge et verte) déterminé par le logiciel ITFA.	103

- Figure 53 : transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce initiale (bleu) et les transformées de Fourier des deux composantes qui le constituent (rouge et vert). 104
- Figure 54 : [A] : spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce initiale (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}$ . [B] : transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range :  $1$  à  $4 \text{ \AA}$ , R factor =  $1,4 \%$ ,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = 0,84 \pm 0,56 \text{ eV}$ . 105
- Figure 55 : représentation des trois diffusions multiples principales liées à la présence des oxygènes du neptunyle. 106
- Figure 56 : [A] spectre EXAFS de la composante 2 de l'espèce initiale (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2,5$  à  $10 \text{ \AA}$ . [B] transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 2 (bleu) et son ajustement (rouge) en  $k^3$  avec R-range :  $1$  à  $4 \text{ \AA}$  et R factor =  $1,9\%$ ,  $S_0^2 = 1,3 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = 1,14 \pm 0,50 \text{ eV}$ . 107
- Figure 57 : évolution de la concentration en Np (+V) présent dans la solution initiale en fonction du temps (1 mois). 110
- Figure 58 : spectres XANES de l'espèce initiale ( $[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon, acquis avec différentes atténuations du faisceau ; en bleu : atténuation en aluminium de  $1000 \text{ \mu m}$  ; en rouge : atténuation en aluminium de  $750 \text{ \mu m}$  ; en vert : atténuation en aluminium de  $1500 \text{ \mu m}$ . 114
- Figure 59 : évolution des divers états d'oxydation du Np dans la solution contenant uniquement l'espèce initiale (dont  $[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon en fonction de l'épaisseur d'aluminium utilisée pour atténuer le faisceau de rayons X d'énergie  $18 \text{ keV}$ . 116
- Figure 60: Valeurs publiées par [A] N.V.KLASSEN et al. [104] et [B] R. J.SHALEK et al. [141] des rendements du Fer III pour un faisceau de rayons X. Détermination du rendement ferrique à une énergie  $E = 17,6 \text{ keV}$  par extrapolation. 118
- Figure 61 : évolution de la dose reçue par la solution de Fricke sans atténuation du faisceau au cours du temps pendant différentes campagnes d'expérience avec une énergie de faisceau X de  $18 \text{ keV}$ . 120
- Figure 62 : évolution de la dose reçue par la solution de Fricke avec une atténuation de  $1500 \text{ \mu m}$  du faisceau au cours du temps pour une énergie de faisceau X de  $18 \text{ keV}$ . 122
- Figure 63 : [A] → évolution de la concentration en dihydrogène en fonction de la dose déposée par les rayons  $\gamma$  ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $D = 0-30,7 \pm 2,5 \text{ kGy}$ ,  $\text{Atm} = \text{Ar}$ ) dans le milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de 0

à  $3,4 \pm 0,3$  kGy. \*Incertitude sur la pente de 0 à 15 kGy : 5,4 % et incertitude sur la pente de 15 à 30 kGy : 19,6 %. 126

Figure 64: Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée par les rayons  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $D = 0-30,7 \pm 2,5$  kGy,  $Atm = Ar$ ) dans le milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>). \*Incertitude sur la pente de 17,5 %. 128

Figure 65: [A] évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np avec la bande du Np (+V) à 981 nm ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) pour une gamme de dose de 0 à  $7,8 \pm 0,6$  kGy. [B] évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np pour une gamme de dose de  $7,8 \pm 0,6$  à  $30,7 \pm 2,5$  kGy. 130

Figure 66 : agrandissement de l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np représentée en 3D sur la gamme 900-1050 nm montrant ainsi l'absorbance du Np(+V) à 981 nm ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu eau/NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en fonction de la dose déposée. 131

Figure 67 : évolution de la concentration du Np (+V) en milieu eau/NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) en fonction de la dose déposée ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ , Dose totale =  $30,8 \pm 2,5$  kGy) 132

Figure 68 : spectres XANES de l'espèce initiale de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu eau/NaOH à pH =  $9,0 \pm 0,1$  (en orange) et de l'espèce obtenue lors de l'irradiation  $\gamma$  à une dose de  $7,8 \pm 0,6$  kGy ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) dont la concentration en Np (+V) restante en solution est de  $1,2 \pm 0,2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (en bleu). 133

Figure 69 : spectre XANES de la solution de Np en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  irradiée par  $\gamma$  à une dose de  $7,8 \pm 0,6$  kGy (en bleu), spectre XANES de la référence Np (+IV) dans l'eau obtenue en appliquant un potentiel -550 mV (en orange) et spectre XANES de la référence Np (+V) dans l'eau obtenue en appliquant un potentiel de 750mV (en vert) [44]. 134

Figure 70 : [A] → évolution de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée (0 à  $30,8 \pm 2,5$  kGy) sous irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [en vert] dans le milieu NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à un pH =  $9,0 \pm 0,1$ . [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de 0 à  $3,4 \pm 0,3$  kGy. \*Incertitude sur la pente : 3,2 %. 136

Figure 71 : [A] → évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée ( $0$  à  $30,8 \pm 2,5$  kGy) sous irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [en vert] dans le milieu NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à un pH =  $9,0 \pm 0,1$ . [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de  $0$  à  $3,4 \pm 0,3$  kGy. \*Incertitude sur la pente : 17,3 %.

138

Figure 72 : échantillon irradié  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ , Dose totale :  $7,8 \pm 0,6$  kGy) en milieu eau/NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH =  $9,0 \pm 0,1$  choisi (cercle jaune vert) pour la caractérisation de l'espèce réduite par EXAFS.

140

Figure 73 : spectre EXAFS du signal du mélange  $20 \pm 3$  % Np (+V) et  $80 \pm 3$  % Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  en milieu NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  avec une fenêtre de fit  $k = 1,5$  à  $8$  Å.

141

Figure 74 : transformée de Fourier du signal EXAFS du mélange  $20 \pm 3$  % Np (+V) et  $80 \pm 3$  % Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  en milieu NaOH à pH =  $9,0 \pm 0,1$  [bleu]. Transformée de Fourier de la composante 1 spectre initial contenant  $86 \pm 4$  % de Np (+V) en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  [rouge] avec une fenêtre de fit (HANNING)  $R+\Delta R$  de  $1$  à  $4$  Å.

141

Figure 75 : spectre EXAFS du mélange  $20 \pm 3$  % de Np (+V) et  $80 \pm 3$  % de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  (en orange) et les spectres des composantes qui le constituent (en bleu, rouge et vert).

142

Figure 76 : transformée de Fourier du signal EXAFS du mélange  $20 \pm 3$  % de Np (+V) et  $80 \pm 3$  % de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  (en orange) et les composantes qui le constituent (en bleu, rouge et vert).

142

Figure 77 : [A] → spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $8$  Å. [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range :  $1$  à  $4$  Å, R factor =  $0,4$  %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,43 \pm 0,17$  eV.

143

Figure 78 : [A] → spectre EXAFS de la composante 2 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $8$  Å. [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 2 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range :  $1$  à  $4$  Å, R factor =  $2,2$  %,  $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = 0,14 \pm 0,38$  eV.

145

Figure 79 : [A] → spectre EXAFS de la composante 3 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $7,5$  Å. [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 3 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range :  $1$  à  $4$  Å, R factor =  $2,5$  %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,13 \pm 0,46$  eV.

147

Tableau 21 : résultats de l'ajustement de la composante 3 de l'échantillon irradié en gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,5%,  $\Delta E_0 = -0,57 \pm 0,44$  eV et  $S_0^2 = 1,1 \pm 0,1$ . 148

Figure 80 : évolution de la concentration du dihydrogène en fonction de la dose déposée lors de la radiolyse  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV en solution,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA) d'une solution eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) sous atmosphère argon. \*Incertitude sur la pente : 7,9 %. 154

Figure 81 : [A] → comparaisons de l'évolution de la concentration en dihydrogène issu de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH =  $9 \pm 0,1$  en fonction de la nature du rayonnement :  $\alpha$  (noir) et  $\gamma$  (violet) pour une dose maximale de  $30,1 \pm 2,4$  kGy sous atmosphère argon. [B] → zoom, sur l'intervalle de concentration en  $\text{H}_2$  de 0 à  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. 156

Figure 82 : évolution de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la dose déposée lors de la radiolyse  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV en solution,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA) d'une solution eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) sous atmosphère argon. \*Incertitude sur la pente : 6,3 %. 158

Figure 83 : [A] → comparaison de l'évolution de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  issus de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  en fonction de la nature du rayonnement :  $\alpha$  (noir) et  $\gamma$  (vert) pour une dose maximale de  $30,1 \pm 2,4$  kGy sous atmosphère argon. [B] → zoom, sur l'intervalle de concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0 à  $1,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. 159

Figure 84 : évolution du pH du milieu eau/NaOH ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 9,0 \pm 0,1$ ) sous irradiation  $\alpha$  (noir) et sous irradiation  $\gamma$  (vert) sur une gamme de dose de 0 à  $30,1 \pm 2,4$  kGy. 160

Figure 85 : évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA, atm = Ar) pour une dose finale de  $29,0 \pm 2,3$  kGy. 162

Figure 86 : agrandissement de l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> représentée en 3D en milieu eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA, atm = Ar) en fonction de la dose déposée. 163

Figure 87 : évolution de la concentration du Np (+V) déterminée à 981 nm en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  en fonction de la dose déposée au cours de l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV ;  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup> ;  $I = 10$  nA ; atm = Ar). 164

Figure 88 : [A] → spectre XANES/EXAFS de l'espèce initiale de Np (+V) (bleu), de l'espèce réduite obtenue sous irradiation  $\gamma$  (vert) et de l'espèce formée sous irradiation  $\alpha$  (rouge) à une dose de

9,4 ± 0,7 kGy (E = 62,6 MeV, DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup>, I = 10 nA, atm = Ar). [B] → zoom, sur l'intervalle d'énergie de 17600 à 17700 eV. 165

Figure 89 : [A] → évolution de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée (0 à 29,0 ± 2,3 kGy) sous irradiation α (E = 62,6 MeV, DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup>, Atm = Ar) en présence de Np (+V) ([Np (+V)] = 3,5 ± 0,5 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) [en noir]. \*Incertitude sur la pente : 13,4 %. [B] comparaison des rendements entre la présence [en noir] et en absence de Np [en vert]. 168

Figure 90 : évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée (0 à 29,0 ± 2,3 kGy) sous irradiation α (E = 62,6 MeV, DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup>, Atm = Ar) en présence de Np (+V) ([Np (+V)] = 3,5 ± 0,5 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [vert jaune] dans le milieu NaOH à un pH = 9,0 ± 0,1. 170

Figure 91 : évolution du pH du milieu eau/NaOH (pH<sub>initial</sub> = 9,0 ± 0,1) sous irradiation α en présence de Np [noir] et en absence de Np [vert-jaune] sur une gamme de dose de 0 à 29,0 ± 2,3 kGy. 171

Figure 92 : évolution de la concentration du Np (+V) déterminée à 981 nm en milieu eau/NaOH pH = 9,0 ± 0,1 en fonction de la dose déposée au cours de l'irradiation α (E = 62,6 MeV, DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup>, Atm = Ar, I = 10 nA). 172

Figure 93 : spectre EXAFS de l'échantillon obtenu sous irradiation α à 9,4 ± 0,7 kGy en milieu NaOH pH = 9,0 ± 0,1 contenant 100 ± 9 % Np (+IV) avec une fenêtre de fit k = 2 à 8 Å. 173

Figure 94 : spectre d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec [Np (+V)]<sub>initial</sub> = 3,5 ± 0,5 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu eau pH = 9,0 ± 0,1 au cours de l'irradiation α (E = 62,6 MeV, DD = 0,9 kGy.min<sup>-1</sup>, I = 10 nA, atm = Air) pour une dose finale de 52,2 ± 1,2 kGy et spectre de cette solution au bout de 29 jours après l'arrêt de l'irradiation sous atmosphère air. 174

Figure 95 : évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec [Np (+V)]<sub>initial</sub> = 3,5 ± 0,5 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> [en bleu] en milieu eau pH = 9,0 ± 0,1 au cours l'irradiation α [en vert] (E = 62,6 MeV, DD = 0,9 kGy.min<sup>-1</sup>, I = 10 nA, atm = Air) pour une dose finale de 52,2 ± 1,2 kGy et l'irradiation α [en rouge] (E = 62,6 MeV, DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup>, I = 10 nA, atm = Ar) pour une dose de 9,4 ± 0,7 kGy. 175

Figure 96 : [A] → spectre XANES/EXAFS de l'espèce initiale de Np (+V) (bleu) et de l'espèce formée sous irradiation α (rouge) à une dose de 52,2 ± 1,2 kGy (E = 62,6 MeV, DD = 0,9 kGy.min<sup>-1</sup>, I = 10 nA, atm = Ar). [B] → zoom, sur l'intervalle d'énergie de 17600 à 17800 eV 176

Figure 97 : spectre EXAFS du mélange 93 ± 2 % Np (+V) et 7 ± 2 % Np (+IV) obtenu sous irradiation α en milieu NaOH pH = 9,0 ± 0,1 à une dose totale de 52,2 ± 1,2 kGy puis réoxydé sous air avec une fenêtre de fit k = 2 à 10 Å<sup>-1</sup>. 178

Figure 98: Transformée de Fourier du signal EXAFS du Np réoxydé [bleu] sous air après interruption de l'irradiation  $\alpha$  en milieu NaOH pH =  $9 \pm 0,1$  et la transformée de Fourier du signal EXAFS du Np initial [rouge]. 179

Figure 99 : spectre EXAFS du mélange  $93 \pm 2\%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\alpha$  puis réoxydé sous air (en bleu) et les spectres EXAFS des composantes qui le constituent (en rouge et vert). 179

Figure 100 : Transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce irradiée  $\alpha$  contenant  $93 \pm 2\%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  de Np (+IV) [bleu] et les deux composantes qui le constituent [en vert et rouge]. 180

Figure 101 : [A]  $\rightarrow$  spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce irradiée alpha à  $52,2 \pm 1,2$  kGy puis réoxydé sous air (jaune) et son ajustement (vert) avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}$ . [B]  $\rightarrow$  transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et l'ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{ \AA}$ , R factor = 1,1 %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,60 \pm 0,73$  eV. 181

Figure 102 : Bilan des mécanismes et résultats obtenus au cours de ses travaux de thèse. 188

# Table des Tableaux

Tableau 1 : valeurs des charges formelles et effectives des divers états d'oxydation du Np.	32
Tableau 2 : synthèse des données issues de la littérature sur les caractéristiques des états d'oxydation Np (+IV), Np (+V) et Np (+VI).	41
Tableau 3 : conditions expérimentales de l'étude de la radiolyse $\gamma$ avec un débit de dose maximum de $15 \text{ kGy.h}^{-1}$ provenant d'une source $^{60}\text{Co}$ du Np (+VI), Np (+V) en milieu alcalin.	55
Tableau 4: caractéristiques des différents types de faisceaux produits par le cyclotron ARRONAX [100].	64
Tableau 5: Valeurs de l'énergie du faisceau à la sortie de chaque élément et du T.E.L associé déterminé à partir du logiciel SRIM. Energie initiale $67,7 \text{ MeV}$ .	68
Tableau 6: composition des solutions de dosimétrie Fricke et SuperFricke	69
Tableau 7 : données fournies sur le certificat de la source provenant de chez Eckert et Ziegler Analytics	83
Tableau 8 : valeurs d'absorbance pour chaque état d'oxydation (+IV ; +V ; +VI) du Np associé à leur coefficient d'extinction molaire en milieu acide [32], de la concentration obtenue et de la proportion de chacun en pourcentage dans la source initiale. (T.O : $0,1 \text{ cm}$ )	90
Tableau 9 : résultats de l'ajustement de la composante 1, ajustés à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ) du Np. R factor : $1,4\%$ , $\Delta E_0 = 0,84 \pm 0,56 \text{ eV}$ et $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$ .	106
Tableau 10 : résultats de l'ajustement de la composante 2, ajusté à partir de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor $1,9\%$ , $S_0^2 = 1,3 \pm 0,1$ et $\Delta E_0 = -1,14 \pm 0,50 \text{ eV}$ .	108
Tableau 11 : caractéristiques du synchrotron SOLEIL et du faisceau d'étude.	120
Tableau 12 (A) et (B) : valeurs des quantités de $\text{Fe}^{3+}$ formées au cours de l'exposition au faisceau X sans atténuation et les valeurs de doses associées lors de deux campagnes d'expériences.	121
Tableau 13 : caractéristique du synchrotron SOLEIL et du faisceau d'étude lors de l'expérience.	122

Tableau 14 : valeurs de la quantité de $\text{Fe}^{3+}$ formée au cours de l'exposition au faisceau X atténué à 1500 $\mu\text{m}$ et les valeurs de doses associées.	123
Tableau 15 : réactions intervenant dans le mécanisme d'ALLEN [76] et les vitesses de réaction associées à celles-ci, issus de la littérature.	125
Tableau 16: Principales réactions de formation du dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau et la vitesse de réaction associée issus de la littérature [79], [84], [146]–[148].	127
Tableau 17: Equation de formation du peroxyde d'hydrogène et les vitesses des réactions associées issus de la littérature. Réaction de formation du radical hydroperoxyde intervenant dans la formation du peroxyde d'hydrogène.	128
Tableau 18 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les états d'oxydation du Np (+IV), (+V) et (+VI) [44].	134
Tableau 19 : résultats de l'ajustement de la composante 1 de l'échantillon irradié en gamma à $7,8 \pm 0,6$ kGy, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 0,4%, $\Delta E_0 = -0,43 \pm 0,17$ eV et $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$ .	144
Tableau 20 : résultats de l'ajustement de la composante 2 de l'échantillon irradié en gamma à $7,8 \pm 0,6$ kGy, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,2%, $\Delta E_0 = 0,14 \pm 0,38$ eV et $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$	146
Tableau 22: Réactions de formation du dihydrogène induites par la radiolyse de l'eau et les vitesses de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [84], [146], [147].	155
Tableau 23: Réactions intervenant dans le mécanisme proposé par Allen [76] et les vitesses de réaction associées à celles-ci issus de la littérature [80].	157
Tableau 24 : Réaction de formation du peroxyde d'hydrogène en absence d'oxygène et la vitesse de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [84], [146], [147]	158
Tableau 25 : réaction d'acidification du milieu lié aux produits issus de la radiolyse du milieu et la vitesse de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [79], [85].	161
Tableau 26 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les degrés d'oxydation en Np (+IV), (+V) et (+VI) [44]. NC : non communiqué.	166

- Tableau 27 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) obtenues expérimentalement pour l'espèce initiale, l'espèce irradiée  $\gamma$  et l'espèce irradiée  $\alpha$ . 167
- Tableau 28 : réactions d'oxydation du Np (+IV) avec les produits issus de la radiolyse du milieu. 170
- Tableau 29 : valeurs des maximum de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les états d'oxydation en Np (+IV), (+V) et (+VI) [44]. 177
- Tableau 30 : valeurs des maximums de seuil (MS : ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) obtenues expérimentalement pour l'espèce initiale, l'espèce irradiée  $\gamma$  et l'espèce irradiée  $\alpha$ . 177
- Tableau 31 : résultats de l'ajustement de la composante 1 de l'échantillon irradié en alpha à  $52,2 \pm 1,2$  kGy puis réoxydé à l'air, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,2%,  $\Delta E_0 = 0,24 \pm 0,53$  eV et  $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$ . 182
- Tableau 32 : résultats de l'ajustement de la composante 2 de l'échantillon irradié en alpha à  $9,4 \pm 0,7$  kGy, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,2%,  $\Delta E_0 = 0,06 \pm 0,41$  eV et  $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$ . **Erreur ! Signet non défini.**

# Introduction générale

L'utilisation d'éléments radioactifs est omniprésente dans la société notamment dans le domaine de la santé, de la recherche, de la production d'électricité... Dans ce dernier cas, la part d'énergie d'origine nucléaire représente environ 70 % des ressources énergétiques en France avec 56 réacteurs basés dans les régions Auvergne-Rhône-Alpes, Grand Est, Centre Val-de-Loire et en Normandie. Ces réacteurs sont alimentés en combustible nucléaire composé essentiellement d'uranium. Il existe deux types de combustible : un qui est enrichi en  $^{235}\text{U}$  (UOX : Uranium Oxide) et le MOX (Mixed Oxyde) qui contient du dioxyde de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ) et du dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ). Après avoir passé quelques années au sein de ces réacteurs, le combustible est considéré comme usé et contient des produits de fission et des actinides mineurs tels que  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{241}\text{Am}$  produits par capture neutronique successive. Cette mixité d'éléments conduit à la mise en place d'une opération de retraitement appelée procédé PUREX (Plutonium, Uranium Refining by Extraction) développé en 1940 aux Etats-Unis. Le but est d'extraire quantitativement le plutonium et l'uranium après dissolution du combustible et ainsi de les séparer des déchets ultimes (actinides mineurs et produits de fission). L'uranium et le plutonium sont ensuite réintroduits sous forme d'oxyde (MOX) en tant que nouveau combustible. Quant aux actinides mineurs représentant uniquement 0,2 % des déchets radioactifs, ils sont vitrifiés puis conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable avant d'être entreposés dans des piscines sur le site de la Hague, de Marcoule et de Cadarache. Dans le but de pallier le potentiel manque de place dans ces installations dans les années à venir, une campagne de recherche sur différentes options de stockage a été lancée en 1991. A terme, grâce aux développements des réacteurs à neutrons rapides, les actinides mineurs seront recyclés. En effet, en capturant les neutrons, ces actinides permettront de former des noyaux plus lourds (par exemple : Np en Pu). Le plutonium sera alors recyclé sous forme de MOX. Ainsi, la quantité de déchets radioactifs et la toxicité des déchets radioactifs seront réduites [1]. En attendant, en 2006, la France choisit d'opter pour le stockage en couche géologique profonde ce qui induit de s'assurer de l'imperméabilité des lieux, mais également de prédire les éventuels risques de rupture de confinement et donc d'une contamination environnementale. La présence de l'eau et le caractère réducteur de l'environnement ont conduit de nombreux chercheurs à étudier la chimie en solution des actinides mineurs dans ces conditions et plus particulièrement celle du neptunium qui est l'une des sources de toxicité. Ces recherches ont permis de comprendre de nombreux aspects sur son comportement chimique surtout sur sa solubilité, son hydrolyse, sa

spéciation ou encore sa complexation avec des ligands tels que les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou les ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ). Cependant, la présence d'autres actinides peut altérer ces connaissances acquises, notamment lors de leurs désintégrations radioactives. En effet, au cours de ce processus, ils émettent des particules  $\alpha$  et des rayonnements  $\gamma$  qui engendrent la formation de nouvelles espèces en solution (phénomène de radiolyse) pouvant réagir avec le neptunium, ce qui conduit à de nouveaux mécanismes plus ou moins complexes. Ces interactions ont commencé à être étudiées au cours des années 80 par quelques chercheurs [2]–[4], ce qui a abouti à un constat majeur qui est la réduction par réaction avec l'électron aqueux en Np (+IV) du Np (+V) qui se retrouve sous forme de particules en suspension. L'oxydation de l'état d'oxydation Np (+IV) sous air a également été démontrée. Or, ils indiquent que celle-ci peut provenir également de certaines espèces de la radiolyse telles que  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais cette hypothèse n'a pas été démontrée.

De ce fait, le premier objectif de ces travaux de thèse sera d'approfondir les études déjà menées sur l'interaction du rayonnement  $\gamma$  sur la chimie du Np (+V) en milieu alcalin  $\text{pH} \approx 9$ . Le second objectif sera de réaliser les mêmes travaux, mais avec un autre type de rayonnement ionisant tel que les particules  $\alpha$  dans le but de les comparer et d'en déduire des potentielles similitudes. L'interaction de ces rayonnements avec la matière, et plus particulièrement avec l'eau, conduit à la génération de grappes d'ionisation plus ou moins éloignées les unes des autres, permettant la formation d'espèces radicalaires ( $e^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ) et moléculaires ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La détermination des différents rendements radiolytiques de ces espèces en milieu eau/NaOH  $\text{pH} \approx 9$  sera nécessaire pour la compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction pouvant se produire, car ces espèces peuvent affecter la spéciation, l'hydrolyse ou encore la complexation du Np.

Dans l'intention de répondre au mieux aux objectifs fixés, ce manuscrit est décomposé en cinq chapitres :

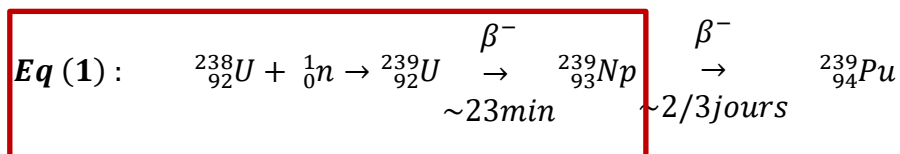
- Dans le premier chapitre, une rétrospective sur la découverte du Np à l'utilisation de celui-ci de nos jours est effectuée afin d'appréhender au mieux son comportement chimique. Les découvertes majeures et les controverses sur sa chimie en milieu alcalin sont aussi discutées. Quelques notions sur l'interaction rayonnement-matière et sur la radiolyse de l'eau sont également décrites. Pour finir, une revue complète, à notre connaissance, de la littérature sur la radiolyse  $\alpha$  ou  $\gamma$  en présence du Np est donnée.

- Le chapitre suivant regroupe les différents moyens d'irradiations externes utilisées pour mener à bien les travaux de recherche. La préparation des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation employées sont également détaillées dans cette partie.
- Le troisième chapitre expose les différentes étapes du protocole de changement de milieu du Np issu d'un environnement acide ( $4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$ ) à un milieu alcalin  $\text{pH} \approx 9$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La caractérisation de l'espèce initiale issue de ce mode opératoire est décrite.
- Le chapitre quatre aborde deux axes. Le premier contient une description de l'impact des rayons X sur la spéciation du Np lors de la caractérisation par EXAFS (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure), notamment avec une étude de dosimétrie Super Fricke réalisée à une énergie de 18 keV avec différentes atténuations. Le second décrit le comportement chimique de l'espèce initiale du Np soumis aux rayonnements  $\gamma$  à travers la détermination des rendements radiolytiques du peroxyde d'hydrogène et du dihydrogène ainsi qu'un suivi du pH.
- Le dernier chapitre présentera les premiers résultats de la dégradation du Np sous faisceau  $\alpha$  par voie externe. Comme pour le chapitre précédent, la détermination des rendements radiolytiques sera décrite et permettra d'établir des mécanismes d'oxydo-réduction.

# Chapitre 1 : état de l'art

## I. Introduction

Le Neptunium (Np) est un actinide transuranien de numéro atomique 93, appartenant au bloc f et dont la configuration électronique est  $[Rn] 5f^4 6d^1 7s^2$ . Il fut découvert en 1940, lors d'une expérience d'activation de  $^{238}\text{U}$  par des neutrons, réalisée par Mc Millan et Abelson [5]. Ces derniers ont constaté qu'au cours de celle-ci, le fils obtenu ( $^{239}\text{U}$ ) se désintérait avec une émission  $\beta^-$  en un élément de masse atomique 93 dont la période est de 2 à 3 jours. Au final, ils venaient de réaliser la réaction nucléaire suivante **Eq (1)** :



Cependant, ce n'est qu'en 1941 que l'élément issu de la désintégration du  $^{239}\text{Np}$  fut identifié et il s'agit du  $^{239}\text{Pu}$  [6]. Deux ans plus tard, Wahl et Seaborg [7] ont montré l'existence d'un isotope de Np dont la période est de quelques milliers d'années et dont la décroissance s'effectue avec une émission  $\alpha$ . Ils venaient de découvrir le  $^{237}\text{Np}$ . Par la suite, de nombreux auteurs [8]–[10] s'y intéressèrent et continuèrent à découvrir de nouveaux isotopes du Np. Ainsi au cours des soixante années qui ont suivi (1940-2000), pas moins d'une vingtaine d'isotopes de Np (du 225 au 245) ont été identifiés. En 2015, de nouvelles études ont permis de mettre en évidence de nouveaux isotopes (219-220 et 222 à 224) à courte période ( $T_{1/2} < 3$  secondes) du Np [11]–[15].

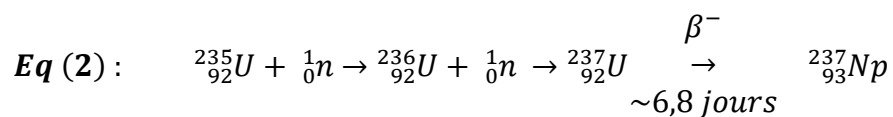
Parmi tous les isotopes, seulement trois d'entre eux possèdent une période assez importante et sont intéressants à étudier. Il s'agit du  $^{235}\text{Np}$  (émetteur  $\alpha$ ),  $^{236}\text{Np}$  (émetteur  $\gamma$ ) et le  $^{237}\text{Np}$  (émetteur  $\alpha$ ). D'autres isotopes, comme  $^{238}\text{Np}$  et  $^{239}\text{Np}$ , sont utilisés comme traceurs dans les applications analytiques et la recherche fondamentale. Néanmoins, selon la littérature, l'isotope le plus abondant et le plus fréquent dans l'environnement et dans le cycle du combustible est le  $^{237}\text{Np}$ .

Ainsi, ce chapitre décrit le comportement du  $^{237}\text{Np}$  dans le cycle du combustible. Une revue de la littérature, sur la chimie du Np proche des conditions de stockage, est proposée. La présence d'autres actinides (émetteurs  $\alpha$  ou  $\gamma$ ) contraint à s'interroger sur l'impact de leurs rayonnements sur le Np. En présence d'un milieu aqueux (par exemple l'eau naturelle), ces derniers conduisent au phénomène de radiolyse. Ainsi, il convient de rappeler quelques notions sur celle-ci. Pour finir, un inventaire de données présentes dans la littérature sur la radiolyse du Np est discuté.

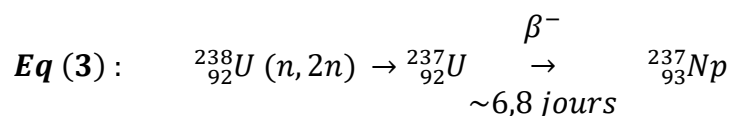
## II. La chimie du Neptunium

La production du  $^{237}\text{Np}$  se fait essentiellement dans des réacteurs nucléaires. Dans ces derniers, deux types de combustibles sont utilisés : le combustible  $\text{UO}_2$  qui provient de l'enrichissement en  $^{235}\text{U}$  (3 à 5 %) de l'uranium naturel (99,7 %  $^{238}\text{U}$  et 0,7 %  $^{235}\text{U}$ ) et le combustible **MOX** (**M**ixed **O**Xyde) qui est, quant à lui, constitué de 92 % d'uranium appauvri en  $^{235}\text{U}$  (0,2 à 0,4 %) et de 8 % de plutonium dont les isotopes présents sont  $^{239}\text{Pu}$  (fissile),  $^{241}\text{Pu}$  (fissile),  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  et  $^{242}\text{Pu}$ .

L' $^{235}\text{U}$  conduit à la formation d'un atome  $^{236}\text{U}$  par capture neutronique. Ce dernier peut aussi capter un neutron pour donner de l' $^{237}\text{U}$  qui, lui, se désintègre avec émission  $\beta^-$  en  $^{237}\text{Np}$  (*Eq (2)*).



Une seconde réaction (*Eq (3)*) intervenant dans la production du  $^{237}\text{Np}$  est aussi possible :

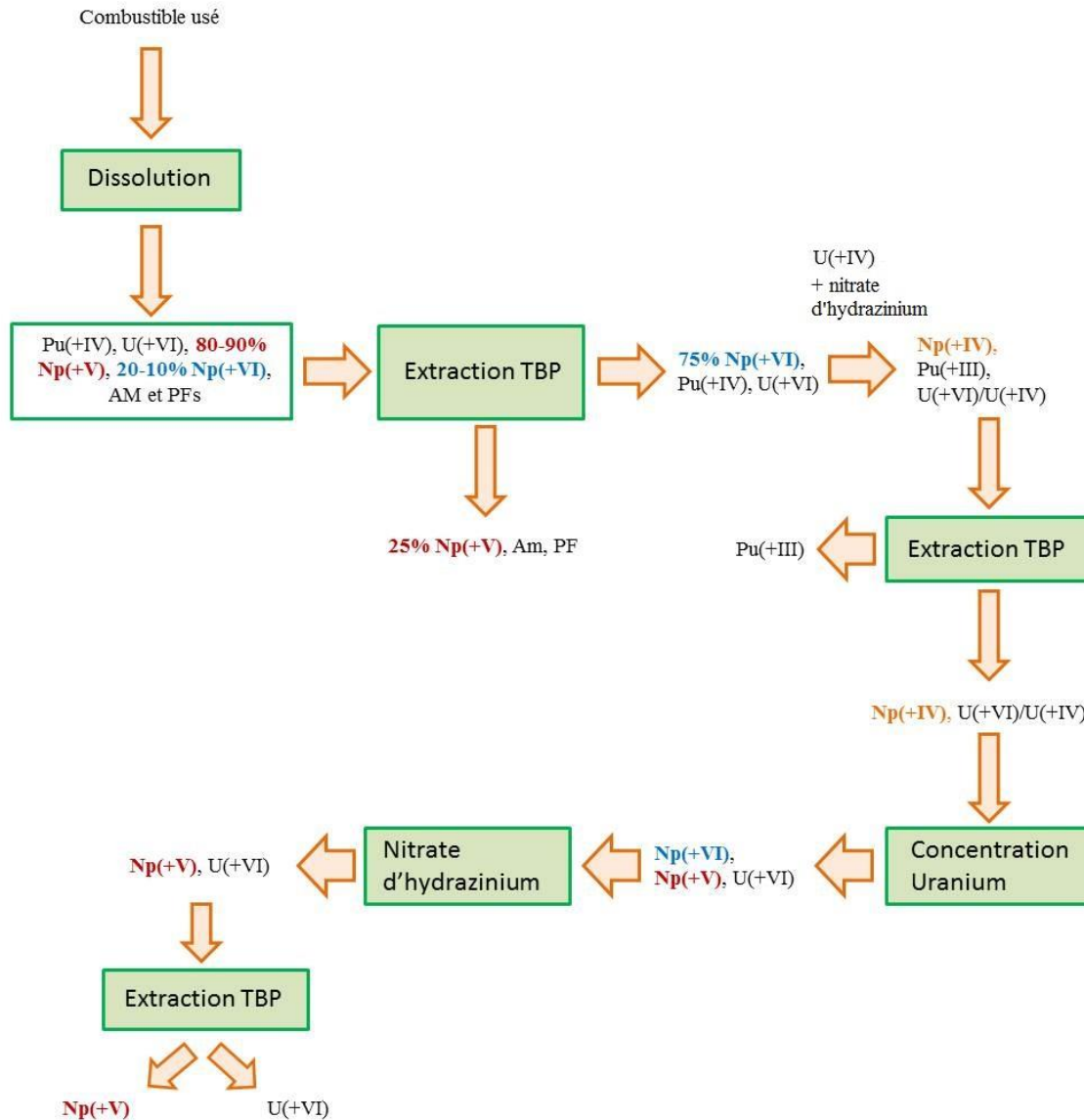


Ces réactions se déroulent parallèlement à la fission nucléaire du combustible dans le réacteur [16]–[18]. Ainsi à la sortie de la centrale, le combustible considéré comme utilisé contient en majorité de l'uranium et du plutonium (96 %) mais également des produits de fission ( $\approx 3,9$  %) et des actinides mineurs ( $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}...$ ) ( $\approx 0,1$  %). Afin de valoriser le combustible utilisé, celui-ci est retraité selon le procédé PUREX permettant de récupérer le plutonium et l'uranium. Ces radioéléments sont ensuite utilisés pour faire du combustible MOX tandis que la partie restante non-récupérable sera vitrifiée et placée dans des sites de stockage.

### II.A. Le Neptunium dans le combustible utilisé

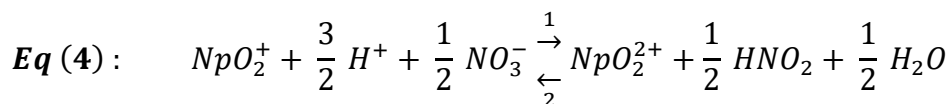
#### II.A.1. Dans le procédé PUREX

Le procédé PUREX (**P**lутonium **U**ranium **R**efining by **E**Xtraction) est développé aux Etats-Unis en 1940 dans le but de retraiter le combustible utilisé. Il permet de récupérer quantitativement le plutonium et l'uranium après dissolution du combustible dans l'acide nitrique concentré (Figure 1). Le principe repose essentiellement sur la modification des degrés d'oxydation des actinides et l'extraction liquide-liquide.



**Figure 1 : comportement du Np dans les différentes étapes du procédé PUREX [19]–[21].**

Après dissolution du combustible, les actinides présents en solution se retrouvent sous leur degré d'oxydation le plus stable : Pu (+IV), U (+VI), Np (+V). Cependant, une partie du Np (+V) va être oxydée en Np (+VI) selon la réaction suivante (**Eq (4)**) :



Ainsi, dans la solution, le Np se retrouve sous deux états d'oxydation dont les proportions sont de 80-90 % de Np (+V) et 10-20 % de Np (+VI).

Une première extraction par le TriButylPhosphate 30 % vol (TBP) dilué dans un mélange d'hydrocarbures, le TétrAPropylène Hydrogéné (TPH) [20], [22] est effectuée et

permet de séparer les Pu (+IV) et U (+VI) des produits de fission et des actinides mineurs. Cette dernière est possible, car le TBP a une forte affinité avec les actinides ayant un degré d'oxydation +IV et +VI. Cependant au cours de cette étape, la voie 1 de la réaction d'équilibre du Np (**Eq (4)**) est favorisée, augmentant, de ce fait, la quantité du Np (+VI) en solution. Ainsi, le Np (+VI) est co-extrait avec l'U (+VI) et le Pu (+IV) ce qui représente environ 75 % du Np initial.

La seconde étape consiste à séparer le Pu de l'U et du Np. Pour cela, de l'U (+IV) en présence de nitrate d'hydrazinium ( $N_2H_4 \cdot HNO_3$ ) est ajouté afin de réduire le Pu (+IV) en Pu (+III). En outre, cet ajout va également réduire le Np (+VI) en Np (+IV), ce qui lui permet de garder son affinité avec le TBP. Une fois, cette réduction effectuée, le Pu (+III) peut être séparé de l'U/Np. Par la suite, l'uranium est concentré, ce qui conduit à une oxydation du Np (+IV) en un mélange Np (+V)/Np (+VI).

Afin de pouvoir séparer l'U du Np, du nitrate d'hydrazinium ( $N_2H_4 \cdot HNO_3$ ) est de nouveau ajouté à la solution afin de réduire le Np (+VI) en Np (+V). Cette réduction confère une perte d'affinité vis-à-vis du TBP, permettant ainsi de séparer l'U du Np (+V) [21], [22].

Ainsi, le Np est totalement récupéré sous sa forme la plus stable (+V) et est envoyé vers le processus de vitrification des déchets pour pouvoir ensuite être stocké.

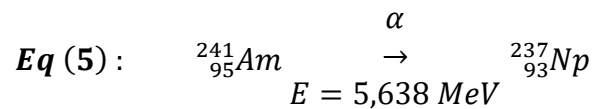
Une autre voie à ce procédé peut être effectuée, notamment avec une étape appelée barrage « alpha complexant en neptunium », ce qui permet d'obtenir un seul cycle de retraitement de l'uranium. Cette étape intervient après de la séparation du Pu(III) de l'uranium et du neptunium. La phase organique issue de cette extraction est mis au contact avec de l'acide nitrique comprenant un hétéropolyanion, qui a une forte affinité avec les actinides dont le degré d'oxydation est +IV. Cette étape conduit à la récupération du Np (+IV) en phase aqueuse tandis que le U (+VI) se retrouve en phase organique. L'uranium est ensuite enrichi et réintroduit dans le cycle du combustible[23].

### *II.A.2. Dans le stockage des déchets nucléaires*

Actuellement, en attente d'une solution pérenne, les déchets nucléaires vitrifiés sont entreposés sur le site de la Hague (usine Orano), de Marcoule et de Cadarache. Or, en 1991, trois axes d'études sont entrepris : la transmutation et la séparation, l'entreposage et le conditionnement en surface et, pour finir, le stockage en couche géologique profonde. En 2006, cette dernière fut retenue (projet Cigéo). Ce stockage repose sur un concept de multi-barrière comprenant quatre couches de protections : le colis comportant des déchets radioactifs vitrifiés

(a), le conteneur en acier inoxydable (b), l'ouvrage de stockage en béton (c) et l'environnement géologique composé de roche argileuses (d) [24].

La vitrification des déchets, formant ainsi le colis (a), repose sur trois principes : l'évaporation de l'eau, la calcination des AMs (actinides mineurs) et des PFs (produits de fissions) et le coulage de la matrice en verre borosilicaté [19] dans un conteneur en acier inoxydable. Le verre contient de nombreux composés tels que le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde borique (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou l'oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O) permettant de polymériser le réseau vitreux. Les actinides mineurs (<sup>237</sup>Np, <sup>241</sup>Am, <sup>243</sup>Am, <sup>245</sup>Cm...) et les produits de fission s'y retrouvent ainsi piégés sous forme d'oxyde. Dans cette matrice, le <sup>237</sup>Np est considéré comme un contributeur important de dose dans le long terme dû à l'augmentation de sa quantité par décroissance α de <sup>241</sup>Am (**Eq (5)**) (T<sub>1/2</sub> = 432,2 ans).



L'émission α, γ ou encore β, lors de la désintégration des actinides peut altérer la matrice vitreuse. Malgré de nombreuses études sur l'environnement géologique du site (Meuse/Haute-Marne) réalisées montrant une faible perméabilité de la roche argileuse, la pénétration de l'eau jusqu'au déchet radioactif n'est pas exclue. Ainsi, afin de garantir au maximum le confinement des déchets HAVL (**H**aute **A**ctivité, **V**ie **L**ongue), le pH à l'interface du verre et du milieu environnemental est maintenu entre 7 et 9, ce qui diminue les risques d'altération du verre en cas de contact avec l'eau [25]. Cependant, malgré ces conditions physico-chimiques, l'eau peut pénétrer au contact des déchets radioactifs si l'on considère de grandes échelles de temps. L'interaction des rayonnements avec l'eau (phénomène de radiolyse) engendre une production d'espèce radicalaire (e<sup>-</sup><sub>aq</sub>, H<sup>•</sup>, HO<sup>•</sup>) et d'espèce moléculaire (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>...), soit oxydantes, soit réductrices. Ces espèces peuvent ainsi jouer sur la solubilité et la complexation des actinides présents en changeant leurs états d'oxydation. À noter qu'au cours de son passage dans les différentes barrières, l'eau peut se charger en ions (ex : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), lui conférant ainsi un pH légèrement basique (pH = 9).

Ainsi, d'après les points détaillés ci-dessus sur les conditions de projet de stockage en couche géologique profonde, il est donc nécessaire de s'intéresser à l'étude de la chimie du Np en milieu alcalin (pH ≈ 9), notamment à sa spéciation, à sa complexation et à sa solubilité dans le milieu d'intérêt.

## II.B. Le Neptunium en milieu alcalin

Quel que soit le milieu d'étude (acide ou alcalin), la richesse et la complexité de la chimie du neptunium résultent de nombreux paramètres tels que la solubilité, la complexation, la force ionique, la concentration en actinides, les états d'oxydation... Du fait du grand intérêt pour le procédé PUREX, la chimie du Np en milieu acide est très largement décrite contrairement à celle en milieu alcalin. Cependant, depuis quelques années, de plus en plus de travaux s'y intéressent [26] et apportent de nombreux éléments à la compréhension de son comportement dans les conditions environnementales (sorption, migration, complexation...).

En solution aqueuse, le Np peut se retrouver sous plusieurs degrés d'oxydation (+III à +VII) [27]. Le Np (+III) étant très sensible à la présence d'oxygène, celui-ci va rapidement s'oxyder. Le Np (+VII), quant à lui, peut exister, mais dans des conditions particulières, notamment à haut pH (pH > 12). Ainsi, les degrés d'oxydation les plus souvent rencontrés sont les degrés +IV, +V et +VI. Parmi eux, les degrés +V et +VI, ne peuvent pas exister sous forme ionique c'est-à-dire  $\text{Np}^{5+}$  et  $\text{Np}^{6+}$  et auront tendance à s'hydrolyser sous forme de  $\text{NpO}_2^{n+}$  (avec  $n = 1$  ou  $2$ ). La présence de l'oxygène en plan axial et le caractère covalent de cette liaison permettent un transfert de charge de l'atome du Np vers les atomes d'oxygène, ce qui conduit à une diminution de la charge de l'atome de Np. Cet impact sur l'état de valence de l'atome peut être décrit par la charge effective (Tableau 1) [28]. En d'autres termes, cette charge effective représente la charge de l'atome perçue par les électrons de valence externe participant à la liaison, en prenant en compte l'effet d'écran induit par les autres électrons se situant proches du noyau. Généralement, l'atome est décrit par une charge formelle qui correspond à une distribution uniforme des électrons de valence de liaison entre les atomes qui la constituent.

**Tableau 1 : valeurs des charges formelles et effectives des divers états d'oxydation du Np.**

Espèce	Np (+III)	Np (+IV)	Np (+V)	Np (+VI)
Charge formelle	+3	+4	+5	+6
Charge effective	+3	+4	+2,2	+3,2

Les charges effectives jouent un rôle prépondérant sur la capacité d'hydrolyse des divers états oxydation. Ainsi, l'ordre d'hydrolyse est le suivant en absence d'agent complexant :  $\text{Np}^{4+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{Np}^{3+} > \text{NpO}_2^+$  [29]. En effet, le ligand présent dans la sphère de coordination peut impacter la charge effective de l'ion et induire un changement d'ordre, notamment entre le  $\text{NpO}_2^{2+}$  et  $\text{Np}^{3+}$ . Le second facteur à prendre en compte lors de l'étude de la spéciation d'un



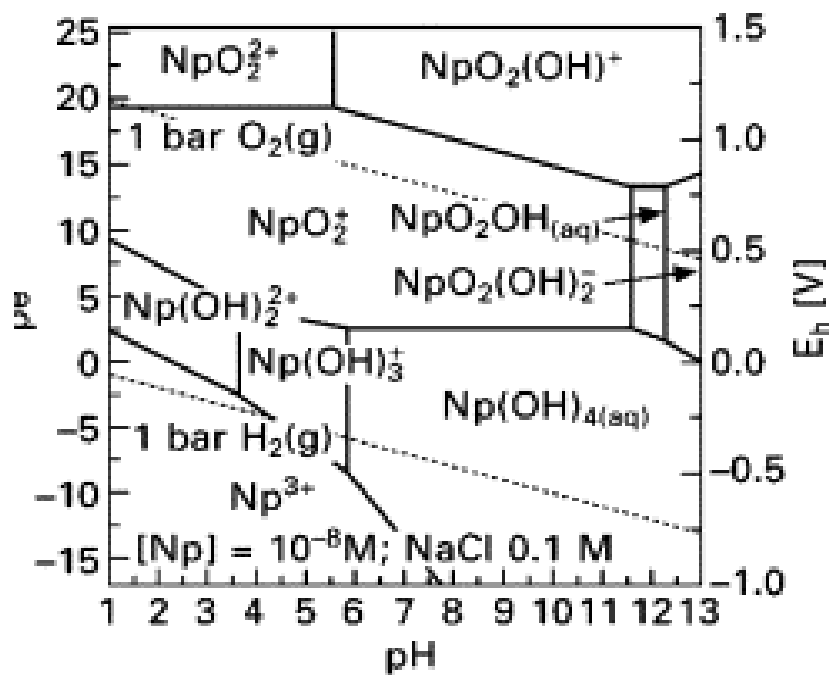


Figure 2 : diagramme de prédominance des espèces du Np calculé à partir des données NEA-TDB pour une  $[Np] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en absence de carbonate [29].

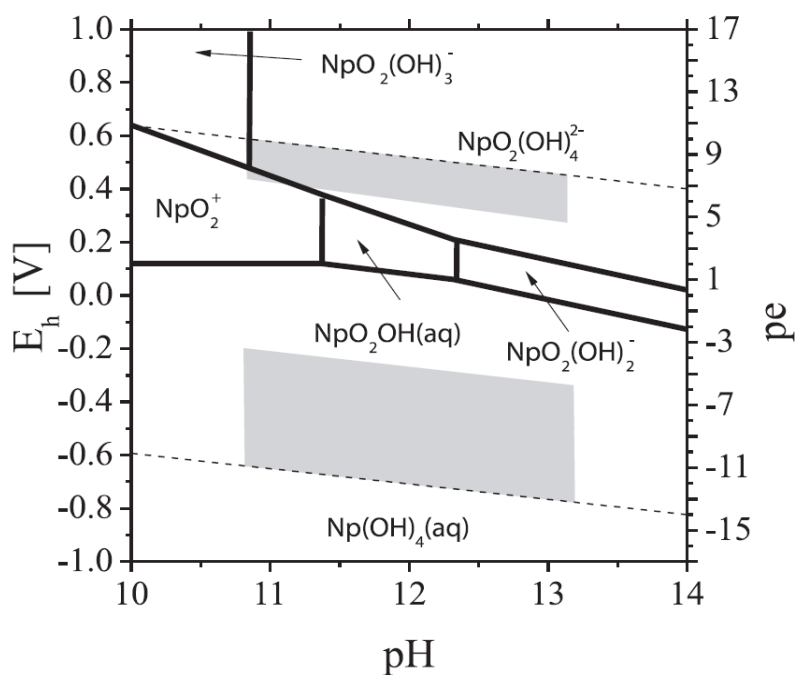
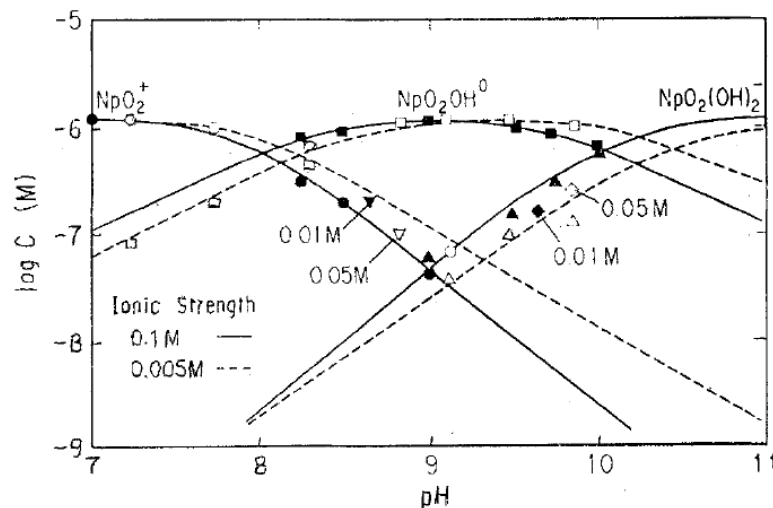


Figure 3 : diagramme de prédominance des espèces du Np calculé à partir des données thermodynamiques NEA et des constantes de stabilité des espèces suivantes  $NpO_2(OH)_2(aq)$ ,  $NpO_2(OH)_3^-$  et  $NpO_2(OH)_4^{2-}$  pour une force ionique  $I = 0$ ,  $[Np]_{tot} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  [28].

Les Figure 2 et Figure 3 montrent un consensus sur les espèces Np (+V) et Np (+IV) en solution en présence du ligand hydroxyle. Cependant, pour les espèces de Np (+VI), Altmaier et al. [29] ont déterminé au même pH (10-13) et même gamme de potentiel l'espèce suivante  $\text{NpO}_2(\text{OH})^+$ , tandis que Tits et al. [28] ont défini les espèces suivantes  $\text{NpO}_2(\text{OH})_3^-$  et  $\text{NpO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ . H.A. El-Naggar et al. [33] indiquent que pour un pH inférieur à 6,4, l'espèce prédominante en solution est l'ion trans-dioxo  $\text{NpO}_2^+$ . Pour un pH compris entre 6,4 et 8,5, l'espèce  $\text{NpO}_2\text{OH}$  est majoritaire, tandis qu'au-delà de cette gamme de pH, les espèces anioniques sont sous la forme  $\text{NpO}_2(\text{OH})_n^{-(n-1)}$ .

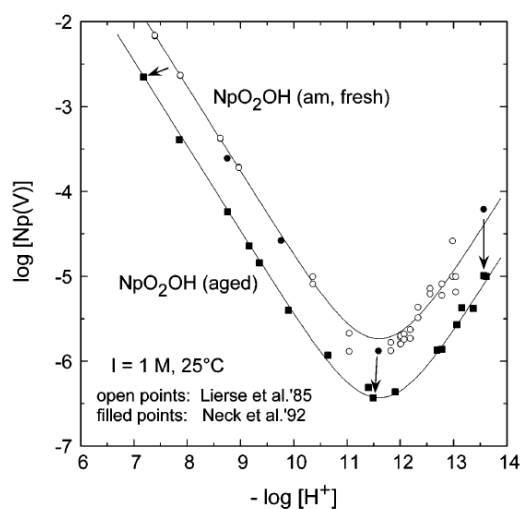
À noter que ces diagrammes peuvent être impactés par la concentration totale en Np, la présence du ligand en plus forte concentration ou d'un autre ligand complexant, ainsi que la présence d'une phase solide. Par exemple, dans leur étude, S.Nagasaki et al. [34] montre l'impact de la force ionique sur la spéciation du Np en fonction du pH (Figure 4).



**Figure 4 : spéciation du Np en fonction du pH et de la force ionique sous atmosphère oxygénée. La concentration du Np est de  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , le milieu d'étude est du  $\text{KClH}_3\text{BO}_4\text{NaOH}$  et le potentiel de la solution est de  $\text{Eh}=0,8-0,06 \text{ pH}$  [34].**

En effet, pour une force ionique de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , le  $\text{NpO}_2^+$  va se retrouver majoritaire dans la gamme de pH de 7 à 8,2, tandis que pour une force ionique de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , celui sera prépondérant pour un pH allant de 7 à 8,4. Cette différence observée est légèrement plus grande pour l'espèce  $\text{NpO}_2\text{OH}$  non chargée. Effectivement, dans un milieu de force ionique de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , il prévaudra dans la gamme de pH de 8,2 à 10,4 (soit 2,2 unités de pH), alors que pour une force ionique de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , il sera prédominant pour un pH compris entre 8,4 et 10,0 (soit 1,6 unités de pH).

Fanghänel et al. [35] ont quant à eux axé leurs recherches sur l'effet du vieillissement d'un hydroxyde de Np (+V) ( $\text{NpO}_2\text{OH}$ ) sur la solubilité. Pour cela, ils ont comparé deux types de précipités d'hydroxyde : « vieux » et « frais » (Figure 5).



**Figure 5 : représentation de la solubilité des précipités "vieux" et "frais d'hydroxyde de Np (+V) dans un milieu  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4\text{-NaOH}$  [35].**

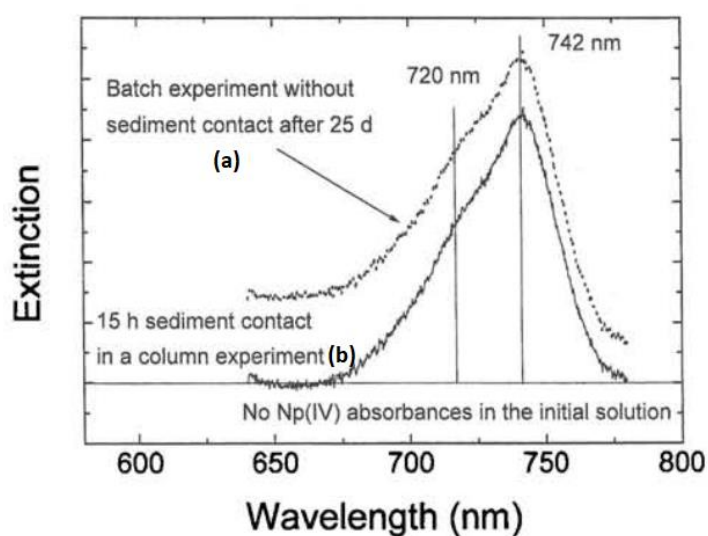
Ils ont constaté que la solubilité diminuait pour celui qui est le plus ancien. Ces différentes études montrent clairement la complexité dans la détermination des espèces de Np en milieu alcalin.

### II.B.1. Le Np (+IV)

En solution, le Np (+IV) peut avoir 6 à 12 coordinations. Cependant, si celui-ci possède uniquement des molécules d'eau dans la première sphère de coordination, le nombre de celle-ci est alors compris entre 9 et 12. Le Np (+IV) est le degré d'oxydation qui est le plus sensible à l'hydrolyse quel que soit le pH. De ce fait, en absence de forts complexants et pour des concentrations diluées, ce dernier peut se retrouver sous les formes suivantes  $\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$  (avec « n » compris entre 9 et 12) [30], [31],  $\text{Np}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$  (avec « n » qui vaut 1, 2, 3 ou 4),  $\text{NpO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou encore  $\text{Np}(\text{OH})_4$ . Afin de stabiliser ces composés, le reste de la sphère de coordination est complété avec des molécules d'eau. Cependant, sa facilité à l'hydrolyse rend difficile l'étude de sa chimie, car les espèces décrites précédemment peuvent co-exister en solution [26]. À noter aussi qu'en augmentant la concentration en soluté (par exemple :  $\text{HO}^-$ ), ces espèces vont se polymériser [30]. Malgré ces contraintes, certains auteurs [30], [36]–[38], ont tout de même pu caractériser une de ses espèces par EXAFS ( $\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ ). Dans leur étude, Keogh et al. [30] déterminent pour une valeur « n » variant de 9 et 12 atomes d'oxygène, une distance avec l'atome Np entre 2,46 et 2,50 Å. M.R. Antonio et al. [36], et F. Jalilehvand et al.

[37] ont caractérisé l'espèce suivante  $\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$ , et ont défini une distance de la liaison Np-O à 2,37 Å, tandis que pour l'espèce  $\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{4+}$ , la liaison a pour valeur 2,40 Å. Enfin, il est admis que l'encombrement stérique influe sur les distances Np-OH<sub>2</sub>.

Lors de son étude des colloïdes de Np (+IV) ( $[\text{Np} (+\text{IV})] \approx 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu faiblement alcalin (0,1 ou 1 mol.L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>) et proche du pH neutre en présence de silicate ( $[\text{Si}] = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), R. Husar et al [39], montrent que le Np (+IV) carbonaté, en solution, présente une bande caractéristique à 700 nm. Cependant, lorsque le Np (+IV) forme un colloïde, cette dernière disparaît, laissant place à une large bande avec une maximale située à 740 et 742 nm [40], [41] (Figure 6).



**Figure 6: spectres d'absorption d'une solution de Np(+V) dans un milieu 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> pH 3 sous atmosphère air. (a) spectre 25 jours après la préparation (absence de contact avec le sédiment). (b) spectre d'absorption de la même solution 15 heures après la mise en contact avec un sédiment de pH 7,6. Bande du colloïde de Np (+IV) à 742 nm [40].**

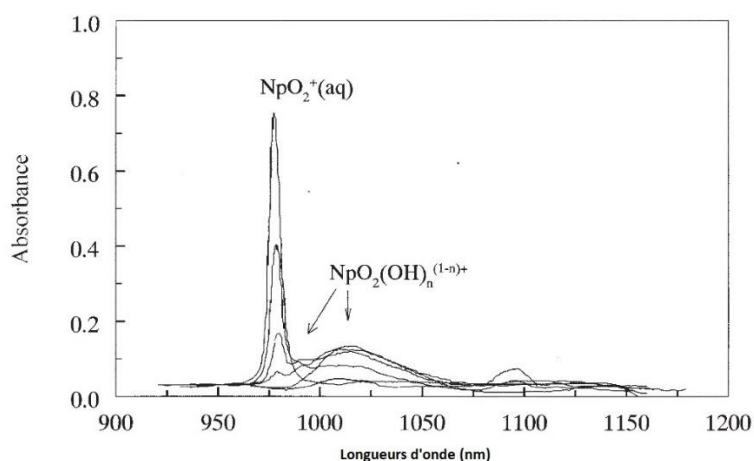
En résumé, le Np(+IV) est extrêmement sensible à l'hydrolyse et forme rapidement des espèces solides et/ou colloïdales qui peuvent coexister.

### II.B.2. *Le Np (+V)*

En solution, le Np (+V) ne peut pas exister sous forme d'ion, il va directement s'hydrolyser formant ainsi une espèce trans-dioxo appelée ion neptunyle :  $\text{NpO}_2^+$  [31]. La liaison Np=O montre un caractère covalent et linéaire. En solution des anions, tels que HO<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, peuvent également interagir avec  $\text{NpO}_2^+$  et se lier à lui dans le plan équatorial. Au final, l'ion neptunyle peut avoir un nombre de coordinations variant de 2 à 8, ce qui est plus faible que pour le degré d'oxydation Np (+IV). Dans le cas où, uniquement des molécules d'eau

seraient présentes dans la première sphère de coordination, alors il y aurait uniquement 4 à 6 coordinations. D'après les observations de W. Runde et al. [26], à pH 8,5, le Np (+V) est présent seulement à 31 % sous forme d'ion neptunyl  $\text{NpO}_2^+$ . Le Np (+V) restant en solution va se retrouver sous forme de complexe hydroxo (11 %  $\text{NpO}_2\text{OH}_{(aq)}$ ) ou carbonaté (58 %  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ). Or, si le milieu est acidifié (pH = 6), les réactions de complexation sont inhibées et permettent ainsi de n'avoir en solution que l'ion neptunyle. Certaines de ces espèces ont été caractérisées par spectroscopie UV-Vis-NIR mais également par spectroscopie d'absorption des rayons X. De nombreux auteurs indiquent pour l'ion neptunyle une distance  $\text{Np}=\text{O}$ , variant de 1,80 à 1,85 Å a été déterminée [36]–[38], [42]–[45]. Ce dernier est généralement entouré de molécules d'eau, qui sont quant à elles situées entre 2,45 et 2,51 Å. Cependant, un dilemme reste présent sur le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination qui peut avoir une valeur de 4, 5 ou 6 [46].

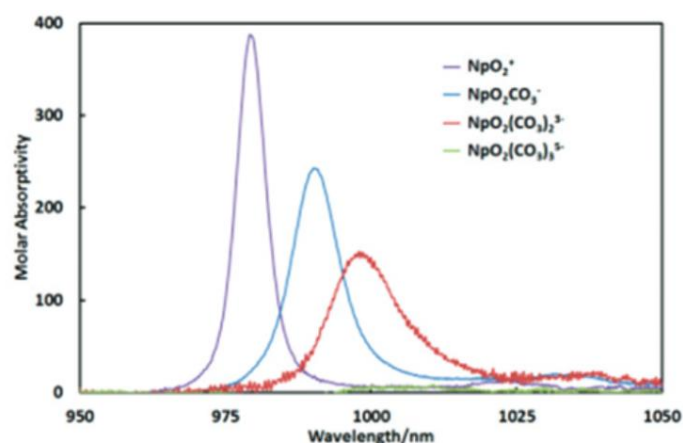
Les études par spectrophotométrie UV-Vis-NIR des espèces de Np (+V) hydroxylés sont aussi très disparates. En effet, L. Rao et al. [47] montrent dans leur étude qu'en fonction de l'augmentation de la concentration en ion hydroxyle, la bande caractéristique de l'ion neptunyle ( $\text{NpO}_2^+$ ) à 980,4 nm ( $\epsilon = 375 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) diminue, laissant place à une bande située à 991 nm ( $\epsilon = 272 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 7).



**Figure 7: spectre d'absorption des espèces de Np (+V), pour une force ionique de  $1,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en milieu  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ .  $[\text{Np}] = 1,8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-] = 0-1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .**

Cette dernière est attribuée par les auteurs à la première espèce d'hydrolyse de Np :  $\text{NpO}_2\text{OH}_{(aq)}$ . En poursuivant cette étude, ils observent également l'apparition d'une bande à 1000 nm et désignent celle-ci comme étant celle correspondant à la deuxième espèce hydroxylée du Np :  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ . Ils indiquent tout de même qu'ils ont pris des précautions au niveau des impuretés liées au carbonate, notamment en évitant d'exposer les solutions à l'air

atmosphérique, qui contient du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ils ont, par la suite, réalisé un titrage de GRAN (potentiométrique ou volumétrique), pour quantifier les carbonates en solution, et ont trouvé une concentration inférieure à 0,5 %. Petrov et al. [48], montrent également que la valeur de la longueur d'onde de l'ion neptunyle sans complexation, se situe entre 980 et 981 nm et dont le coefficient d'extinction molaire vaut  $395 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Comme précédemment, ils observent également un petit épaulement entre 991-992 nm et considèrent que celui-ci correspond à la première espèce hydrolysée du Np, c'est-à-dire le  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$ . À noter qu'ils estiment que la faible impureté quantifiée en carbonate à une concentration de  $3 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ne perturbe pas la chimie du Np (+V). Ces constats sont discutés par d'autres auteurs [49]–[54], qui estiment que les bandes situées à 991 nm et celles aux alentours de 1000 nm correspondraient aux espèces carbonatées du Np :  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  et  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  (Figure 8).



**Figure 8 : (violet) spectre d'une solution de Np (+V) de concentration  $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en milieu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$  à pH 3. Ajout des carbonates en solution (bleu et rouge) [52].**

Par exemple, V. Neck [49] a effectué une critique de la publication de L. Rao et al. [47] en reprenant point par point les affirmations avancées par ces derniers. Un des arguments exposés par Neck est que les précautions prises envers l'élimination du  $\text{CO}_2$  dissous, acteur dans la formation du carbonate en solution, ne sont pas suffisantes. Pour lui, même une concentration faible en  $\text{CO}_3^{2-} < 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  peut induire des réactions de complexation du Np avec ces derniers. Le second point discuté concerne le domaine pH. En effet, celui-ci indique que de nombreuses études montrent que les espèces hydrolysées du Np apparaissent uniquement pour des pH supérieurs à 10,5 quel que soit le milieu d'étude en présence d'ion hydroxyle ( $0,01$  à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $0,3$  à  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ). Cependant, les études de L. Rao et al. [47] montrent l'apparition de ces espèces dans un domaine de pH = 7,1-10,4.

En résumé, le Np(+V) est très sensible à la carbonatation en milieu basique. Des divergences subsistent, notamment lors de la caractérisation des espèces (hydrolysées et carbonatées) par spectrophotométrie UV-vis-NIR.

### II.B.3. Le Np (+VI)

Comme pour le Np (+V), le Np (+VI) existe uniquement sous forme d'ion actinyle en solution  $\text{NpO}_2^{2+}$  dont le nombre de coordination peut varier de 2 à 8. Dans le cas où seules les molécules d'eau seraient présentes dans sa première sphère de coordination, son nombre de coordinations est restreint à 5 et 6 [26]. Certains auteurs [44], [55] se sont également intéressés à sa structure en solution. Ils ont ainsi déterminé une distance de 1,80 Å pour la liaison Np=O et 2,42 Å pour les liaisons avec les molécules d'eau. Or, vu sa capacité à l'hydrolyse plus importante que l'état d'oxydation +V, d'autres espèces de Np (+VI) peuvent coexister et avoir pour forme :  $\text{NpO}_2(\text{OH})_x^{2-x}$  (avec x :4 ou 5). Une d'entre elles a été caractérisée par EXAFS et montre ainsi des valeurs de distances de 1,80 Å (Np=O) et 2,24 Å (Np-OH) [30]. L'étude de l'espèce  $\text{NpO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ , par D. L. Clark et al. [56], indique une distance de liaison Np=O de 1,80 Å avec un angle de 180°. La liaison Np-OH, quant à elle, vaut 2,24 Å avec un angle de 90°. Husar et al. [44] ont caractérisé l'espèce  $\text{NpO}_2^{2+}$  et ont déterminé les valeurs suivantes 1,75 Å et 2,41 Å pour les liaisons Np=O et Np-OH<sub>2</sub> respectivement. Ils indiquent aussi que le nombre d'oxygènes équatoriaux peut varier de 4,6 et 5,3. Bolvin et al. [55] déterminent pour la même espèce et par calcul ab initio B3LYP, les valeurs suivantes : 1,829 Å (Np=O) et 2,253 Å (Np-OH). Ils caractérisent également les distances du complexe  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^{4-}$  et trouvent 1,983 Å pour la liaison Np=O et 2,417 Å pour la liaison Np-OH.

En résumé, il existe dans la littérature de nombreuses études de caractérisation, parfois divergentes, des espèces Np (+V), Np (+IV) et Np (+VI) en milieu alcalin. Néanmoins, celles-ci fournissent de nombreuses informations sur le comportement chimique du Np. Ces données pourront être utiles pour comprendre certains mécanismes spécifiques qui se produisent sous irradiation (Tableau 2).

**Tableau 2 : synthèse des données issues de la littérature sur les caractéristiques des états d'oxydation Np (+IV), Np (+V) et Np (+VI).**

<b>Espèces</b>	<b>UV-Vis-NIR (Milieu acide)</b>	<b>EXAFS</b>
<b>Np (+IV)</b>	Np <sup>4+</sup> : 964 nm $\epsilon$ : 160 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	Np-OH <sub>2</sub> : 2,37 à 2,50 Å en fonction de l'encombrement stérique
<b>Np (+V)</b>	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 980,4 nm $\epsilon$ : 375 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	Np=O : 1,80 à 1,85 Å Np-OH <sub>2</sub> : 2,45 à 2,51 Å
<b>Np (+VI)</b>	NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> : 1225 nm $\epsilon$ : 45 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	Np=O : 1,75 à 1,80 Å Np-OH : 2,24 à 2,25 Å Np-OH <sub>2</sub> : 2,41 Å

### III. La radiolyse

La radiolyse est un ensemble de phénomènes complexes résultant de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière conduisant à des transformations physiques (absorption du rayonnement, échauffement...) et à des transformations chimiques (destruction de composés, créations de nouveaux produits...). Ces modifications dépendent de nombreux paramètres, notamment la nature du rayonnement, la nature du milieu, du pH et l'atmosphère de conditionnement.

#### *III.A. Interaction rayonnement-matière*

Les radioéléments sont des espèces instables qui se transforment afin de gagner en stabilité. Au cours de ce processus, ces derniers perdent leur énergie en émettant un rayonnement ionisant qui correspond à l'émission d'une particule ou d'un rayonnement capable de transformer un atome en ion en lui enlevant un ou plusieurs électrons. Ces rayonnements ionisants peuvent être classés en deux catégories. La première correspond à des rayonnements ionisants dits directs et est associée aux particules chargées telles que les particules  $\alpha$ . Le second type se rapporte aux rayonnements ionisants indirects et qui sont assimilés aux particules non chargées comme les photons ( $\gamma$  et X) [57].

### III.A.1. Le transfert d'énergie linéique

Le transfert d'énergie linéique (T.E.L.) correspond à l'énergie de la particule transférée au milieu par unité de longueur de la matière traversée ( $\frac{dE}{dx}$ ). En d'autres termes, ce paramètre permet d'estimer la distribution spatiale des atomes ionisés ou excités le long du trajet de la particule dans le milieu. Il s'exprime généralement en keV. $\mu\text{m}^{-1}$ . Le T.E.L. est calculé selon l'équation de Bethe-Block (1) [58] :

$$-\frac{dE}{dx} = Kz^2 \frac{Z}{A} \frac{1}{\beta^2} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2 T_{max}}{I^2} - \beta^2 - \frac{\gamma(\beta\gamma)}{2} \right] \quad (1)$$

Avec :  $K = 4\pi N_A r_e^2 m_e c^2 = 0,307075 \text{ MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$N_A$  : constante d'Avogadro :  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$r_e$  : rayon d'un électron :  $2,817940325 \text{ fm}$

$m_e$  : masse de l'électron

$c$  : la célérité de la lumière dans le vide

$z$  : charge de la particule incidente

$Z$  : numéro atomique de l'absorbeur

$A$  : masse atomique de l'absorbeur ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\beta$  :  $v/c$  avec  $v$  : la vitesse de la particule incidente

$\gamma$  :  $\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ , facteur de Lorentz de la particule

$I$  : énergie d'excitation moyenne (eV)

$\gamma(\beta\gamma)$  : correction de l'effet de densité lors de la perte d'énergie d'ionisation

$T$  : énergie cinétique (MeV)

Au regard de la formule (1), la vitesse et la charge de la particule incidente sont des paramètres importants dans le calcul du T.E.L. En effet, plus la vitesse sera grande et la charge faible, plus le T.E.L. sera grande et inversement.

### III.A.2. Les rayonnements à faible T.E.L. : $\gamma$ et X

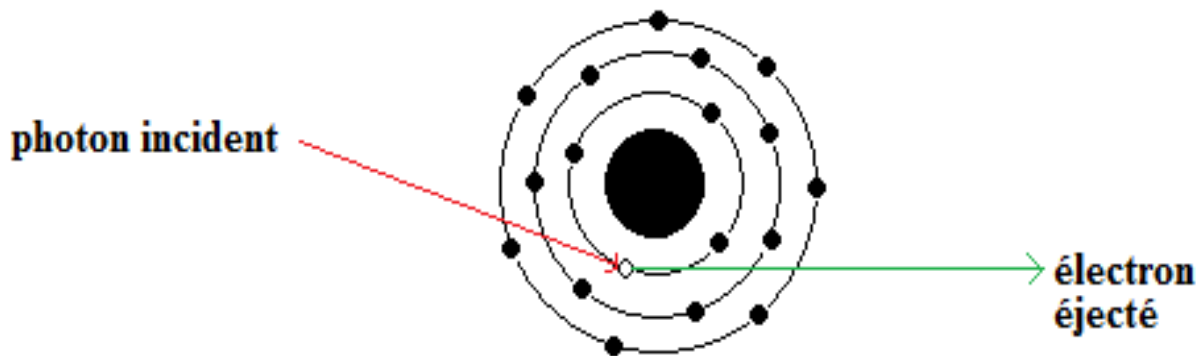
Les rayonnements électromagnétiques correspondent à des particules telles que les rayons  $\gamma$  et X. Les photons émis par ce type de rayonnement sont plus pénétrants dans la matière que les particules émises par des rayonnements  $\alpha$  ou  $\beta$  et nécessitent de mettre en place des écrans de protection tels que du plomb afin de les atténuer. Ces rayonnements interagissent en

profondeur avec la matière (atome ou électron) selon trois interactions. Ces dernières sont dépendantes de l'énergie des photons incidents[59], [60].

- L'Effet photoélectrique ( $E < 0,5 \text{ MeV}$ ) (Figure 9) correspond à l'absorption des photons. Ce dernier correspond à un transfert total de l'énergie d'un photon incident lors de son interaction avec un électron du cortège électronique d'un atome. Cet électron est ensuite éjecté de la structure moléculaire avec une certaine énergie qui peut être déterminée par la formule suivante (2) :

$$E_{\phi} = \hbar\omega - B \quad (2)$$

Avec :  $E_{\phi}$  correspondant à l'énergie cinétique du photoélectron,  $B$  est l'énergie de liaison de l'électron éjecté,  $\hbar$  : constante réduite de Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ),  $\omega$  : pulsation de la particule incidente ( $\omega = 2\pi\nu$ )



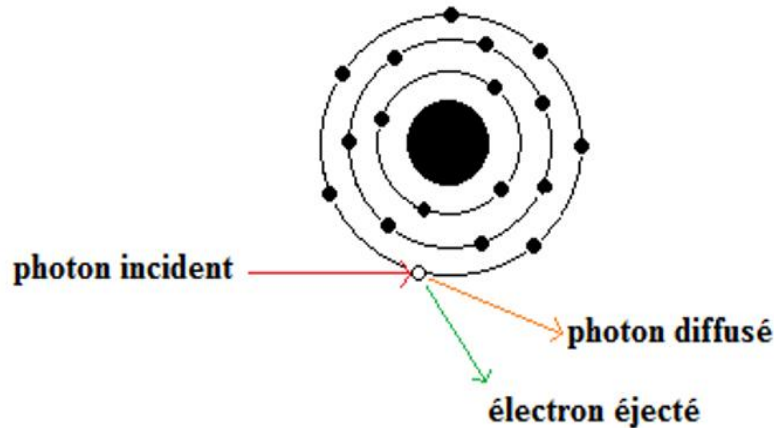
**Figure 9 : schéma représentant l'effet photoélectrique lors de l'interaction d'un photon avec un électron de cœur.**

L'atome percuté par le photon se retrouve alors dans un état ionisé. Ce dernier va se déioniser en retournant vers un état fondamental. Lors de ce processus, celui-ci va émettre soit un rayon X, soit un deuxième électron (électron Auger).

- L'effet Compton ( $0,5 < E < 1,022 \text{ MeV}$ ) (Figure 10) correspond à la diffusion inélastique des photons, c'est-à-dire que ceux-ci subissent une perte d'énergie lors de leurs collisions avec les électrons de périphérie et sont ensuite diffusés selon un certain angle  $\theta$  (0 à  $180^\circ$ ). Les électrons sont quant à eux éjectés dans une direction  $\phi$  avec un angle compris entre 0 et  $90^\circ$ . L'énergie du photon diffusé peut être calculée selon la relation ci-dessous (3) et ainsi, la perte d'énergie en est déduite.

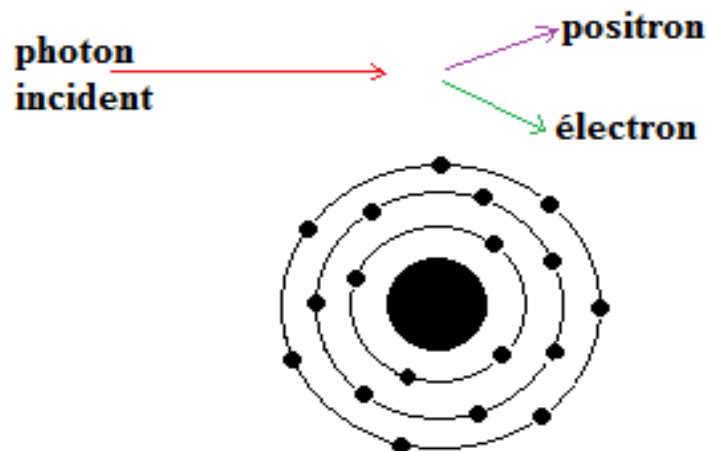
$$\hbar\omega_f = \frac{\hbar\omega_i}{1 + \frac{\hbar\omega_i}{m_0 \times c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (3)$$

Avec  $\hbar\omega_f$ : énergie du photon diffusé,  $\hbar\omega_i$ : énergie du photon incident,  $m_0$ : masse de l'électron au repos,  $c$ : la célérité de la lumière,  $\theta$ : l'angle de diffusion.



**Figure 10 : schéma représentant l'effet Compton lors de l'interaction d'un photon avec un électron de la couche périphérique.**

- La création de paires ( $E > 1,022 \text{ MeV}$ ) (Figure 11) est un phénomène de conversion. En effet, en traversant la matière, le photon va s'inhiber en se convertissant, au voisinage d'un champ coulombien d'un atome, en un électron et un positron, conduisant à une perte totale en énergie du photon incident. Le positron va alors rapidement réagir avec les électrons du milieu et donc disparaître en émettant deux rayonnements gamma d'énergie 511 keV.



**Figure 11 : schéma représentant la création de paires lors de l'interaction d'un photon avec le champ coulombien d'un atome.**

Comme vu ci-dessus, lors de son passage dans la matière, le photon incident est atténué en énergie. Cette atténuation peut être quantifiée selon la formule (4).

$$I(x) = I_0 \times e^{-\mu_m \times \rho \times x} \quad (4)$$

Avec  $I_0$ : intensité/flux du faisceau incident,  $I(x)$ : intensité/flux du faisceau après le passage dans la matière,  $\mu$ : coefficient d'atténuation massique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\rho$ : masse volumique du matériau en  $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ,  $x$ : épaisseur du matériau traversé en cm.

Le coefficient d'atténuation correspond à la somme des effets présents pour une énergie donnée. Ainsi, celui-ci prend en compte les effets de Rayleigh uniquement pour des photons de faibles énergies, c'est-à-dire inférieures à 45 keV ( $\sigma_{\text{cohérent}}$ ). Sinon, les principaux effets considérés sont l'effet Compton ( $\sigma_{\text{incohérent}}$ ), l'effet photoélectrique, la création de paires uniquement pour des photons d'énergie supérieure à 1,022 MeV. Comme indiqué précédemment, la prépondérance d'un effet par rapport à un autre est dépendante de l'énergie des photons, mais également de la matière traversée. Il existe une base de données en ligne permettant de calculer ce coefficient en fonction des paramètres d'étude souhaités. Il s'agit de la base de données : NIST XCOM [61].

### III.A.3. Rayonnements à forts T.E.L. : les particules chargées ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ )

Le rayonnement de particules chargées lourdes correspond au rayonnement  $\alpha$  qui est constitué du noyau  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ . Ils pénètrent moins dans la matière que les autres rayonnements. Dans ce cas, il suffit uniquement d'une feuille de papier comme matériau d'écran. Comme précédemment pour les photons, les particules  $\alpha$  peuvent interagir avec les atomes et les électrons présents dans le milieu selon deux interactions : inélastique et élastique.

- Les interactions inélastiques trouvent leurs origines par l'interaction des particules chargées avec les électrons du milieu. Il s'agit d'interaction coulombienne. Ces dernières conduisent à une ionisation ou une excitation de l'atome, tout dépend de l'énergie incidente. Dans le cas où l'énergie de la particule serait plus importante que l'énergie de liaison de l'électron avec l'atome, le phénomène d'ionisation se produit.



Un électron du cortège électronique est éjecté. Ce dernier entraîne un réarrangement de l'atome, engendrant ainsi une émission d'un rayon X ou d'un électron secondaire appelé électron Auger.

A contrario, si l'énergie de la particule est inférieure à l'énergie de liaison de l'électron avec l'atome, alors le phénomène d'excitation est effectué. L'électron n'est pas éjecté du cortège électronique, mais celui-ci est transféré sur une couche supérieure du cortège électronique.



La seconde interaction inélastique de la particule est celle avec les noyaux présents dans le milieu. En effet, au contact de leur champ coulombien, les particules sont déviées ce qui entraîne une modification de leur vitesse, induisant une émission électromagnétique. Celle-ci est appelée rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. Au cours de cette déviation, elles peuvent également transmettre une partie de leur énergie aux noyaux de l'atome, ce qui conduit à une excitation (excitation coulombienne) de ce dernier.

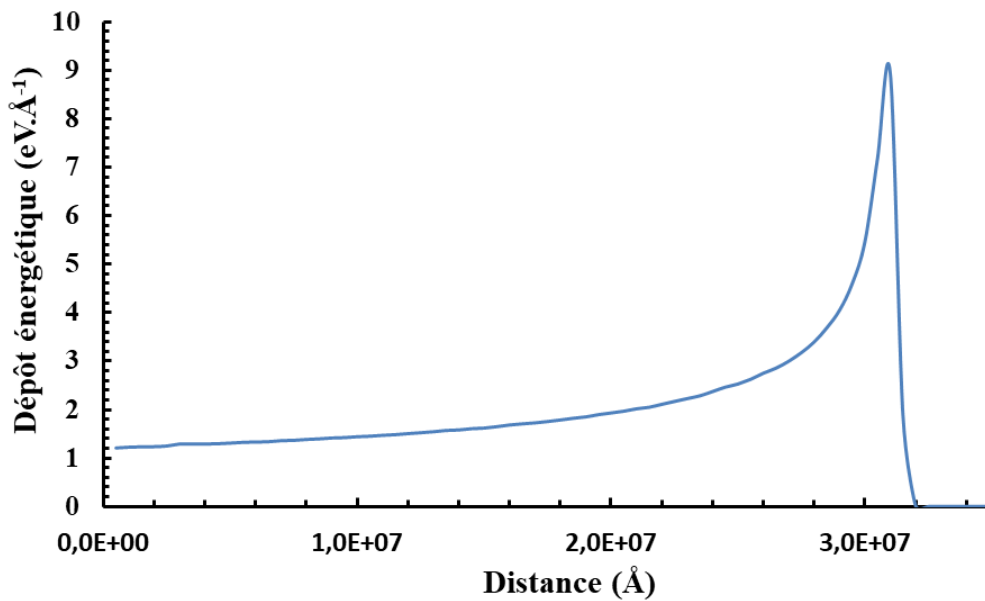
- Une interaction élastique (diffusion de Rutherford) existe également et conduit à une déviation de la particule sans perte d'énergie cinétique selon un certain angle  $\theta$  sans émettre de rayonnement ou d'excitation du noyau.

La perte d'énergie de la particule incidente induite par certaines de ces interactions au cours de son parcours dans la matière est définie par le pouvoir d'arrêt (5).

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (5)$$

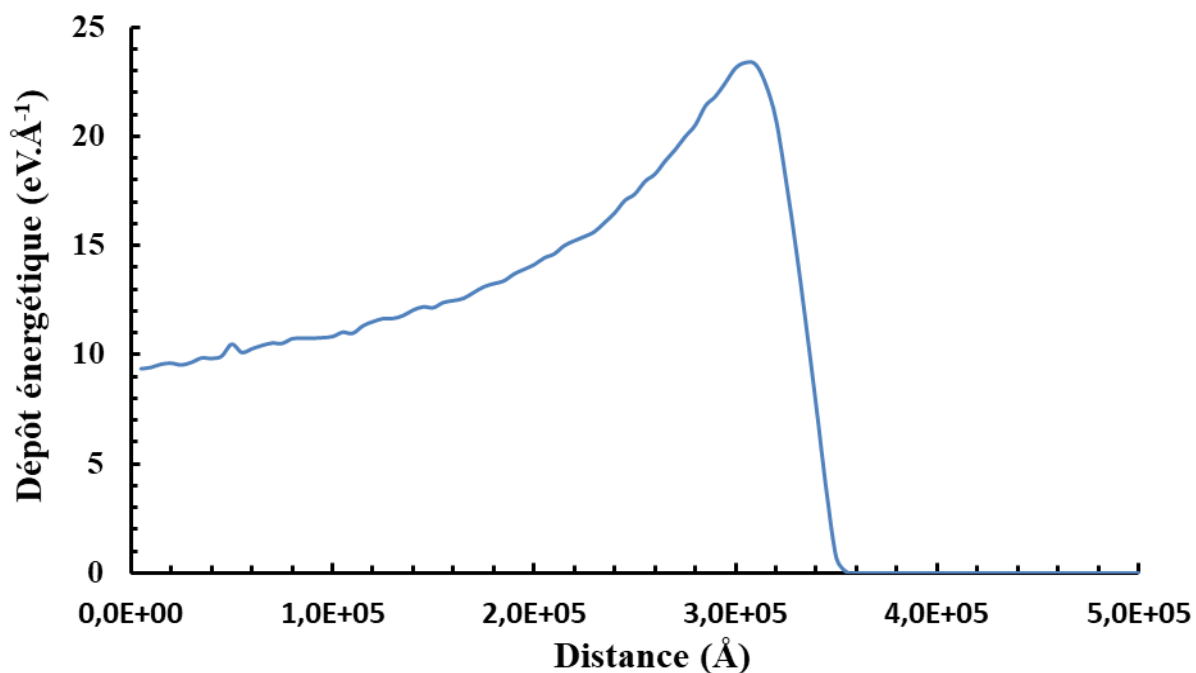
Avec :  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  : pouvoir d'arrêt d'origine électronique (interaction inélastique),  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$  : pouvoir d'arrêt nucléaire (interaction élastique)

Dans le cas d'une particule  $\alpha$  de 67,7 MeV, l'interaction inélastique avec les électrons du milieu est prépondérante et donc la perte d'énergie de la particule peut être définie uniquement par le pouvoir d'arrêt électronique. Au niveau du milieu irradié, le dépôt d'énergie de la particule ou du photon incident est représenté par le transfert d'énergie linéique (T.E.L.). Ce dépôt d'énergie est représenté par la courbe de BRAGG (Figure 12).



**Figure 12 : courbe de BRAGG représentant le dépôt énergétique d'une particule alpha de 67,7 MeV dans l'eau calculée par le logiciel SRIM [62].**

Ainsi, comme il peut être observé, ce dépôt augmente au cours de la traversée de la particule jusqu'à atteindre un maximum (pic de BRAGG). Ce dernier correspond au proche arrêt de la particule. Ensuite, le signal diminue brutalement traduisant ainsi l'arrêt de la particule dans le milieu. En d'autres termes, le pic de BRAGG aura lieu plus ou moins loin dans la matière en fonction de l'énergie de la particule  $\alpha$ . De ce fait, plus l'énergie sera grande, plus l'apparition de ce pic aura lieu à une distance plus importante et la réciproque est vraie. Par exemple, pour une particule  $\alpha$  de 67,7 MeV, celui-ci apparaît à une distance de  $3,0 \times 10^7$  Å (Figure 12) tandis que pour une particule  $\alpha$  de 4,8 MeV, (énergie de l'émission  $\alpha$  provenant de la désintégration du Np), celle-ci sera arrêtée à une distance de  $3,0 \times 10^5$  Å (Figure 13).



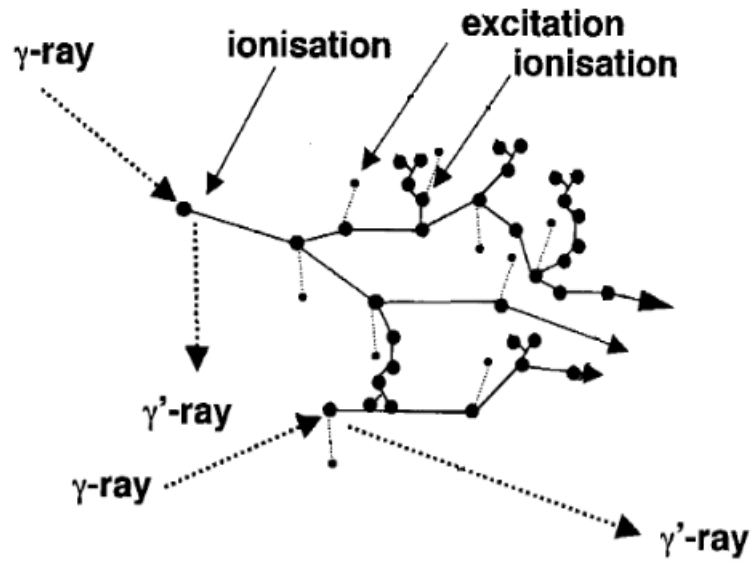
**Figure 13 : courbe de BRAGG représentant le dépôt d'énergie d'une particule  $\alpha$  d'énergie de 4,8 MeV dans l'eau calculée par SRIM [62].**

### *III.B. Structures de traces*

Comme discutée ci-dessus, l'interaction des différents types de rayonnements entraîne des phénomènes d'excitation et d'ionisation le long du parcours de la particule ou du photon. Ce parcours est appelé trace de la particule [63]–[66].

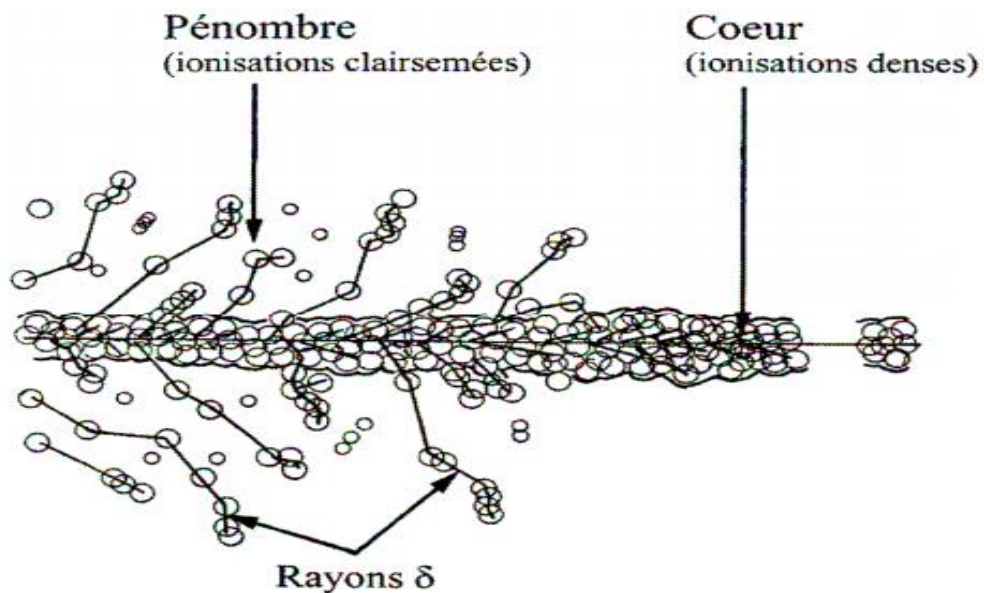
La connaissance de la répartition des grappes d'ionisation le long de la trace de la particule est importante pour la compréhension des mécanismes de radiolyse en fonction du type de rayonnement. Au cœur de ces grappes, des espèces radicalaires et moléculaires se forment sous l'effet de l'ionisation et d'excitation des atomes du milieu.

Dans le cas de l'interaction des photons avec le milieu, ces grappes d'aspect sphérique vont se former de façon dispersée dans le milieu (Figure 14), ce qui diminue la probabilité de recouvrement. Cette faible probabilité va permettre aux radicaux produits dans ces grappes de diffuser dans le milieu et ainsi réagir avec le soluté. Cependant, lors de l'ionisation de la molécule initiale par un photon, il y a l'éjection d'un électron. Si ce dernier possède une énergie suffisante, il peut également ioniser ou exciter les molécules autour. On parle de réactions en cascade.



**Figure 14 : schéma représentant la structure de la trace d'un photon dans un milieu [67].**

Dans le cas des particules chargées, les grappes d'ionisation sont regroupées sous forme cylindrique le long de la trace de la particule. Cette zone est appelée le cœur. Dans cette zone dense, des interactions ont lieu conduisant de temps en temps à l'éjection d'électrons du cœur selon un certain angle. Ces électrons secondaires très énergétiques interagissent avec les molécules avoisinantes. Cette zone correspond à la pénombre de la trace (Figure 15).



**Figure 15 : représentation schématique du nuage d'ionisation autour de la trace d'une particule chargée [68].**

L'éjection d'électrons secondaires énergétiques induit des traces d'hétérogénéité suivant quatre catégories :

- $E < 100$  eV, des grappes sont obtenues et correspondent à des interactions de géométrie sphérique contenant quelques molécules excitées-ionisées.
- $100 \text{ eV} < E < 500$  eV, des gouttes ou essaims qui sont des amas de plusieurs grappes générées par l'éjection d'électrons secondaires de faible énergie.
- $500 \text{ eV} < E < 5000$  eV, des trajectoires courtes, formées selon le même principe que les gouttes, mais avec des électrons secondaires de plus fortes énergies.
- $E > 5000$  eV, des branches de ramification de la trajectoire d'interaction radiolytique, formées par l'arrachement d'un électron secondaire de très forte énergie qui génère à son tour des grappes, essaim...

La concentration des grappes d'ionisation autour de la trace de la particule favorise leur recouvrement. Ce recouvrement permet la recombinaison des radicaux et donc la formation des produits moléculaires.

En résumé, en fonction du rayonnement d'étude, des réactions molécules-solutés vont être prépondérantes, notamment dans le cas des particules chargées tandis que pour les photons, les réactions radicales-solutés sont favorisées.

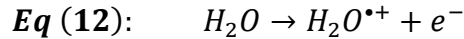
### *III.C. L'impact du rayonnement sur les solutions aqueuses*

#### *III.C.1. La radiolyse de l'eau*

Depuis la découverte de la radioactivité, à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, l'étude de l'impact des rayonnements sur la matière, notamment la molécule d'eau, n'a cessé d'évoluer et d'être approfondi. En 1902, F. Giesel et al. [69] montrent, pour la première fois, la formation de gaz tels que l'hydrogène ( $H_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) lorsque l'eau est en contact avec le radium. Ce constat est confirmé un an plus tard par Ramsay et al.[70]. En 1909, Kernbaum [71] met en évidence la formation du peroxyde d'hydrogène au cours de la décomposition de l'eau sous rayonnement. L'établissement des premiers mécanismes de la radiolyse l'eau fut réalisé en 1914 par Debierne et al. [72]. En 1940, d'autres auteurs montrent la présence d'effets indirects du rayonnement sur les molécules d'eau. Quatre ans plus tard, Weiss et al. [73] émettent la théorie que la décomposition de l'eau ne peut pas s'effectuer uniquement par la formation d'espèces moléculaires, mais implique également des espèces radicalaires. Dans les années soixante, Barr et al. [74] mettent en évidence la formation de l'électron aqueux au cours de la radiolyse de l'eau. Aujourd'hui, la radiolyse est largement décrite dans la littérature [75]–[83], notamment celle de la molécule d'eau, qui est bien établie, mais fait toujours l'objet de

discussions. Le processus de radiolyse se décompose en trois étapes : physique ( $10^{-15}$  s), physico-chimique ( $10^{-12}$  s) et chimique ( $10^{-6}$  s).

Au cours de la première étape (physique), le rayonnement va déposer une certaine énergie au milieu. Si cette énergie est assez grande, un électron est arraché au cortège électronique de la molécule d'eau conduisant à l'ionisation de celle-ci (**Eq (12)**).

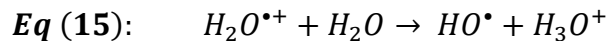
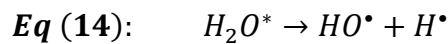


Cependant, si l'énergie est relativement faible, l'électron ne peut pas être arraché à la molécule. La molécule passe alors de son état fondamental à un état excité (**Eq (13)**).

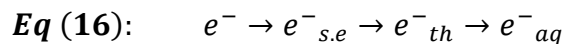


Ces deux réactions ont toujours lieu simultanément lors de la radiolyse. À noter que l'électron issu de l'ionisation de la molécule peut également ioniser ou exciter les molécules d'eau si son énergie est suffisante.

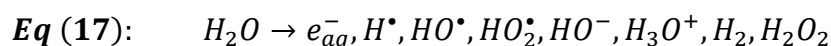
Lors de la deuxième étape (physico-chimique), un processus de stabilisation s'enclenche. La molécule d'eau à l'état excité subit une stabilisation par une dissociation homolytique, tandis que la forme ionique  $H_2O^{\bullet+}$  réagit avec une molécule d'eau selon une réaction ion-molécule pour donner une espèce radicalaire  $HO^\bullet$  et une espèce ionique  $H_3O^+$ .



Les électrons libérés, dans la réaction, vont perdre leur énergie cinétique en la transmettant aux molécules avoisinantes (phénomènes d'ionisation et d'excitation), jusqu'à atteindre le premier potentiel d'excitation de l'eau ( $\sim 6,6$  eV). Ils deviennent des électrons de sub-excitation qui vont se thermaliser puis se stabiliser en électrons hydratés.

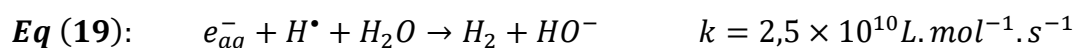
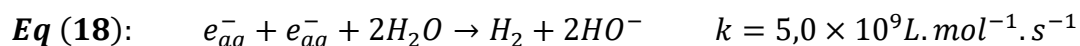


L'électron issu de l'étape physique peut se recombiner avec l'ion  $H_2O^{\bullet+}$  pour former une molécule d'eau à l'état excité (recombinaison géminée). À la fin de cette étape, les espèces formées sont les suivantes :  $e^-_{aq}$ ,  $HO^\bullet$ ,  $H_3O^+$ ,  $H^+$ .

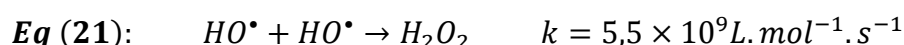


La dernière étape (chimique) permet de passer d'un milieu hétérogène à un milieu homogène suite à des réactions de recombinaisons favorisées par de fortes concentrations des radicaux ou par diffusion permettant l'homogénéité. La formation du dihydrogène est

principalement due à la recombinaison des radicaux suivants :  $e^-_{aq}$ ,  $H^\bullet$  dont les réactions et leur vitesse (dans l'eau désoxygénée) sont indiquées ci-dessous [84] :



Dans le cas du peroxyde d'hydrogène, celui-ci se forme essentiellement par la réaction suivante en absence d'oxygène [84] :



Cependant, en présence d'un soluté, le mécanisme peut se complexifier, car en fonction de sa concentration, celui-ci peut soit réagir avec les espèces de la radiolyse : l'effet indirect ( $[soluté] < 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), soit il peut subir lui-même le phénomène de radiolyse. Dans ce dernier cas, il s'agit de l'effet direct et il s'effectue pour une concentration en soluté supérieure à  $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . La limite de concentration de ses effets est conventionnellement admise. Ces interactions ont un impact sur la détermination des rendements radiolytiques des espèces de la radiolyse.

### III.C.2. Le rendement radiolytique

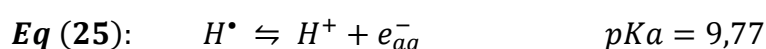
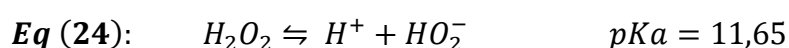
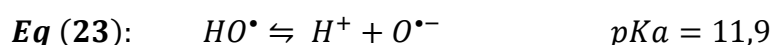
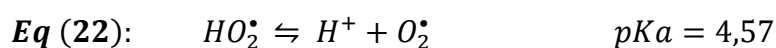
Afin de quantifier les espèces issues de la radiolyse en solution, le rendement radiolytique  $G(X)$  est utilisé. Ce dernier exprime la quantité d'espèces générées par quantité d'énergie absorbée par le milieu. Dans le système international, il s'exprime en  $mol \cdot J^{-1}$ , mais il peut être aussi exprimé par rapport au nombre de molécules radicalaires ou moléculaires formées pour 100 eV d'énergie déposée ( $1 \text{ molécule}/100\text{eV} = 1,036 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$ ). Le rendement radiolytique initial de l'espèce X est obtenu par la détermination de la tangente à l'origine de la courbe de variation de la concentration de l'espèce générée [X] en fonction de la dose absorbée D (6).

$$G(X) = \left( \frac{d(n(X))}{dE} \right) \quad (6)$$

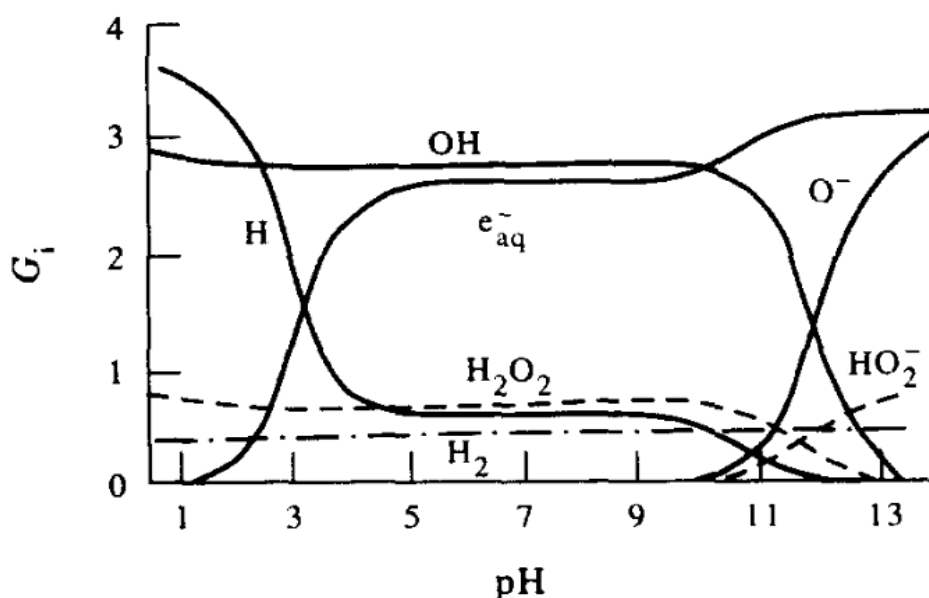
Avec  $G(X)$  : rendement de l'espèce X ( $mol \cdot J^{-1}$ ) ;  $n(x)$  : la quantité de matière de l'espèce (mol) et  $E$  : l'énergie déposée dans le milieu (J).

Le rendement radiolytique dépend de nombreux paramètres, notamment du type de rayonnement, du milieu irradié, du pH, de l'atmosphère d'étude...

Par exemple dans le cas de l'étude sur l'influence du pH réalisée par quelques auteurs[77], [85], on constate qu'indépendamment des réactions de la radiolyse où les espèces formées peuvent interagir entre elles, des équilibres acido-basiques peuvent avoir lieu. Ces équilibres influent sur la présence de certaines espèces en solution à l'état final (**Eq (22)** à **Eq(25)**) et permettent de déterminer celles qui seront impliquées dans les mécanismes d'oxydo-réduction.



Ainsi, en fonction du pH, une des espèces du couple sera majoritaire et participera aux mécanismes d'oxydo-réduction avec le soluté étudié (Figure 16). Prenons le cas du couple  $H^{\bullet}/e_{aq}^-$ , à faible pH (< 3), les radicaux  $H^{\bullet}$  seront majoritaires en solution, car d'après **Eq (25)** les électrons aqueux vont immédiatement être piégés par les protons  $H^+$  et vont directement se convertir en  $H^{\bullet}$ . Toutefois, au-delà de ce pH (> 3), l'électron aqueux devient à son tour majoritaire en solution malgré le fait que le radical  $H^{\bullet}$  subsiste encore en solution, mais en plus faible quantité. Arrivé à un pH 13 ou plus, seul l'électron aqueux est présent en solution.



**Figure 16 : valeurs des rendements radiolytiques primaires\* des produits de la radiolyse de l'eau en fonction du pH [77], [85].** \*Rendement des espèces radicalaires et moléculaires formées dans les grappes échappant à la recombinaison.

Les deux espèces susmentionnées contribuent à la formation du dihydrogène, dont le rendement radiolytique demeure constant quel que soit le pH. Cette stabilité s'explique par un équilibre entre les précurseurs du dihydrogène en fonction du pH. Effectivement, pour une acidité élevée ( $\text{pH} < 2$ ), la production du dihydrogène se fait surtout par recombinaison de radicaux  $\text{H}^\bullet$ , car la quantité en électrons aqueux est quasi inexistante. À l'inverse, pour des pH plus élevés ( $\text{pH} > 11$ ), la formation du dihydrogène provient essentiellement de la réaction entre les électrons aqueux, puisque les radicaux  $\text{H}^\bullet$  ne sont plus formés. Cependant, entre ces deux valeurs, la formation du  $\text{H}_2$  est partagée entre les réactions de recombinaison des électrons et des radicaux  $\text{H}^\bullet$ , mais également de l'interaction de l'un avec l'autre. Cependant, en dépit de cette mixité, les réactions de recombinaison des électrons aqueux restent privilégiées, en raison de leur rendement plus élevé.

Dans le cas du couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ , le peroxyde d'hydrogène sera la seule espèce en solution sur un intervalle de pH de 0 à 10. Néanmoins, au-delà de cette valeur, l'apparition de sa forme basique sera observée. Sur la gamme de pH de 10 à 13, les deux formes existeront en solution puis le  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparaîtra, laissant place à sa forme basique. Il est également intéressant de voir que la présence du peroxyde d'hydrogène en solution est étroitement liée à la formation du radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ . En effet, puisque sa formation provient notamment de la recombinaison de ces radicaux.

En conclusion, dans notre étude de l'impact de la radiolyse à  $\text{pH} \approx 9$  sur la spéciation du Np en absence d'oxygènes, les espèces pouvant être formées sont :  $e^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{HO}^\bullet$ .

## IV. La radiolyse du Np

### *IV.A. La radiolyse $\gamma$*

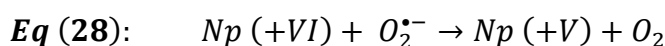
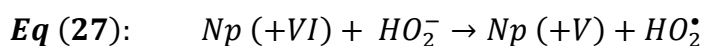
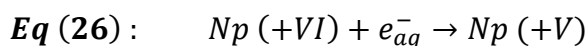
Comme vu précédemment, l'étude de la réactivité de chaque produit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $e^-_{\text{aq}}$ ...) a été réalisée indépendamment de la radiolyse et joue un rôle prépondérant sur les états d'oxydation des actinides. Ainsi, dans les années 1990, certains auteurs [2], [3], [86], [87] décident d'irradier par des rayonnements  $\gamma$  des solutions alcalines de Np et en déduisent des mécanismes d'oxydo-réduction. Les conditions d'études sont décrites dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : conditions expérimentales de l'étude de la radiolyse  $\gamma$  avec un débit de dose maximum de 15 kGy.h<sup>-1</sup> provenant d'une source <sup>60</sup>Co du Np (+VI), Np (+V) en milieu alcalin.**

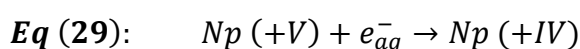
	V.Shilov et.al [86]	A.V.Gogolev et.al [2]	A.K.Pikaev et al.[87]	A.K.Pikaev et al. [87]	C.H.Delegard et al. [3]
<b>Valence étudiée</b>	Np (+VI) et Np (+V)	Np (+VI) Np(+V)	[Np (+VI)] = 2,0×10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>	Np (+VI)	[Np (+VI)] = 5,8×10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Milieu</b>	Alcalin	[NaOH] = 0,9 à 8,5 mol.L <sup>-1</sup>	[NaOH] = 1 mol.L <sup>-1</sup>	/	[NaOH] = 0,9 à 7 mol.L <sup>-1</sup>
<b>Complexant présent</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	/	/	/	/
<b>Atmosphère</b>	Aérée	Aérée	N <sub>2</sub> O	Aérée	Aérée
<b>Source d'irradiation et débit de dose maximum (DD)</b>	<sup>60</sup> Co DD <sub>max</sub> = 15 Gy.h <sup>-1</sup>	<sup>60</sup> Co DD <sub>max</sub> = 15 Gy.h <sup>-1</sup>	/	<sup>60</sup> Co	<sup>60</sup> Co DD <sub>max</sub> = 15 Gy.h <sup>-1</sup>
<b>Espèce finale</b>	Complexe peroxo Np (+V)	Np (+V) D ≤ 8 kGy Précipité Np (+IV) D ≥ 8 kGy	Np (+VII)	Np (+V) puis Np (+IV)	Np (+V) D ≤ 8 kGy Précipité Np (+IV) D ≥ 8 kGy

L'ensemble des auteurs a trouvé un consensus sur le comportement du Np en milieu alcalin sous irradiation  $\gamma$ . En effet, ils observent dans un premier temps, lorsque l'espèce initiale est le Np (+VI), une réduction de ce dernier en Np (+V) jusqu'à une dose de 8 kGy. En

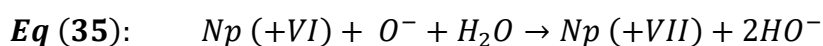
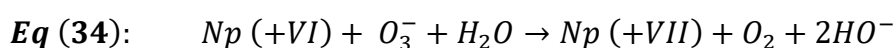
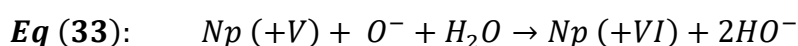
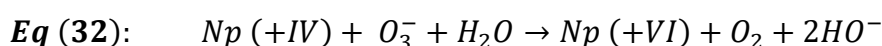
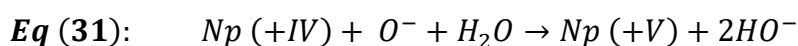
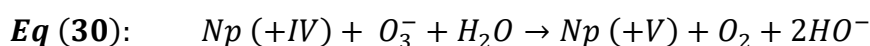
poursuivant l'irradiation, le Np (+V) se réduit également et donne une espèce Np (+IV) qui est observée sous forme de particules fines en suspension. Ces auteurs expliquent que la réduction du Np (+VI) se fait essentiellement par les espèces suivantes :  $e_{aq}^-$ ,  $O_2^-$  et  $H_2O_2$  ( $pK_a H_2O_2/HO_2^- = 12$ ) selon les réactions, **Eq (26)** à **Eq (28)**.



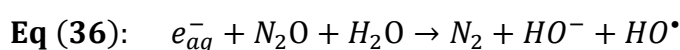
Quant à la réduction du Np (+V), cette dernière s'effectue selon la réaction **Eq (29)**.



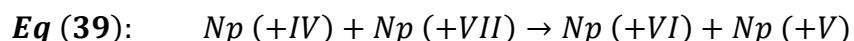
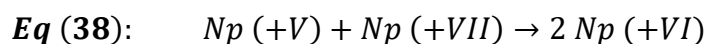
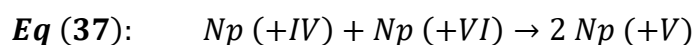
Après l'arrêt de l'irradiation, la présence d'oxygène conduit également à des mécanismes d'oxydation (**Eq (30) à Eq (35)**), notamment due à la présence d'espèces telles que  $O^-$  et  $O_3^-$ .



Au cours de leurs études, ils indiquent que l'oxydation du Np (+IV) se fait principalement par l'oxygène présent. Cependant, ils décrivent également que cette dernière peut être effectuée par le peroxyde d'hydrogène accumulé en solution au cours de la radiolyse du milieu. Par ailleurs, en présence du protoxyde d'azote, le Np (+VI) présent, initialement, s'oxyde en Np (+VII) [88]. En effet, le  $N_2O$  est employé comme capteur des électrons aqueux, c'est-à-dire qu'en régissant avec les électrons aqueux, ces derniers seront convertis en radicaux hydroxyles (**Eq (36)**) [89]. Les radicaux hydroxyles étant fortement oxydants, ils permettent ainsi l'oxydation du Np (+VI) en Np (+VII).



Les derniers mécanismes décrits dans leurs travaux sont ceux concernant la présence d'une mixité de valence de Np en solution. En effet, ceux-ci mènent à des mécanismes de médiamutation (inverse de dismutation) du Np tels que les **Eq (37)** à **Eq (39)**.



Leurs travaux sur la spéciation du Np en milieu alcalin constituent un point de départ intéressant sur les réactions de radiolyse pouvant se produire. Cependant, de nombreux points restent à explorer et nécessitent donc de s'y intéresser, notamment la détermination des rendements radiolytiques du H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la caractérisation structurale des espèces de Np, l'influence du pH au cours de la radiolyse...

#### *IV.B. La radiolyse $\alpha$*

Contrairement à la radiolyse  $\gamma$ , où quelques études existent en milieu basique, l'étude de l'impact du rayonnement  $\alpha$  par irradiation externe sur la spéciation du Np est à notre connaissance, quasi inexistante. Cependant, certains auteurs [90] ont tout de même effectué des recherches sur ce sujet en introduisant comme source  $\alpha$  interne du PuO<sub>2</sub> dont l'isotopie du Pu est 238. Pour cela, ils ont préparé quatre solutions de Np (+V) à une concentration de  $1,8 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en milieu NaCl 5 mol.L<sup>-1</sup> à différents pH (6, 7, 7 et 8). Les pH ont été ajustés avec une solution de NaOH. Une masse de 10 mg de PuO<sub>2</sub>, correspondant à une activité d'environ 100 GBq.L<sup>-1</sup>, est ajoutée à trois d'entre elles (pH : 6, 7 et 8). Dans un premier temps, ils constatent que pour les solutions ayant un pH de 6 et 7 en présence de Pu, la concentration en Np (+V) décroît et le potentiel augmente de 0,2 à 1,0 V au cours de l'irradiation. Ils en concluent que le Np (+V) s'oxyde. Cependant, pour la solution à pH 8, la concentration en Np (+V) augmente en solution. Ils expliquent que cette augmentation est probablement due au fait que lors de l'ajustement du pH par la solution de NaOH, une partie de l'espèce au degré d'oxydation +V du Np a précipité sous forme de NpO<sub>2</sub>OH, et par conséquent, sous l'effet du rayonnement, repasse en solution. Au bout de quelques jours, il observe le même phénomène que pour les autres solutions de Np, c'est-à-dire une décroissance de la concentration. Lors de l'analyse des solutions de Np, la bande caractéristique du Np (+V) à 980 nm diminue, tandis que la bande du Np (+VI) à 1225 nm augmente, puis cette dernière va à son tour décroître pour laisser apparaître une bande à 1100 nm, qui selon eux est caractéristique du Np (+VII). L'oxydation du Np (+V) dans ces conditions est principalement due à la radiolyse du milieu.



## V. Conclusion

Lors du retraitement du combustible usé, la séparation du plutonium et de l'uranium, des produits de fission et des actinides conduisent à la formation de déchets. Ces déchets sont stockés actuellement dans des piscines, mais à long terme, ces derniers vont être stockés en couche géologique profonde. La potentielle altération des différentes barrières de confinement conduit à s'interroger sur les risques de migration dans l'environnement, notamment par l'infiltration de l'eau. La présence de l'eau peut engendrer des modifications chimiques (solubilité, complexation, changements d'état d'oxydation...) des actinides stockés. Parmi ces actinides, le neptunium est l'actinide majoritaire et l'un des plus toxique pour l'environnement.

Le développement des études sur la chimie du neptunium, dans les conditions environnementales (pH neutre et faiblement basique), a permis d'établir quelques caractéristiques pour ce dernier. Cependant, de nombreuses incertitudes subsistent et restent controversées. La présence d'autres actinides induit le phénomène de radiolyse qui peut totalement changer la chimie du neptunium. En effet, lors de la radiolyse de l'eau des espèces radicalaires et moléculaires, ayant un comportement oxydant, réducteur ou amphotère, vont être formées et peuvent interagir avec le Np. Cependant, très peu d'études sur l'impact du rayonnement sur la chimie du Np existent actuellement.

La chimie du Np étant déjà très complexe, il a été décidé d'étudier l'impact de la radiolyse du Np dans un milieu le plus simple possible, c'est-à-dire dans l'eau. Cependant, voulant se rapprocher le plus possible du pH des conditions de stockage, une faible quantité d'hydroxyle de sodium est ajouté ( $\approx 3,2 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) afin d'obtenir un pH alcalin ( $\approx 9$ ).

Les différentes irradiations sont réalisées par voie externe (cyclotron et irradiateur  $\gamma$ ) afin d'éviter toute influence chimique d'un autre élément. L'analyse en solution de certains produits de la radiolyse, tels que le dihydrogène et le peroxyde d'hydrogène, complétera l'étude et permettra de comprendre les hypothèses de réactions sous l'effet du rayonnement.

## Chapitre 2 : Outils d'irradiation et méthodologie analytique

## I. Introduction

Au cours de ces travaux de recherche sur *l'interaction des espèces de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH ≈ 9 avec le Np (+V)*, l'utilisation de grands instruments d'irradiation et d'analyse a été nécessaire. Leur description est proposée dans la première partie de ce chapitre. Parmi eux, un irradiateur GSR D1, dont la source est du  $^{137}\text{Cs}$ , a été utilisé pour irradier les solutions de Np par rayonnement  $\gamma$ , et un accélérateur de particules (cyclotron) produisant des particules d'hélium de hautes énergies (68 MeV) pour l'irradiation  $\alpha$ . Ces deux installations sont situées sur le site du GIP d'ARRONAX à Saint-Herblain (<https://www.aronax-nantes.fr/>). Le troisième type de rayonnement étudié est le rayonnement X issu d'un accélérateur de particules de type synchrotron. Ce dernier est situé sur le site du synchrotron SOLEIL à Paris-Saclay. Ces différentes irradiations ont conduit à la formation de nouvelles espèces de Np. Dans le but de caractériser celles-ci, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées et sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre. Chacune d'entre elles a permis de mettre en évidence un aspect important à la compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction pouvant se produire sous rayonnement. En particulier, en ce qui concerne le changement d'état d'oxydation du Np, celui-ci a été suivi principalement par spectrophotométrie UV-vis-NIR et par X-ray Absorption Edge Structure (XANES) tandis que la détermination de l'environnement chimique a été effectuée par Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS).

L'irradiation des solutions de Np en milieu eau/NaOH à  $\text{pH} \approx 9,0 \pm 0,1$  va également conduire à la formation d'espèces radicalaires ( $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ ...) et moléculaire  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces dernières ont été quantifiées par  $\mu$ -chromatographie gazeuse ( $\text{H}_2$ ) ou avec un dosage par la méthode de Ghormley ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [76]. Au préalable, ce dosage a été vérifié en présence de Np afin de déterminer s'il existe une éventuelle interaction entre ce dernier et les ions iodure.

Pour finir, d'autres techniques expérimentales ont été également utilisées, notamment dans la méthode de préparation de l'espèce initiale dont le protocole est décrit dans le chapitre suivant. La première est la spectroscopie gamma qui a permis de déterminer l'activité et la quantité de Np présent dans la source de départ. La deuxième et la troisième sont la diffractométrie des rayons X et la spectroscopie Raman. Celles-ci ont permis d'identifier l'espèce solide intermédiaire produite lors de la préparation de la solution initiale. Ces caractérisations ont été effectuées sur l'installation ATALANTE du CEA Marcoule.

## II. Moyens d'irradiation et Dosimétrie

### II.A. Irradiation $\gamma$

#### II.A.1. Description de l'irradiateur

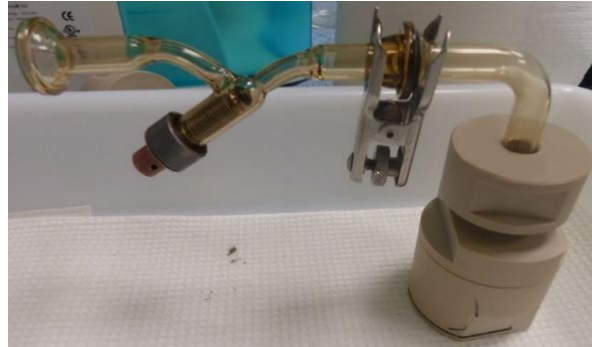


**Figure 18: photo de l'irradiateur gamma GSR D1 situé sur le site d'ARRONAX à Saint-Herblain dont la source est du  $^{137}\text{Cs}$  avec une énergie : 0,66 MeV, un débit de dose moyen (bas irradiateur) :  $8,0 \pm 0,6 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ , T.E.L. :  $0,20 \text{ keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ .**

L'irradiateur gamma utilisé est le GSR D1 de la société GSM (Gamma-Service Medical GmbH) dont la chambre d'irradiation possède une capacité de 64 L avec trois niveaux possibles. En haut, les échantillons subissent des débits de dose plus faibles que ceux situés en bas de l'irradiateur. Cette différence s'explique par la distance qui est plus importante vis-à-vis de la source, mais est également due à l'écrantage par des plateaux situés en dessous. Le débit de dose obtenu avec la source est compris entre  $8 \pm 0,6 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$  en bas de l'irradiateur et  $0,25 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$  en haut de l'irradiateur. Le radionucléide de la source scellée utilisée est du césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ). La source a une activité de 123 TBq et la période de décroissance radioactive est d'environ 30 ans. Le  $^{137}\text{Cs}$  est un émetteur  $\beta^-$  qui se désintègre avec un rendement de 94,6 % en Baryum 137 métastable ( $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ) ayant une période de vie très courte (2,55 minutes) et en Baryum 137 ( $^{137}\text{Ba}$ ) qui, lui, est stable. Le  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  conduit au  $^{137}\text{Ba}$  en émettant un rayonnement  $\gamma$  avec un rendement de 85 % et une énergie d'excitation de 0,66 MeV. Les échantillons irradiés décrits dans ce manuscrit ont été placés au niveau le plus bas afin d'avoir le maximum en débit de dose qui est déterminé par dosimétrie de Fricke (*section II.C de ce chapitre*).

#### II.A.2. Cellule d'irradiation

Au cours de ces travaux de thèse, il a fallu développer une cellule d'irradiation à faible volume (5 ml) pour des raisons de radioprotection ( $A \leq 100 \text{ kBq}$ ) et de quantité limitée de Np mise à disposition (source :  $2 \times 10 \text{ ml}$  à une concentration de  $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

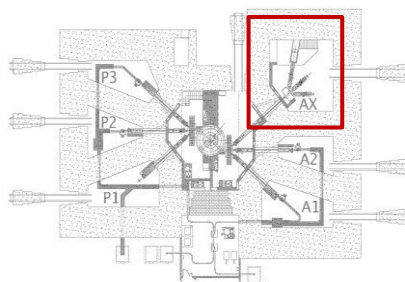


**Figure 19:** [gauche], plan en coupe de la cellule d’irradiation en PEEK développée pour des faibles volumes ( $V=5$  ml) au sein du laboratoire Subatech. [droite], photo de la cellule avec le système de rétention des gaz.

La cellule est conçue en PEEK (Poly Ether Ether Ketone). Ce dernier est un thermoplastique offrant une forte capacité de résistance face à des conditions chimiques et radioactives drastiques [96]–[98]. Cette cellule est surmontée d’un raccord en verre maintenu grâce à une pièce cylindrique en PEEK. Le raccord est également assemblé à une pièce en verre contenant une vanne, afin de maintenir une atmosphère contrôlée, et un évent, pour réaliser les analyses et le conditionnement de l’atmosphère gazeux des cellules. Le volume de la phase gazeuse est de 15 ml. Toutes les pièces qui constituent cette cellule sont séparées par des joints toriques en caoutchouc nitrile « NBR » conférant ainsi une parfaite étanchéité (résistant au radiation  $\gamma$  [99]).

## II.B. Irradiation $\alpha$ /Cyclotron

### II.B.1. Principe du cyclotron



**Figure 20:** [gauche] plan du cyclotron entouré de ses six casemates de tir. [droite] Photo de la ligne de faisceau AX4 située dans la casemate AX qui est utilisée pour les expériences d’irradiation  $\alpha$  du Np.

Le cyclotron C70XP Arronax est un accélérateur de particules utilisé pour la production de radio-isotopes ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{68}\text{Ge}$ ,  $^{82}\text{Sr}$ , ...) pour le domaine médical mais aussi pour la recherche en radiochimie, radiobiologie ou encore en physique nucléaire.

Ce dernier est unique par ses caractéristiques, notamment par la capacité d'accélérer trois types de particules : des protons ( $\text{H}^+$ ), des deutons ( $\text{D}^+$ ) et les hélions ( ${}^4_2\text{He}^{2+} = \alpha$ ). Il se distingue également par sa capacité à produire des faisceaux de particules de haute énergie et de haute intensité alors que la majorité des cyclotrons ne dépasse pas 30 MeV (Tableau 4).

**Tableau 4: caractéristiques des différents types de faisceaux produits par le cyclotron ARRONAX [100].**

Types de particules	Gamme d'énergie possible	Intensité maximum possible
	(MeV)	( $\mu\text{A}$ )
$\text{H}^+$	35-70	$375 \times 2$
$\text{D}^+$	15-35	50
${}^4_2\text{He}^{2+}$	68	70

Dans le cas des expériences décrites dans ce manuscrit, les particules utilisées sont des hélions possédant une énergie de 67,7 MeV et une intensité de 10 nA. Ceux-ci sont produits dans une source à résonance cyclotronique, c'est-à-dire qu'un champ électromagnétique va induire un déplacement d'électrons libres qui vont entrer en collision avec le gaz injecté, permettant la production d'hélions. Ces derniers sont ensuite envoyés au sein du cyclotron où se trouvent une cavité sous vide et deux électrodes (appelées DEE) séparées par un petit intervalle. Dans cet intervalle, un champ électrique variable est appliqué, ce qui permet à chaque passage de la particule, entre celles-ci, d'être accélérée. À noter que deux aimants sont situés de part et d'autre de la cavité permettant de produire un champ magnétique. Soumis à celui-ci, la particule va adopter une trajectoire circulaire. Une fois l'énergie souhaitée atteinte, les particules sont éjectées vers une ligne de faisceau en l'occurrence AX4.

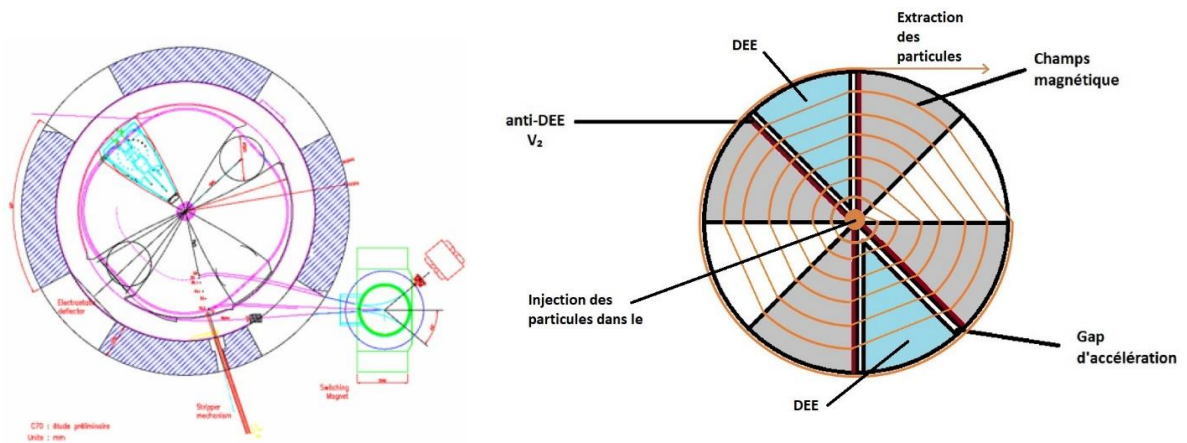


Figure 21: schéma du principe de fonctionnement du cyclotron [101].

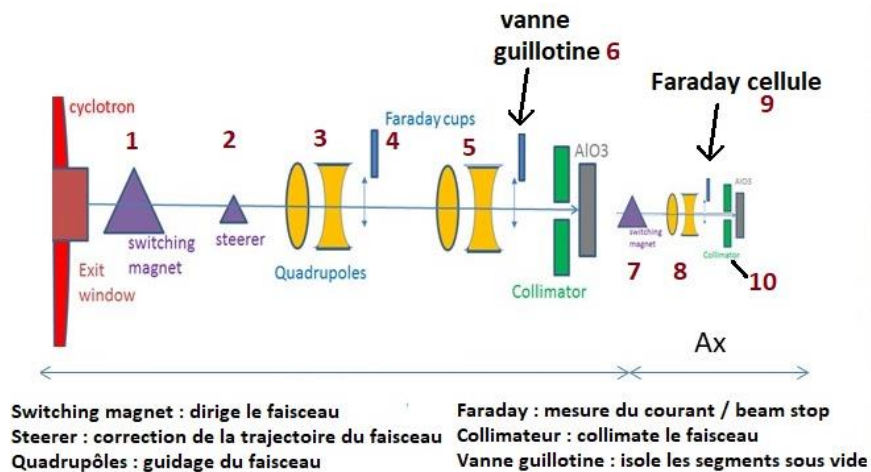


Figure 22 : schéma et photos de la ligne AX4 [100].

(1) et (7), le switching magnet est un champ magnétique qui va impliquer un rayon de courbure dans le plan x afin d'envoyer le faisceau dans différentes lignes en fonction du champ appliqué.

(2), les steerers (SXA et SYA) servent à affiner le centrage du faisceau le long de la ligne.

(3), (5) et (8) les quadripôles sont des aimants permettant de jouer sur les plans x et y pour définir la géométrie du faisceau.

(4) et (9) la faraday cup et la faraday cellule sont des organes de mesure qui rentrent en interaction directe avec le faisceau, afin de mesurer l'intensité de celui-ci à différents endroits de la ligne.

(6) la vanne guillotine sert à isoler du vide les différents tronçons de la ligne faisceau.

(10) le collimateur est un organe de mesure qui renvoie une image de la forme faisceau en plus de le collimater.

### II.B.2. Cellule d'irradiation

La cellule est constituée des mêmes éléments que celle utilisée pour l'irradiation  $\gamma$ . La seule différence est que celle-ci possède une fenêtre d'entrée permettant au faisceau d'atteindre la solution à irradier avec une perte minimale de son énergie (Figure 23).

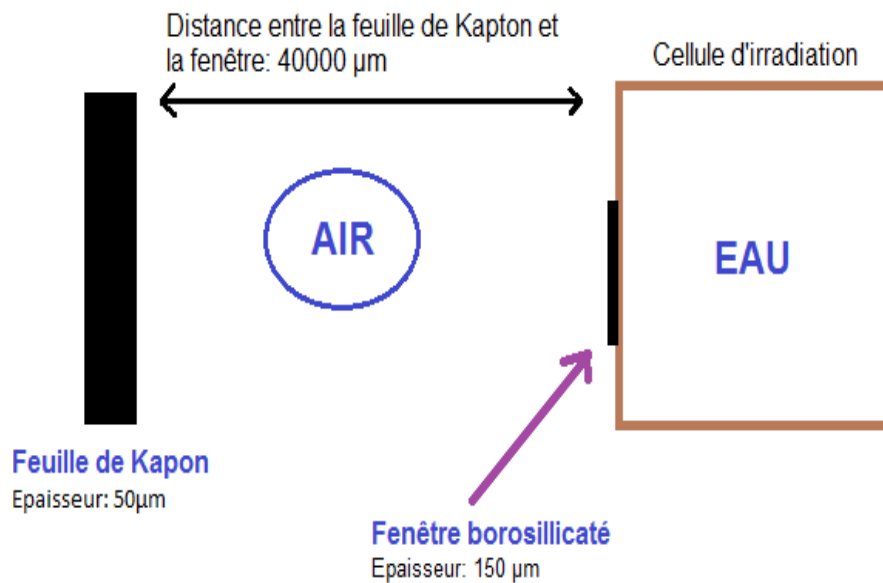


**Figure 23: [gauche] photo de la cellule avec vue sur la fenêtre en verre borosilicaté de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 25 mm de diamètre. [droite] Photo de la cellule pour les irradiations  $\alpha$  avec le système de rétention des gaz.**

Cette fenêtre est constituée d'un verre borosilicaté de diamètre 25 mm et d'épaisseur 150  $\mu\text{m}$ . La cellule permet quant à elle d'irradier des volumes de 20 ml de solution et possède un ciel gazeux de 21 ml.

### II.B.3. Simulation de l'énergie du faisceau

Chaque séance d'irradiation  $\alpha$  commence par une calibration du faisceau fourni par le cyclotron. Comme indiqué précédemment dans la *section II.B.1* de ce chapitre, les particules  $\alpha$  sont transmises à l'échantillon par l'intermédiaire d'une ligne de faisceau. Celle-ci est composée d'éléments magnétiques (quadripôle, dipôle, steerer), de plusieurs pompes permettant de faire le vide (primaire et secondaire), de deux cages de Faraday pour la mesure d'intensité et pour finir d'une feuille de Kapton. Parmi tous ces éléments, uniquement la feuille de Kapton peut entraîner une atténuation du faisceau en énergie (Figure 24).



**Figure 24: schéma de la fin de ligne de faisceau.**

Cette dernière peut être déterminée à l'aide d'un logiciel appelé SRIM (The Stopping and Range of ions in Matter) qui a été développé par F. Ziegler et J.P. Biersack en 1980 [62]. Il permet de calculer l'interaction des ions dans la matière et ainsi d'en déduire l'énergie à la sortie des matériaux et des milieux traversés ainsi que le T.E.L associé. Pour cela, de nombreux paramètres doivent être indiqués, tels que le type de particule étudié et son énergie initiale associée, les différents matériaux constituant la ligne de faisceau, le type de fenêtre composant la cellule et pour finir, les différents milieux traversés par le faisceau (eau, air, ...). Dans les trois derniers cas, il est important de mentionner leurs épaisseurs. Les résultats de la simulation sont regroupés dans le Tableau 5.

**Tableau 5: Valeurs de l'énergie du faisceau à la sortie de chaque élément et du T.E.L associé déterminé à partir du logiciel SRIM. Energie initiale 67,7 MeV.**

	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Distance (mm)</b>	<b>Energie à la sortie (MeV)</b>	<b>T.E.L (keV.<math>\mu\text{m}^{-1}</math>)</b>
Kapton	<b>50</b>		<b>66,6</b>	<b>15,8</b>
Air		<b>40</b>	<b>66,1</b>	<b>0,01</b>
Fenêtre borosilicaté	<b>150</b>		<b>62,6</b>	<b>23,2</b>
Eau		<b>0 à 1,5</b>	<b>2,8</b>	<b>15,1</b>
		<b>1,6 à 4</b>	<b>0</b>	<b>/</b>

Au vu de la simulation, très peu d'énergie est perdue dans l'air et le Kapton seulement 0,5 MeV et 0,8 MeV respectivement. La principale source d'atténuation est causée par la fenêtre borosilicatée avec une perte de 3,5 MeV. Au final, l'énergie reçue par la solution est de 62,6 MeV pour une énergie incidente de 67,7 MeV.

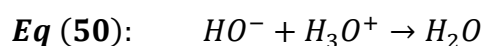
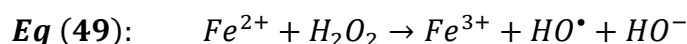
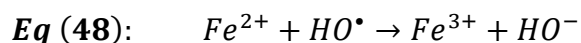
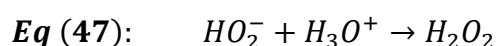
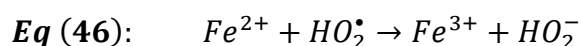
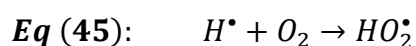
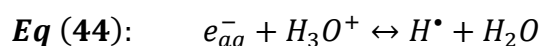
### *II.C. Dosimétrie de Fricke*

La dosimétrie de Fricke ou Super Fricke [102]–[105] est réalisée afin de déterminer le débit de dose ( $\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durant les expériences d'irradiation. Grâce à celle-ci, il est possible de déterminer la dose délivrée à l'échantillon par le rayonnement sur un temps donné. Le principe de cette dosimétrie repose sur l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu acide sulfurique par les espèces issues de la radiolyse ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^{\bullet}$ ...). La solution est constituée d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), du sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) permettant de fournir les ions ferreux, du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) à  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dissous dans l'eau ultra pure. La quantité de chaque espèce est précisée dans le Tableau 6.

**Tableau 6: composition des solutions de dosimétrie Fricke et SuperFricke**

Composé	Solution de Fricke	Solution de SuperFricke
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4 mol.L <sup>-1</sup>	0,4 mol.L <sup>-1</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1 × 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>
NaCl	1 × 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>

L'unique différence entre la dosimétrie de Fricke [102] et celle de Super Fricke est la quantité de Fe<sup>2+</sup> présent initialement en solution. L'oxydation du Fe<sup>2+</sup> se fait par les espèces oxydantes HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, HO<sup>•</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> issues de la radiolyse du milieu selon les équations ci-dessous.

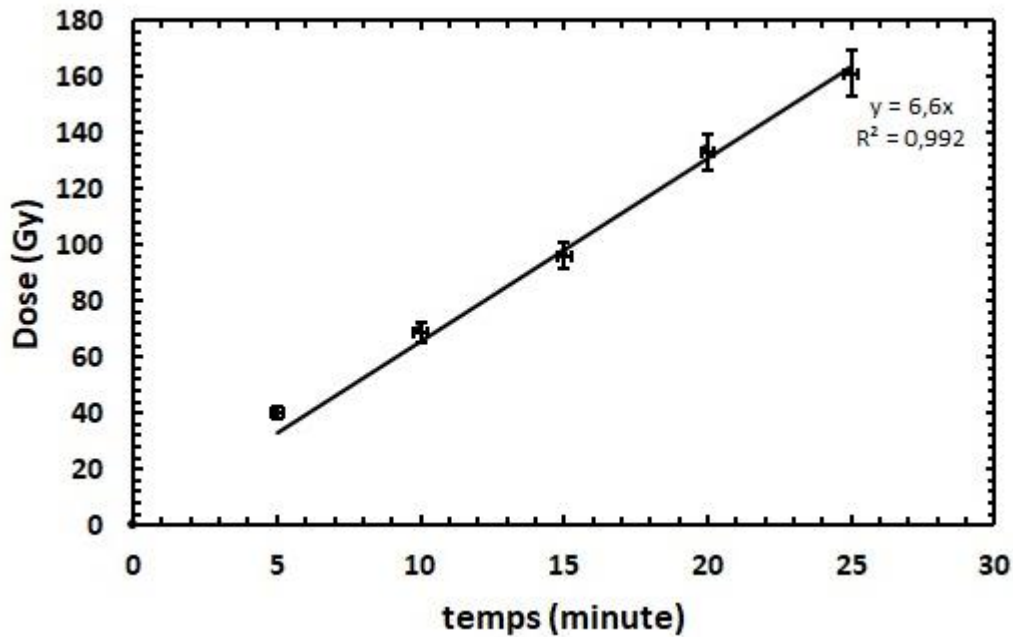


La détermination de la dose fournie se fait grâce au rendement radiolytique de l'ion ferrique G(Fe<sup>3+</sup>) qui est sous rayonnement  $\gamma$  (<sup>137</sup>Cs), de 15,8×10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> [106] et 16,1×10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> pour une source de <sup>60</sup>Co [77] et sous rayonnement  $\alpha$  de 11,7 ± 1,2×10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> [105] selon la formule (7) :

$$D(\text{Gy}) = \frac{[Fe^{3+}]}{G(Fe^{3+}) \times p} = \frac{A}{\varepsilon \times l \times G(Fe^{3+}) \times \rho} \quad (7)$$

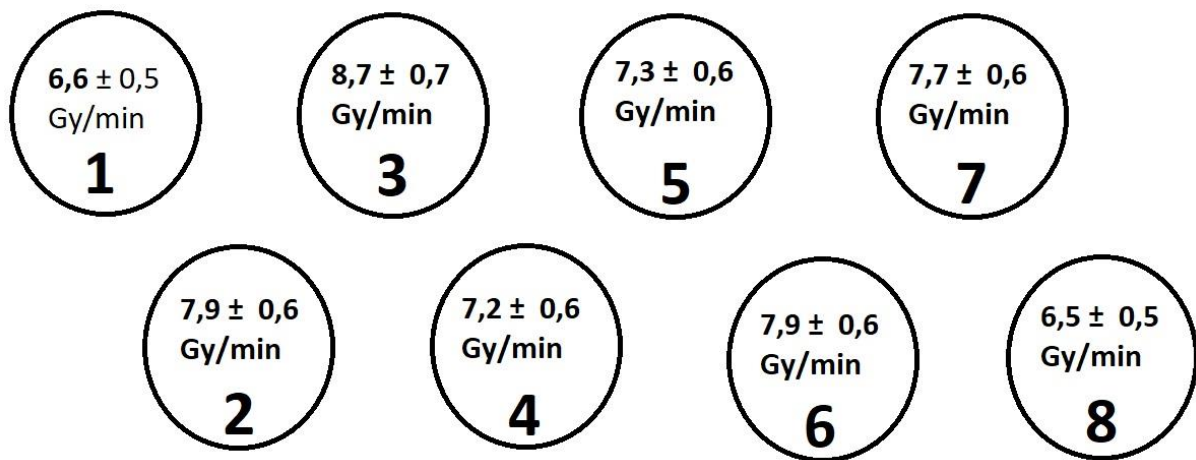
Avec D : dose (Gy), [Fe<sup>3+</sup>] : concentration en Fe<sup>3+</sup> (mol.L<sup>-1</sup>) ; G (Fe<sup>3+</sup>) : rendement radiolytique en Fe<sup>3+</sup> (mol.J<sup>-1</sup>) ;  $\rho$  : densité de la solution (1,024) ; A : absorbance en Fe<sup>3+</sup> ;  $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), l : le trajet optique (cm)

La courbe donnant la dose D(Gy) en fonction du temps d'irradiation peut ainsi être enregistrée. La pente de la courbe correspond au débit de dose.



**Figure 25 : exemple de courbe de détermination de débit de dose (position 1)**

Dans le cas des rayonnements  $\gamma$ , une cartographie en fonction des positions dans l'irradiateur peut être établie (Figure 26).



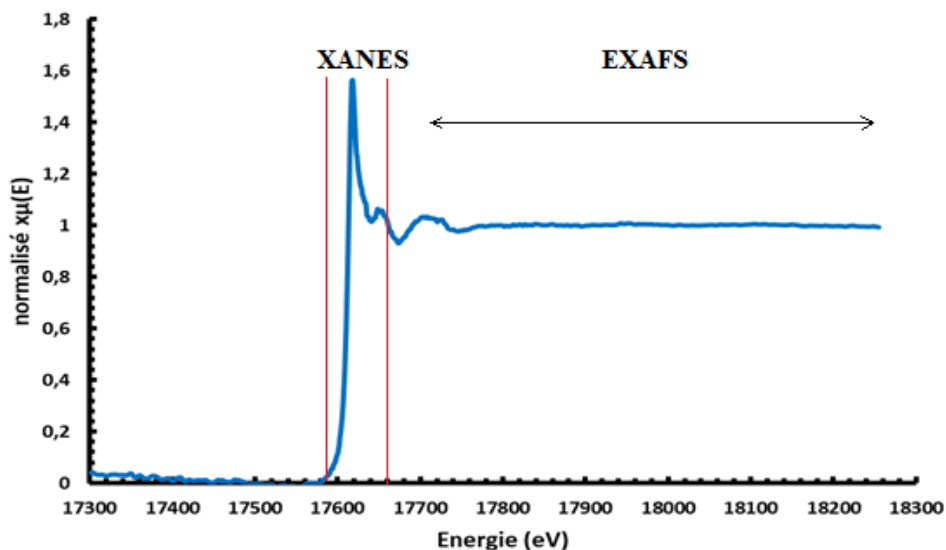
**Figure 26: cartographie du positionnement des cellules dans le fond de l'irradiateur et les débits de dose associés.**

## II.D. Irradiation X et Rayonnements synchrotron

### II.D.1. Principe du synchrotron

Les analyses structurales des différents échantillons (initial, irradié  $\gamma$ , irradié  $\alpha$ ) sont effectuées au Synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) sur la ligne MARS à Orsay en France. Celui-ci est un accélérateur d'électrons. Il faut

d'abord accélérer les électrons afin qu'ils puissent atteindre une énergie de 100 MeV. Cette accélération est effectuée au sein d'un accélérateur linéaire appelé LINAC. Ensuite, les électrons sont envoyés dans un second accélérateur qui cette fois-ci est circulaire. Les électrons sont de nouveau accélérés jusqu'à ce que leur énergie atteigne la valeur de 2,75 GeV. Ensuite, ils sont injectés dans un anneau de stockage. Dans celui-ci, un champ magnétique va altérer la trajectoire des électrons conduisant à une perte d'énergie. Cette perte, sous forme de photons (rayons X), est appelée « rayonnement synchrotron ». Ce dernier est dirigé vers les lignes de lumières où est sélectionnée l'énergie souhaitée grâce à un système d'optiques (miroirs et un monochromateur Si 220). En bout de ligne, l'échantillon reçoit les rayons X qui vont interagir avec l'atome d'intérêt ce qui va permettre d'exciter ou d'éjecter un électron de cœur. Se trouvant dans un état peu stable, l'atome va vouloir revenir à son état fondamental en émettant un photon, il s'agit de la fluorescence. Celle-ci est quantifiée grâce à un détecteur germanium Ge (ORTEC) situé perpendiculairement à la ligne mais également à un angle de 45° par rapport à l'échantillon. Afin d'obtenir un spectre en absorption de l'atome sondé, un scan en énergie est effectué. Au moment, où l'énergie des rayons X correspond à l'énergie d'éjection de l'électron de cœur, un seuil d'absorption est observé (Edge). Le spectre obtenu lors de cette caractérisation contient également deux autres parties : XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Figure 27).



**Figure 27: spectre représentant la partie XANES et EXAFS de la caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).**

La partie XANES se situe à quelques eV en dessous du seuil d'absorption de l'atome sondé et s'étend jusqu'à environ 50 eV au-dessus de ce seuil. Cette partie du spectre fournit des informations sur l'état d'oxydation et le type de structure du composé étudié.

La partie EXAFS se situe de 50 à 1000 eV au-dessus du seuil d'absorption. Celle-ci permet quant à elle de décrire l'environnement chimique de l'atome sondé, c'est-à-dire le nombre de coordinations, la nature de l'atome voisin et la distance entre l'atome diffuseur et l'atome absorbant [107].

Le traitement de données des spectres obtenus se fait par l'intermédiaire de deux logiciels : Athena et Arthémis.

### II.D.2. Athena

Le logiciel ATHENA convertit les données brutes en spectre en énergie ( $\chi\mu(E)$  vs  $E$ ), en transformée de Fourier et en spectre EXAFS. Il permet principalement de préparer le spectre et définir de nombreux paramètres au vu d'une analyse. La première étape, lors de ce traitement consiste à indiquer l'élément étudié. Dans notre cas, il s'agit du Np. Ensuite, il faut lui spécifier la couche électronique (edge) où il manque un électron. Celle utilisée pour l'analyse des spectres est la couche  $L_{III}$  (L-edge) du Np.

Afin d'optimiser au mieux les conditions d'analyse du spectre, on peut :

- définir l'énergie nécessaire pour arracher le photoélectron de l'atome absorbant  $E_0$ ,
- réaliser une calibration en énergie,
- définir la zone avant (pre-edge) et après le seuil d'absorption,
- retirer les artefacts (deglitcher) souvent associés à une déviation de la mesure d'absorption,
- réaliser une moyenne, si plusieurs spectres sont disponibles.

La conversion du spectre en énergie en spectre EXAFS se fait selon la relation suivante (8) :

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e(E - E_0)} \quad (8)$$

\*Avec  $\hbar$  : la constante de Planck,  $m_e$  : la masse de l'électron,  $E$  : énergie du photon incident,  $E_0$  : énergie nécessaire pour arracher le photoélectron de l'atome absorbant.

Le spectre EXAFS étant une sinusoïde, il est complexe de déterminer des différents atomes le constituant. Ainsi pour réaliser au mieux l'analyse, le logiciel détermine mathématiquement une transformée de Fourier du spectre EXAFS selon la formule (9).

$$\tilde{\chi}(R) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} k^w \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (9)$$

\* $k^w$  ( $w : 1, 2, 3$ ) : pondération  $k$ ,  $\chi(k)$  : normalisation de  $k$ .

Le logiciel contient également une fonction qui peut être utilisée dans le cas de mélange et qui s'appelle la linear combinaison fitting. Il permet de définir la proportion d'une solution référence dans un mélange hétérogène en se basant sur la normalisation en énergie  $\mu(E)$ . Il est possible de réaliser un ajustement sur une gamme d'énergie donnée notamment sur celle correspondant au XANES. Ainsi, il est possible d'en déduire les potentiels états d'oxydation présents dans le mélange.

### II.D.3. *Arthemis*

Le logiciel Arthemis, quant à lui, permet de réaliser l'analyse de données en se basant sur l'équation EXAFS (10). Dans celle-ci, de nombreux paramètres peuvent être variés afin d'obtenir un ajustement concordant avec les données expérimentales.

$$\chi(k) = \sum_i \frac{(N_i S_0^2) F_i(k)}{k R_i^2} \sin[2kR_i + \delta_i(k)] e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \quad (10)$$

Les paramètres étudiés sont les suivants :

*Amp* : qui correspond à l'amplitude du signal

*ΔE* : qui correspond à l'ajustement par rapport à  $E_0$

*R* : distance atome absorbeur et diffuseur

*S<sub>0</sub><sup>2</sup>* : correspond au facteur multiplicateur de  $N$

*N* : correspond au nombre d'atome

*σ<sup>2</sup>* : facteur Debye-Waller qui correspond au désordre.

Dans un premier temps, le logiciel convertit les données cristallographiques d'une molécule donnée (.cif) en un format pouvant être lu par IFEFFIT. Une fois cette conversion effectuée, le logiciel va fournir des informations sur les différents atomes qui la composent, les distances, les diffusions multiples.... Il suffit ensuite d'utiliser les données nécessaires pour pouvoir modéliser la transformée de Fourier de la molécule d'étude en jouant sur les paramètres

décrits ci-dessus. L'ajustement est accepté à partir du moment où ces paramètres sont optimisés mais également quand la valeur du  $R_{\text{factor}}$  et du chi-carré sont les plus petits possibles.

#### II.D.4. ITFA « Iterative Transformation Factor Analysis »

La caractérisation des échantillons et l'analyse des spectres EXAFS de ceux-ci ont montré la présence de plusieurs degrés d'oxydation. Cette mixité induit une complexité d'interprétation. En effet, la spectroscopie EXAFS n'est pas capable de distinguer les contributions appartenant à chaque espèce mais uniquement un environnement global.

Pour cela, un logiciel développé par A. Rossberg et.al [108] est utilisé. Il s'agit de l'Iterative Transformation Factor Analysis. Ce dernier permet de décomposer de manière quantitative les spectres EXAFS contenant plusieurs espèces. Il repose sur de nombreuses formules mathématiques dont les principales sont les suivantes.

Dans un premier temps, il est indiqué au logiciel le nombre de spectres étudiés. Ensuite, ce dernier va déterminer le nombre de composantes spectrales indépendantes dans le système selon la formule suivante :

$$D = RC \quad (11)$$

Avec  $D$  : symbolisant la matrice,  $R$  contient les spectres des facteurs,  $C$  la concentration relative des facteurs

Une fois le nombre de composante déterminé, la deuxième étape consiste à réaliser une « Iterative target testing ». Cette dernière permet de déterminer la distribution en concentration de chaque composante indépendante.

La dernière étape du logiciel est de calculer et retracer les spectres réels de chaque composante grâce à la formule suivante

$$R_{\text{real}} = R_{\text{abs}} T^{-1} \quad (12)$$

Avec  $R_{\text{real}}$  = spectre réel des facteurs,  $T$  : combinaison des vecteurs de transformation

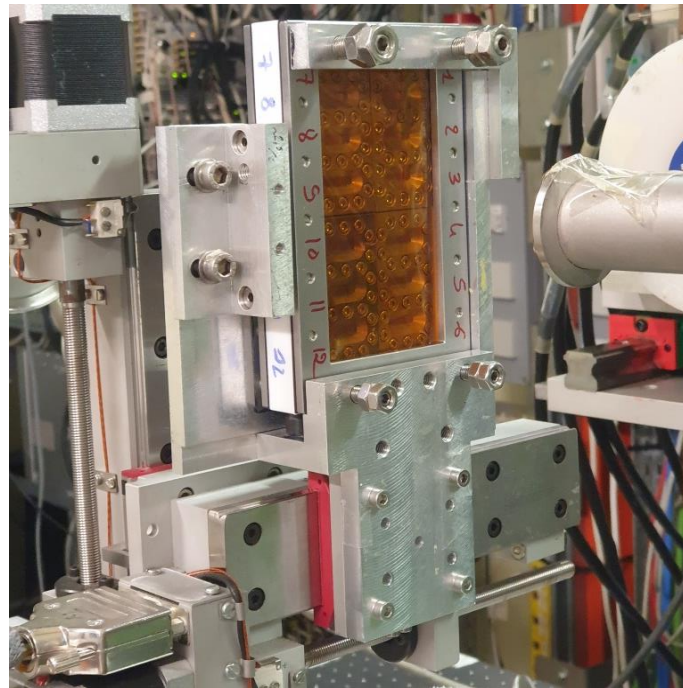
Cette description étant très succincte, le principe est plus détaillé dans la publication de A. Rossberg et.al [108].

#### II.D.5. Cellule EXAFS

La cellule EXAFS est composée de deux parties : la cellule et le porte échantillon. Ces dernières permettent d'avoir un double confinement, ce qui est nécessaire pour le transport d'échantillons radioactifs.

La cellule est constituée d'un bloc de Téflon comprenant 3 alvéoles. Autour de celles-ci se trouvent des gorges permettant d'introduire des joints toriques qui assurent l'étanchéité. De nombreux trous se situent autour afin d'y insérer des vis de maintien. Sur ce bloc se trouvent des orifices qui permettent le remplissage des alvéoles. De chaque côté, une feuille en Kapton d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  est apposée. Pour finir, un cadre métallique y est fixé avec des vis, fermant ainsi la cellule. Le volume de solution pouvant être inséré est de 200  $\mu\text{l}$ . Ensuite, ces alvéoles sont bouchées par des vis. Cet ensemble constitue le premier confinement.

Cette cellule est introduite dans un cadre en téflon pouvant contenir 4 blocs comme décrit précédemment. Une feuille de Kapton est également apposée de chaque côté. Un joint en caoutchouc en forme de cadre y est posé. L'ensemble est maintenu par un cadre métallique constituant ainsi le deuxième confinement (Figure 28).



**Figure 28 : cellule EXAFS située sur la ligne MARS contenant 4 blocs cellules pour un total de 12 échantillons de 200  $\mu\text{l}$  de Np.**

Les solutions étudiées sont les suivantes :

- 2 échantillons de l'espèce initiale
- 2 échantillons de l'espèce irradiée sous rayonnement  $\gamma$
- 2 échantillons de l'espèce irradiée sous rayonnement  $\alpha$  (atmosphère argon)
- 2 échantillons de l'espèce mise sous atmosphère air après irradiation  $\alpha$

### III. Méthodologie analytique

#### III.A. *Solution NaOH pH $\approx 9 \pm 0,1$*

Le milieu d'étude est préparé à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium (1 mol.L<sup>-1</sup>) titrisol, supelco. Celle-ci est diluée dans d'eau préalablement décarbonatée. Pour cela, un volume d'eau de 2 litres est mis à chauffer et à barboter sous argon pendant 2 heures. Le barbotage permet de retirer l'oxygène présent tandis que le chauffage d'évaporer le CO<sub>2</sub>. L'absence de CO<sub>2</sub> est vérifiée par  $\mu$ -GC mais également pour les espèces en solutions par chromatographie ionique. Le tout est transféré dans une boîte à gants sous atmosphère argon afin d'effectuer les différentes dilutions nécessaires pour obtenir le milieu eau/NaOH pH  $\approx 9$  ([NaOH] =  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>).

#### III.B. *Spectrométrie $\gamma$*

La spectrométrie  $\gamma$  permet de quantifier la radioactivité et déterminer les isotopes radioactifs présents dans un échantillon à partir de l'émission d'un photon ( $\gamma$ ). Ce dernier va interagir avec le cristal de germanium (détecteur) en cédant une partie de son énergie aux électrons. Il repose sur trois interactions : l'effet photoélectrique, l'effet Compton ou la création de paires (*chapitre 1, section III.A.2*). Le spectromètre est calibré en énergie avec une source multiéléments de 0 à 2000 keV. Le temps mort est déterminé à 0,68%.

Avant l'analyse, une étape de préparation est nécessaire. Il faut au préalable effectuer une calibration en énergie. Ensuite, un prélèvement de 20  $\mu$ l de l'échantillon à analyser est réalisé. Ce dernier est dilué avec de l'eau ultra pure afin d'obtenir un volume total de 5 ml. Ce dernier est ensuite introduit dans un flacon de géométrie connue. Le temps de comptage est de 20 minutes sur une gamme d'énergie de 10 à 110 keV. La bande utilisée pour le Np est celle situé à 86,50 keV.

#### III.C. *Spectrophotométrie UV-VIS-NIR*

##### III.C.1. *Spéciation du Neptunium*

Les spectres d'absorption du Np sont enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Agilent modèle Cary 6000 pour des longueurs d'onde comprises entre 350 et 1350 nm. Les cuves utilisées sont en quartz. Un trajet optique de 1 mm est utilisé lors de la synthèse du

changement de milieu et un trajet optique de 10 mm est utilisé lors des analyses des échantillons après irradiation.

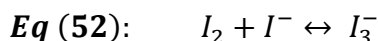
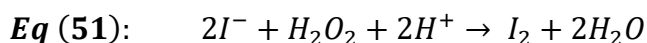


**Figure 29 : spectrophotomètre UV-Vis-NIR cary 6000 utilisé pour les analyses en solution et connecté par fibre optique à la Boîte à Gant.**

L'analyse se fait grâce à des fibres optiques (3 m) reliées à un coupleur, qui est inséré dans le spectrophotomètre, et un support pour cuve situé dans la boîte à gants.

### III.C.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Ghormley

Lors de l'irradiation du milieu et des solutions de Np, du peroxyde d'hydrogène se forme. La quantification de ce dernier est réalisée par la méthode de Ghormley [76], [109]. Cette dernière consiste à faire réagir les ions iodure avec le peroxyde d'hydrogène selon les **Eq (51)** et **Eq (52)**.



Les réactifs utilisés sont une solution A, de 250 ml, composée d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ( $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 2H_2O$ ) à  $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , d'hydroxyde de sodium (NaOH) à  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'iodure de potassium (KI) à  $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution B, de 250 ml, contenant de l'hydrogénophtalate de potassium à  $9,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainsi, l'absorbance mesurée est celle du triiodure à une longueur d'onde d'environ 350 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $25800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Le dosage s'effectue selon le

protocole suivant : 1,5 ml de l'échantillon, 0,75 ml de la solution A et 0,75 ml de la solution B. Ce dernier nécessite d'être réalisé le plus rapidement possible car le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable dans le temps.

### III.D. Chromatographie gaz

Lors de l'irradiation des échantillons, des gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) apparaissent, provenant de la radiolyse. La formation de ces gaz est suivie par une micro-chromatographie en phase gaz 490-GC d'Agilent (Figure 30). Cette dernière est composée de trois voies indépendantes permettant d'étudier plusieurs gaz à la fois. Lors des diverses expériences, seules les chromatogrammes enregistrés sur la première colonne sont utilisés



**Figure 30 :  $\mu$ -chromatographie gaz modèle 490 GC de la société Agilent.**

La première voie possède une colonne capillaire (Tamis 5Å 0,32mm  $\times$  4m) ayant pour gaz vecteur de l'argon (pureté 99,999%) permettant de détecter l'hélium, le néon, le dihydrogène, le dioxygène, l'azote... L'injecteur utilise une boucle d'échantillonnage de 10  $\mu\text{l}$  dont la température est de 100 °C avec un temps d'injection de 100 ms. Quant à la température de la colonne, celle-ci est de 50 °C. La pression initiale est de 100 kPa et sera constante tout au long de la manipulation.

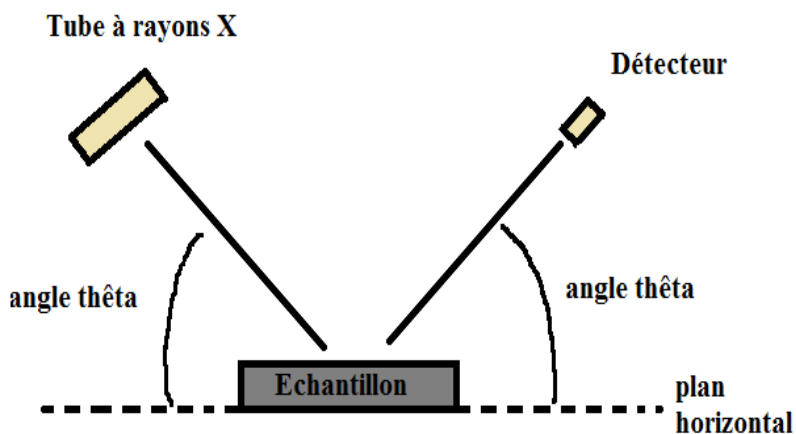
Le détecteur utilisé pour toutes les voies est un TCD dont le principe est fondé sur le changement de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le gaz analysé. Une gamme étalonnage du dihydrogène de 0 à 20000 ppm est réalisée. Cette gamme permet de déterminer la concentration en dihydrogène dans la solution irradiée et ainsi d'en déduire la quantité produite dans notre échantillon. Pour cela, une solution de 20 ml d'eau ultra pure est introduite

dans la cellule. Ensuite, un mélange de gaz argon/hydrogène au pourcentage souhaité est injecté pendant 10 minutes afin de purger le système (phase gazeuse + solution). Une fois cette étape finie, la vanne située sur le connecteur est fermée. La cellule est ensuite connectée sur la micro-GC-490. Avant la toute première analyse, une purge est effectuée avec de l'argon au niveau de la cellule et de la colonne afin de chasser l'air présent. Lors de ce processus, la cellule reste fermée. Une fois celle-ci terminée, l'analyse peut être réalisée. La vanne de la cellule est alors ouverte et le gaz est envoyé dans les différentes colonnes.

### III.E. Caractérisation du solide

#### III.E.1. Diffractométrie de rayons X

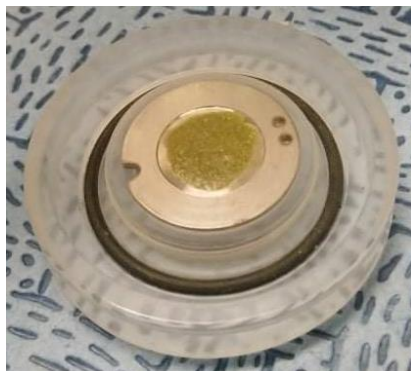
L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance au laboratoire L15 au sein de l'installation Atalante au CEA Marcoule. Ce dernier possède une géométrie de Bragg-Brentano dont la configuration est de type «  $\theta$ - $\theta$  » (Figure 31), ce qui signifie que l'échantillon est positionné horizontalement et reste immobile, tandis que le tube à rayon et le détecteur bougent de manière symétrique selon un angle  $\theta$  par rapport au plan horizontal. Le détecteur est de type linéaire Bruker Linx Eye.



**Figure 31 : schéma du montage  $\theta$ - $\theta$  dans le diffractomètre Bragg-Brentano.**

Avant toute analyse, une étape de préparation et de conditionnement de l'échantillon est nécessaire. Celle-ci est réalisée en boîte - à - gants. Pour cela, une masse de 20,2 mg de poudre de Np à caractériser est prélevée puis mélangée à une poudre d'or (12,5 mg) de haute pureté. L'or est un étalon interne. Ce mélange est ensuite introduit dans une colle ( $\approx$  300 mg) non - diffractante afin de fixer la poudre et d'éviter une contamination radioactive de l'atmosphère. Un volume d'environ 80  $\mu$ l d'acétone est ajouté à ce mélange afin de la fluidifier. Cette préparation est, par la suite, déposée de façon homogène sur un support métallique en

acier inoxydable, puis laissée au repos pendant 24 heures dans la boîte à gants. Ce délai permet également au mélange de sécher (Figure 32).



**Figure 32 : plaque DRX en acier inoxydable contenant le mélange 20,2 mg de poudre de Np, 12,5 mg d'or de haute pureté,  $\approx$  300 mg de colle et 80  $\mu$ l d'acétone.**

Une fois tous les contrôles radiologiques réalisés, un dôme en plastique étanche et permettant de laisser passer les rayons X est rajouté. Ce dernier est équipé d'un couteau métallique, ce qui permet d'écranter le faisceau. Ainsi, l'analyse peut être effectuée. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont acquis sur une gamme  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ . Ils sont ensuite analysés par la méthode Rietveld [110]. Cette dernière utilise des structures cristallographiques déjà connues, puis elle affine les paramètres afin de simuler un diffractogramme. Cet affinement va permettre de déterminer le groupe d'espace ainsi que les paramètres de mailles de l'échantillon étudié.

### III.E.2. *Spectroscopie Raman*

L'analyse par spectroscopie Raman du composé intermédiaire obtenu lors du changement de milieu a été réalisée au sein du laboratoire LN1 situé sur l'installation Atalante du CEA Marcoule. Le spectromètre est un Jobin-Yvon LabRam HR Evolution de la société Horiba couplé à un microscope confocal nucléarisé (Optique Peter) situé en boîte à gants. Ce dernier est relié par des fibres optiques d'une longueur de 10 m. Les agrandissements possibles sont  $\times 10$ ,  $\times 20$  et  $\times 50$ . Le spectromètre est composé d'un laser Nd:YAG d'une longueur d'onde 532 nm et d'une puissance maximale 100 mW. L'atténuation de la puissance du laser peut se faire grâce à des filtres. Celle-ci permet de fournir un faisceau à faible excitation. Dans le cas de cette étude, l'agrandissement utilisé est  $\times 20$ . La puissance de laser est de 1 %. L'analyse a été effectuée sur une gamme spectrale de 100 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 2  $\text{cm}^{-1}$  avec un temps d'acquisition de 1800 secondes.

## IV. Conclusion

Ainsi pour répondre au défi posé dans ce travail de thèse : (i) différents moyens d'irradiation ont été utilisés ( $X$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ) au travers de trois instruments spécifiques (synchrotron, irradiateur, cyclotron) ; (ii) la caractérisation et la quantification des espèces formées durant les expériences de radiolyse ont été suivies soit *in situ* (spectrophotométrie UV-Vis-NIR) soit *a posteriori* (spectroscopie d'absorption de rayons X) (iii) et ceci quelle que soit la forme de l'espèce chimique considérée (gazeuse, liquide, solide). Les résultats obtenus pour les différentes expériences sur la spéciation du Np sous rayonnement à pH alcalin sont détaillés dans les trois chapitres suivants.

## Chapitre 3 : l'espèce initiale de Np (+V)

## I. Introduction

Le Neptunium (Np) possède de nombreux isotopes, celui étudié par de nombreux auteurs [111], [112] et considéré comme le plus fréquent et le plus stable dans les conditions environnementales, est le  $^{237}\text{Np}$ . Sa présence, au sein des déchets nucléaires, pose problème notamment par sa toxicité, mais également par le fait que d'autres actinides mineurs comme l'Américium 241 ( $T_{1/2}$  : 432 ans) peuvent augmenter sa quantité au cours du temps (*Chapitre I, section II.A.2*). Pour cette raison, il a été choisi de l'étudier au cours de notre étude. Pour cela, une source contenant cet isotope, provenant du fournisseur Eckert & Ziegler Analytics (Etats-Unis), est utilisée comme solution mère dont les propriétés sont les suivantes :

**Tableau 7 : données fournies sur le certificat de la source provenant de chez Eckert et Ziegler Analytics**

Période (année)	Activité (Bq)	Impureté $\alpha$ (%)	Impuretés $\gamma$ (%)*	Volume source (ml)
$7,831 \times 10^8$	$1,496 \times 10^6$	0,28	<0,1	10

\*Autres que les produits de décroissances

La solution contient également 10,61 g d'HCl correspondant à une concentration de  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'acide oxalique, représentant une concentration en solution de  $5,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . N'ayant pour seules informations que les données du fournisseur, il a été décidé de caractériser la source par spectrométrie  $\gamma$  afin de remonter à la concentration totale de Np présent, mais également de vérifier son activité. Une analyse de la solution par spectrophotométrie UV-Vis-NIR a également été effectuée afin de déterminer les différents degrés d'oxydation présents permettant ainsi d'optimiser au mieux le protocole de changement de milieu.

## II. Détermination du coefficient d'extinction molaire du Np

(+V)

Le coefficient d'extinction molaire est un paramètre important lors de l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis-NIR, il permet grâce à la loi de BEER-LAMBERT (13) de remonter à la concentration du composé en solution. Ce dernier est dépendant de plusieurs paramètres tels que le pH, la nature du milieu chimique d'étude et la température. Néanmoins,

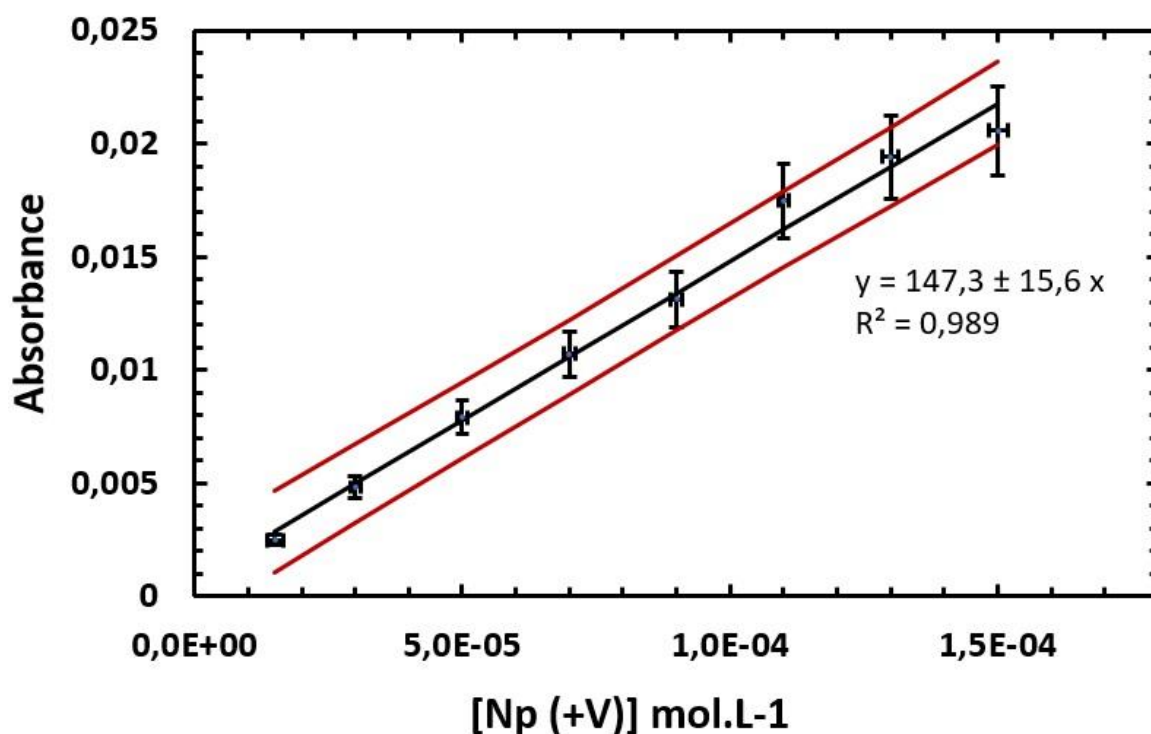
une fois que ces conditions sont bien définies, ce dernier reste constant et propre au composé d'intérêt.

$$\varepsilon = \frac{A}{l \times [C]} \quad (13)$$

*\*Equation de la loi de Beer-Lambert ; avec A correspondant à l'absorbance du composé ; l : le trajet optique en cm ; [C] : la concentration en mol.L<sup>-1</sup> de l'espèce considérée et ε : le coefficient d'extinction molaire en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.*

D'après la littérature [27], [31], [113], les auteurs ont déterminé pour le Np (+V) une bande à une longueur d'onde de 981 nm en milieu acide avec une valeur de coefficient d'extinction molaire variant entre 300 et 400 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. En milieu basique (en présence et absence de carbonate), d'autres coefficients d'extinction molaire ont été déterminés, notamment pour les espèces suivantes NpO<sub>2</sub>(OH).xH<sub>2</sub>O [114] et NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> [54] à 60-70 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et 250-300 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivement. Cependant, ces valeurs correspondent à des bandes d'absorption se situant aux alentours de 1010-1015 nm pour le NpO<sub>2</sub>(OH).xH<sub>2</sub>O et 991 nm pour le NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>. De ce fait, beaucoup de travaux ont repris pour la longueur d'onde à 981 nm le même coefficient d'extinction molaire que celui déterminé en milieu acide, en considérant ainsi que l'espèce obtenue à cette longueur d'onde est sous la forme cationique de Np (+V) : NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>.xH<sub>2</sub>O.

Il a donc été décidé de déterminer dans les conditions d'étude le coefficient d'extinction molaire du Np (+V) à la longueur d'onde de 981 nm en milieu NaOH pH 9,0 ± 0,1. Pour cela, une solution de Np à 1,5 ± 0,1 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> est obtenue à partir d'un hydroxyde de NpO<sub>2</sub>OH en le dissolvant dans le milieu eau/NaOH pH 9,0 ± 0,1. Ensuite, différentes concentrations (1,5 ± 0,1 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 1,5 ± 0,1 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) en Np (+V) sont préparées par dilution afin d'obtenir une gamme d'étalonnage permettant ainsi de déterminer le coefficient du Np propre au milieu (Figure 33).



**Figure 33 : gamme d'étalonnage du Np (+V) en milieu eau/NaOH ([NaOH]=  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) pH  $9,0 \pm 0,1$  avec un trajet optique de 1cm.**

Le coefficient d'extinction molaire ainsi obtenu est de  $147,3 \pm 15,6$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, ce qui est environ 2,5 fois moins que celui obtenu en milieu acide ( $300-400$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, [27], [31], [113]) mais proche de ceux obtenu en milieu basique pour des longueurs d'onde plus élevées et en présence de carbonate ( $60-70$  ou  $250$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, [54], [114]).

### III. Np (+V) en milieu eau/NaOH (pH $9,0 \pm 0,1$ )

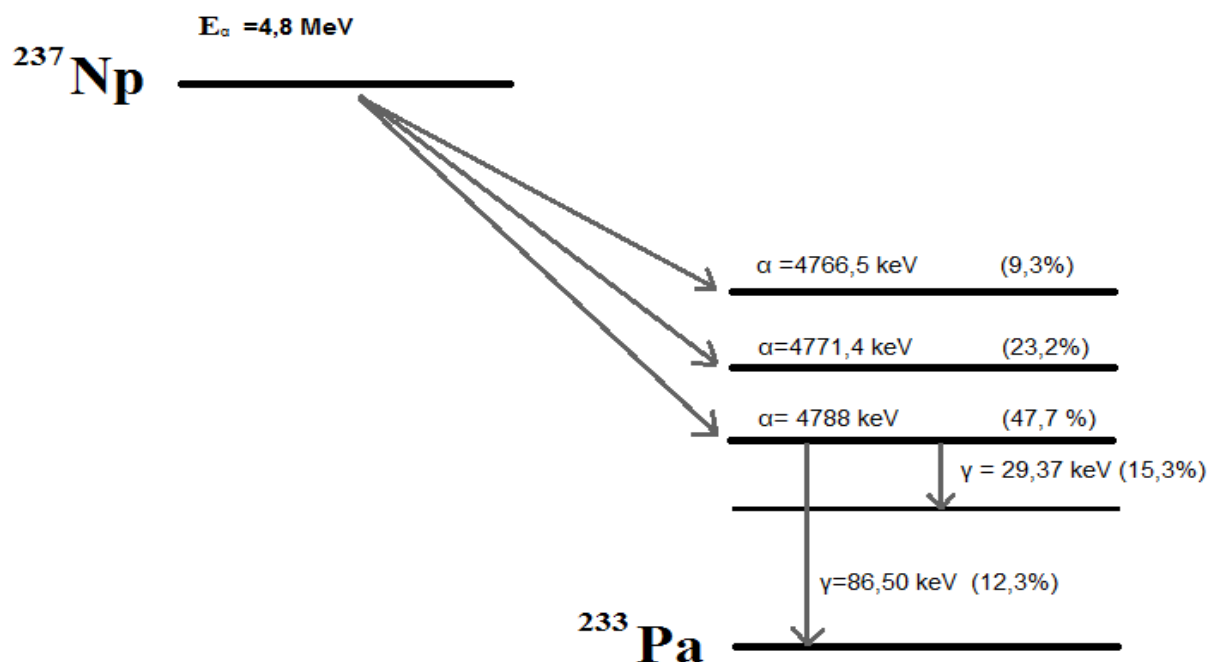
Comme énoncé en introduction, la source de Np utilisée est en milieu acide ([HCl] =  $4$  mol.L<sup>-1</sup>). De ce fait, il a fallu déterminer un protocole permettant de changer de milieu afin d'obtenir une solution de Np (+V) à un pH =  $9,0 \pm 0,1$ . Pour cela, la caractérisation de la source par spectrophotométrie UV-Vis-NIR a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs degrés d'oxydation de Np : Np (+IV), Np (+V) et Np (+VI). Cette mixité de degrés d'oxydation a conduit à l'ajout d'une étape supplémentaire dans le protocole afin de réduire le Np (+VI) en Np (+V) et d'oxyder le Np (+IV) en Np (+V), permettant ainsi d'obtenir un seul degré d'oxydation en solution : le Np (+V). Ce dernier étant obtenu, il est ensuite précipité par de l'hydroxyde d'ammonium ([NH<sub>4</sub>OH] =  $1$  mol.L<sup>-1</sup>), formant ainsi une espèce intermédiaire qui a été caractérisée par Spectroscopie Raman et Diffraction des Rayons X au CEA Marcoule. Cet oxyde est ensuite dissous dans le milieu eau/NaOH ([NaOH] =  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à

pH =  $9,0 \pm 0,1$  (*Chapitre 2, section III.A*). La caractérisation de la solution obtenue par spectrophotométrie UV-Vis-NIR et par Spectroscopie d’Absorption X (XANES) sur la ligne MARS au synchrotron SOLEIL ont permis de déterminer son degré d’oxydation, permettant ainsi de valider la méthode de changement de milieu. La caractérisation par EXAFS est aussi réalisée afin d’obtenir des informations sur son environnement chimique. Une étude de stabilité de l’espèce vient compléter ce protocole afin d’être certain que les espèces obtenues après irradiation proviennent bien de la radiolyse et non d’une évolution chimique du composé dans le milieu. Ces résultats sont présentés et détaillés ci-dessous.

### III.A. Caractérisation de la source

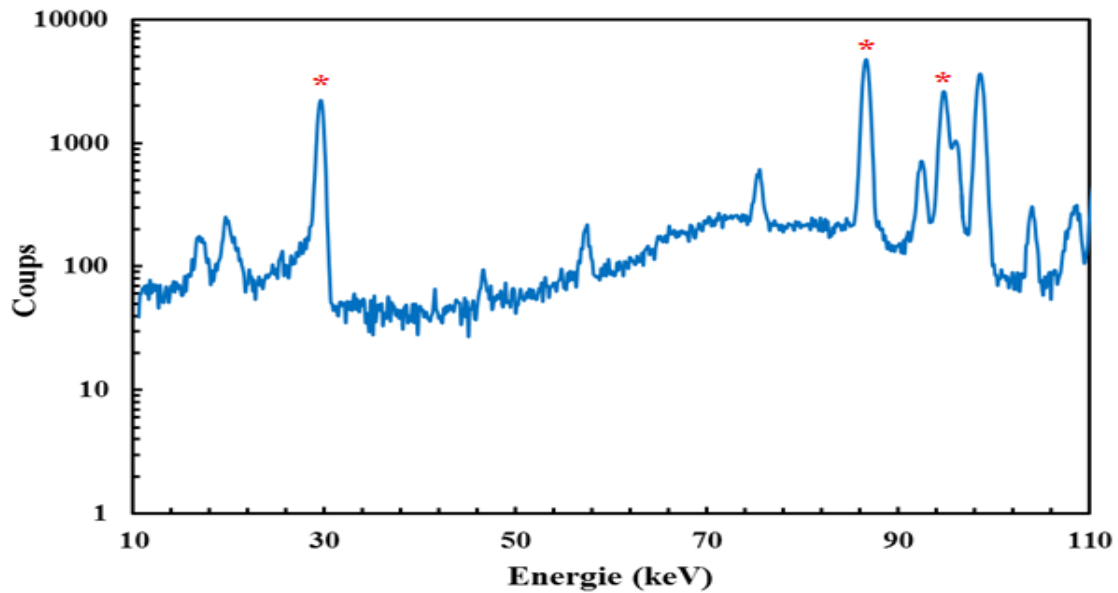
#### III.A.1. Analyse par spectrométrie $\gamma$

Le  $^{237}\text{Np}$  donne par désintégration  $\alpha$  ( $E_\alpha = 4,8 \text{ MeV}$ ) du protactinium 233 dans un état excité. Le  $^{233}\text{Pa}$  revient dans son état fondamental en émettant des rayons  $\gamma$  de différentes énergies : 29,37 keV, 86,50 keV et 94,66 keV, dont les intensités d’émission sont de 15,3 %; 12,3 % et 0,6 % respectivement [115] (Figure 34).



**Figure 34 : schéma de décroissance radioactive du  $^{237}\text{Np}$  en  $^{233}\text{Pa}$ .**

C’est l’émission des rayons  $\gamma$  qui est mesurée par spectroscopie  $\gamma$  et dont le spectre est représenté sur la Figure 35.



**Figure 35 : spectre  $\gamma$  de la prise d'essai de 20  $\mu\text{l}$  de la source de Np en milieu 4 mol.L<sup>-1</sup> HCl ajustée à un volume 5 ml avec de l'eau ( $\text{pH}_{\text{final}} = 1,8 \pm 0,1$ ) et un temps d'analyse de 20 minutes.**

Chaque émission de photons donne une valeur de coups par seconde permettant ainsi de remonter à l'activité totale émise par la source de Np selon la formule (14). La détermination de cette valeur a été effectuée avec la raie d'émission de 86,50 keV, car celle-ci est isolée et bien définie.

$$A_0 = \frac{CPS}{\xi \times I} \quad (14)$$

Avec :  $A_0$  : activité dans l'échantillon analysé ; CPS : le nombre de coups par seconde divisé par le temps ;  $\xi$  : l'efficacité globale du détecteur et  $I$  : l'intensité d'émission du pic à 86.50 keV.

À noter que l'efficacité globale du détecteur (15) peut être décrite à partir de l'efficacité absolue ( $\xi_0$ ) qui dépend d'un certain nombre de paramètres définis par les conditions d'analyse (la géométrie de la source, l'énergie des photons...), d'un coefficient d'auto-atténuation ( $\eta$ ), d'un rapport d'embranchement ( $r$ ) et d'un coefficient d'effet de cascade ( $\chi$ ) [116].

$$\xi = \chi \times \eta \times r \times \xi_0 \quad (15)$$

L'activité obtenue pour une prise d'essai de 20  $\mu\text{l}$  est de 3496 Bq. Afin de connaître l'activité totale présente dans les 10 ml de la source envoyée par le fournisseur, la formule (16) est employée :

$$A_t = \frac{A_0}{V_{\text{analyse}}} \times V_{\text{t source}} \quad (16)$$

En résumé, l'activité déterminée expérimentalement par spectroscopie  $\gamma$  est de  $1,75 \pm 0,01$  MBq pour 10 ml. Celle-ci est légèrement plus élevée que celle indiquée sur le certificat du fournisseur ( $A = 1,50 \pm 0,05$  MBq). Connaissant l'activité de cette dernière, il est maintenant possible de déterminer la concentration en Np dans la source pour cela, la relation (17) est utilisée :

$$A = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \times n \times Na \quad (17)$$

Avec  $A$  : l'activité en Bq,  $T_{1/2}$  : période en seconde ;  $n$  : nombre de mol ;  $Na$  : constante d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

La concentration ainsi obtenue pour une activité de  $1,75 \pm 0,01$  MBq pour 10 ml de solution est de  $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de Np.

### III.A.2. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis proche infrarouge

Connaissant la concentration totale du Np présent en solution, une analyse par spectrophotométrie UV-Vis-NIR a été effectuée afin de déterminer sous quel degré d'oxydation ce dernier est présent en solution (Figure 36).

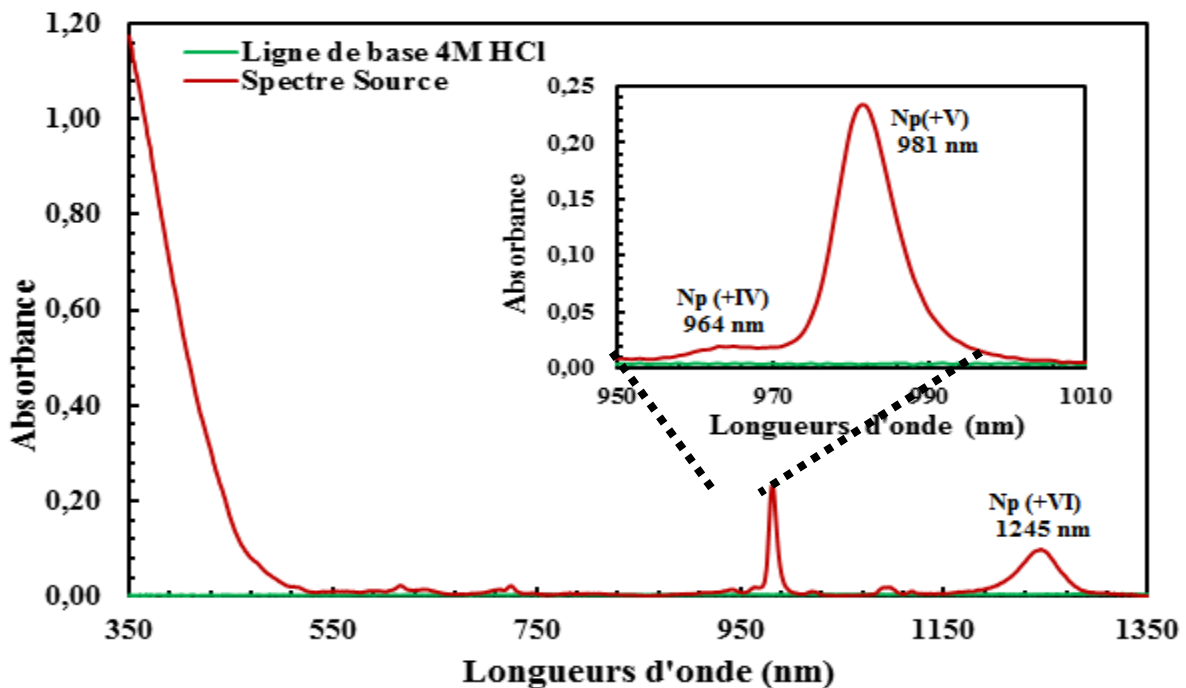
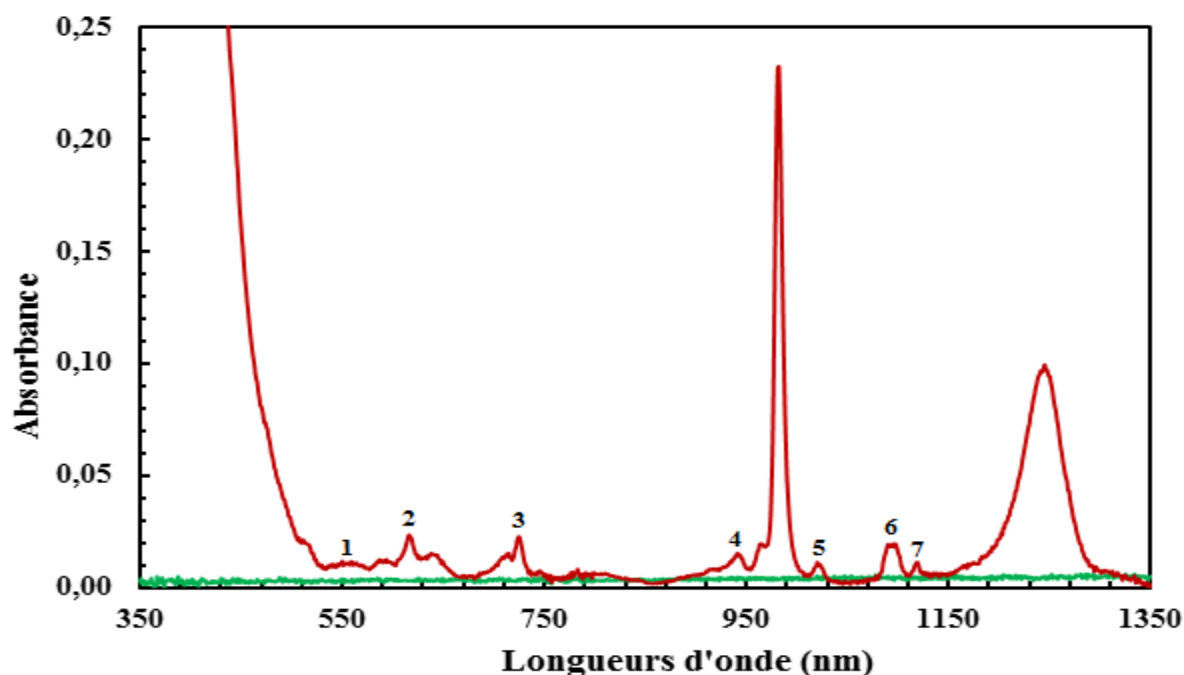


Figure 36 : spectre UV-Vis-NIR de la source en milieu  $4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$  avec une concentration en Np de  $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Analyse effectuée avec un trajet optique de 1 cm sur une gamme de longueur d'onde de 350-1350 nm.

La Figure 36 montre trois bandes principales distinctes à 964, 981 et 1245 nm correspondant au Np (+IV), Np (+V) et Np (+VI) respectivement. Ces espèces présentes sous forme ionique ont pour coefficient d'extinction molaire en milieu acide :  $160 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Np (+IV)),  $395 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Np (+V)) et  $45 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Np (+VI)) [32]. C'est à partir de ces coefficients que la concentration de chaque degré d'oxydation est déterminé. Quant à l'augmentation du profil spectral de la solution sur la gamme 350 à 550 nm, cela correspond au milieu HCl concentré.



**Figure 37 : spectre UV-Vis-NIR de la source en milieu  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl avec une concentration en Np de  $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .**

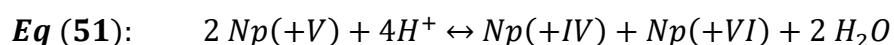
Les autres bandes visibles sur le spectre appartiennent aux empreintes spectrales des différents degrés d'oxydation de Np et peuvent être plus ou moins visibles en fonction de la concentration de chacun (Figure 37). Ainsi, les bandes situées à 616 (2), 1020 (5), 1095 (6) et 1120 nm (7) appartiennent au Np (+V), tandis que celles situées à 550 nm (1) et 725 nm (3) proviennent respectivement du Np (+VI) et du Np (+IV). Quant à la bande située à 941 nm, elle englobe les trois degrés d'oxydation selon la littérature[27], [117]–[119].

Ainsi les spectres présentés sur la Figure 36 et sur la Figure 37 mettent en évidence la présence de trois états d'oxydation différents dont les proportions de chacun sont déterminées par la loi de BEER-LAMBERT (13) et les valeurs regroupées dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : valeurs d'absorbance pour chaque état d'oxydation (+IV ; +V ; +VI) du Np associé à leur coefficient d'extinction molaire en milieu acide [32], de la concentration obtenue et de la proportion de chacun en pourcentage dans la source initiale. (T.O : 0,1 cm)**

	<b>Np total</b>	<b>Np (+IV)</b>	<b>Np (+V)</b>	<b>Np(VI)</b>
<b>Absorbance</b>	/	0,011	0,226	0,099
<b>Coefficient d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)</b>	/	160	395	45
<b>Concentration (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,8 \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$6,4 \pm 0,7 \times 10^{-4}$	$5,7 \pm 0,3 \times 10^{-3}$	$2,2 \pm 0,2 \times 10^{-2}$
<b>Pourcentage état oxydation</b>	100%	3 ± 1 %	20 ± 1%	77 ± 8%

La présence de ces divers degrés d'oxydation peut s'expliquer par l'origine de la source, mais aussi de la dismutation du Np (+V) selon la réaction **Eq (51)** [120]–[122].



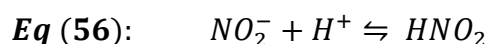
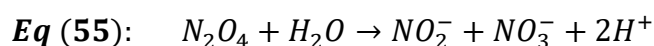
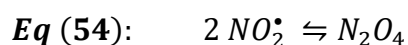
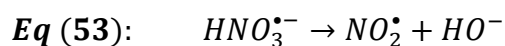
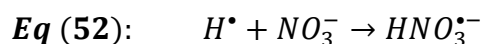
Cette dernière favorise ainsi l'apparition des états d'oxydation +IV et +VI au détriment de la valence +V. La mixité de degré d'oxydation peut provenir également de la fabrication de la source et expliquerait la présence importante de Np (+VI). En effet, comme décrit précédemment (*chapitre 1, section II.A.1*), au cours du procédé PUREX, le Np va subir de nombreux changements d'état d'oxydation. Lors du processus de dissolution du combustible dans l'acide nitrique, celui-ci va se retrouver sous la forme Np (+V)/Np (+VI). Au moment de la dés extraction du Pu, il va se réduire en Np (+IV). Au cours de l'étape suivante, lorsque l'Uranium est concentré, il va s'oxyder en Np (+V)/Np (+VI). L'ajout de nitrate d'hydrazinium va permettre de réduire le Np (+VI) en Np (+V) et ainsi permettre une meilleure séparation de l'uranium par le TBP par rapport au neptunium. Une fois extrait, ce dernier se retrouve sous deux états d'oxydation Np (+V) et Np (+VI) [123].

De ce fait et afin de contrôler au mieux l'impact de la radiolyse sur l'un des degrés d'oxydation et plus particulièrement le degré +V, il a fallu mettre en place un protocole d'oxydo-réduction permettant ainsi d'oxyder le degré +IV et de réduire le degré +VI.

### III.B. Réduction du Np (+VI) et oxydation du Np (+IV) en Np (+V)

L'obtention d'une solution composée uniquement de Np (+V) peut se faire par voie électrochimique, en appliquant le potentiel redox associé au degré d'oxydation, ou par voie chimique, en ajoutant un réactif qui est inerte vis-à-vis du degré d'oxydation souhaité, mais qui permet de réduire ou d'oxyder les autres degrés d'oxydation présents (ici, dans notre cas, il s'agit de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub>). C'est la seconde voie qui a été choisie.

Cette dernière se base sur les travaux de M. PRECEK et al. [124] où ils expliquent que, lors du retraitement du combustible, le Np est présent sous deux états d'oxydation qui sont le Np (+V) et Np (+VI). Cette mixité de degrés d'oxydation est due en partie au milieu utilisé dans ce procédé (retraitement par PUREX : **P**lутonium, **U**ranium, **R**efining by **E**xtraction) qui est l'acide nitrique (concentration supérieure à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>). En effet, ce dernier, soumis aux rayonnements des radioéléments présents dans le combustible, entraîne des réactions d'excitation ou/et d'ionisation conduisant à la formation d'acide nitreux (*Eq (52) à Eq (56)*).



L'oxydation du Np (+V) ou la réduction du Np (+VI) par l'acide nitreux dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en acide nitrique ou celle de l'acide nitreux et également de la température. Par exemple, dans leur étude, C.GREGSON et al. [125] montrent que le Np (+V) diminue de 1 à 0,886 (Abs. Rel.) en milieu acide nitrique (3 mol.L<sup>-1</sup>) à 22 °C, 34 min après l'ajout de l'acide nitreux (1 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>), soit une diminution de 10% par rapport à la quantité initiale (Figure 38). Ils ont également observé que le Np(+V) devenait moins sensible à l'oxydation par l'acide nitreux à mesure qu'ils augmentaient la concentration du NaNO<sub>2</sub>. En revanche, si la concentration en acide nitrique est augmentée le Np(+V) s'oxyde plus facilement.

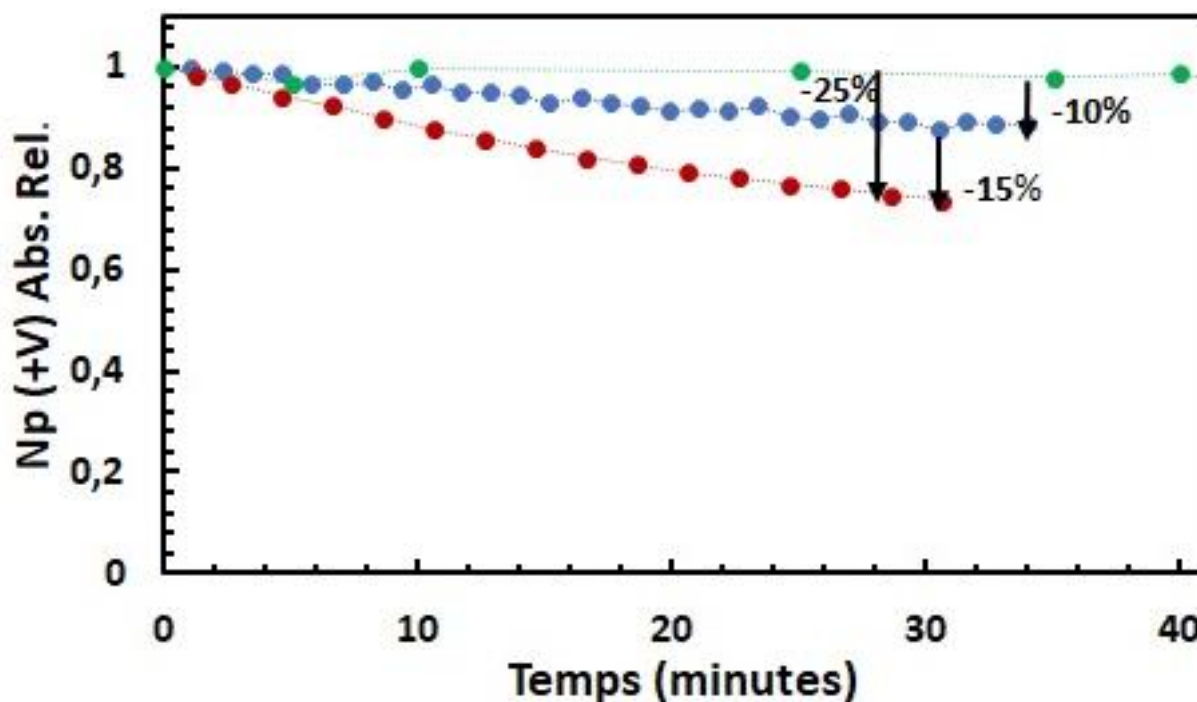
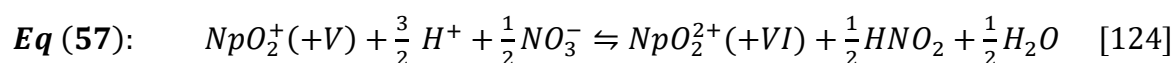


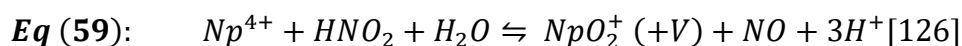
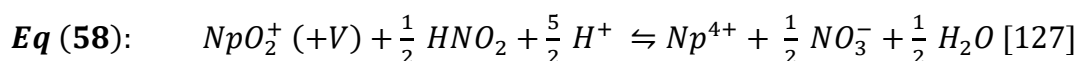
Figure 38 : étude l'oxydation du Np (+V) en fonction du temps en présence de  $\text{NaNO}_2$  à différentes concentrations en milieu acide nitrique  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  et étude de la variations de l'impact de la concentration de l'acide nitrique du milieu sur l'oxydation du Np (+V) en présence de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_2$ . [bleu] solution Np (+V) en milieu  $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec  $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . [rouge] solution Np (+V) en milieu  $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec  $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . [vert] solution Np (+V) en milieu  $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec  $[\text{NaNO}_2] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Données issus des études de C.GREGSON et al.[125].

Ils se sont aussi intéressés au Np (+VI) en présence et en l'absence d'acide nitreux. Sans ce dernier, le Np (+VI) reste stable tandis que, dès l'ajout de l'acide nitreux, le Np (+VI) va rapidement se réduire en Np (+V). En effet, ils ont observé que 50 % de Np (+VI) est réduit en Np (+V) au bout de 20 minutes après l'ajout du  $\text{NaNO}_2$  à une concentration de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

En conclusion, plus la concentration en acide nitreux sera élevée, plus la réaction favorisée sera la réduction du Np (+VI) en Np (+V) (*Eq (57)*), à condition que la concentration en Np (+VI) soit initialement majoritaire dans l'échantillon.

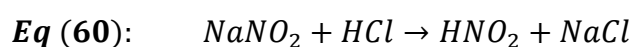


Quant au Np (+IV), il réagit très lentement avec l'acide nitreux (*Eq (59)*). Ainsi d'après les études de J. MOULIN [126], la réaction favorisée est l'*Eq (58)*.



Compte tenu de ces informations, la concentration en acide nitreux choisie est de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'étude a été adaptée au milieu acide chlorhydrique 4 mol.L<sup>-1</sup> afin d'éviter la formation d'eau régale. Cette solution très oxydante est capable de dissoudre de nombreux métaux ce qui impliquerait un changement de chimie de la solution mère.

Ainsi, l'acide nitreux est préparé à partir du nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>) en milieu HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> selon la réaction **Eq (60)**:



La concentration finale souhaitée en acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) est d'environ 0,127 mol.L<sup>-1</sup>. À noter que pour chaque nouvelle expérience de changement de milieu, une nouvelle solution est réalisée le jour même car cette espèce n'est pas stable dans le temps. Ce constat a notamment été démontré dans les travaux de thèse d'T. DALGER sur « *le rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes d'uranium (IV)* », où il y effectue une étude de stabilité du HNO<sub>2</sub> à partir du nitrite de sodium ([NaNO<sub>2</sub>] = 1 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) en milieu 0,1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide nitrique [128]. Il prouve que jusqu'à 2 heures après la préparation, la concentration en acide nitreux reste stable. Cependant au-delà, la quantité diminue exponentiellement, ainsi au bout de 80 heures, l'acide nitreux s'est complètement décomposé en NO<sub>x</sub> (NO<sub>(g)</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>...).

Dans le protocole de synthèse, la prise d'essai initiale a été définie à 600 µl pour des raisons de radioprotection lors de l'irradiation des solutions finales (A ≤ 100 kBq), après changement de milieu. Ainsi, les différentes étapes du processus de changement de milieu ont été adaptées à ce volume initial. La Figure 39 montre l'oxydation du Np (+IV) et la réduction du Np (+VI) de cette prise d'essai en fonction de la quantité d'acide nitreux ajouté au milieu.

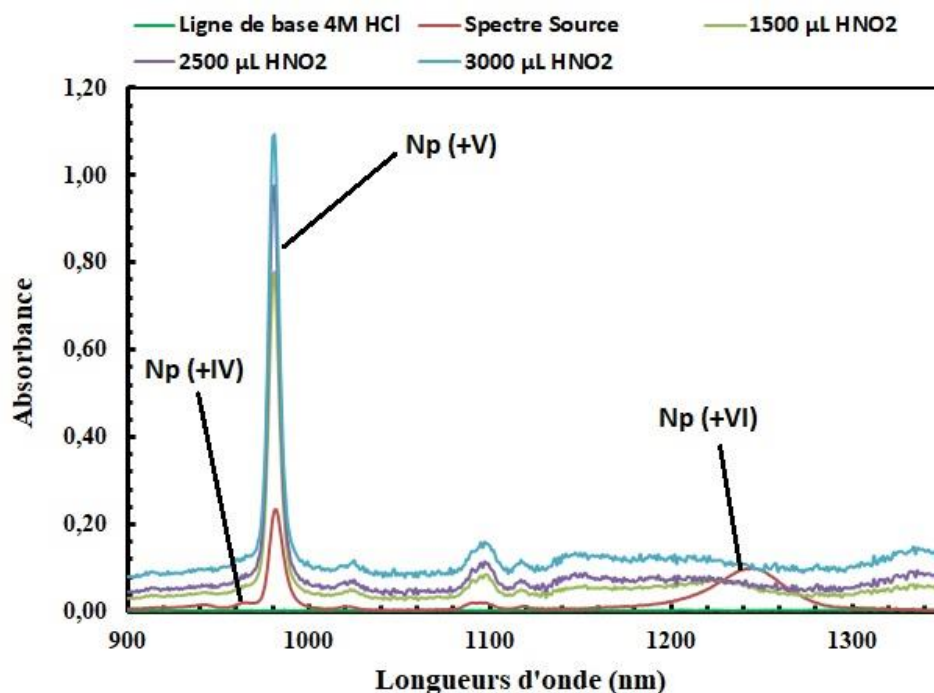


Figure 39 : spectres représentant l'évolution des bandes de Np (+IV) [ $\lambda = 964$  nm], Np (+V) [ $\lambda = 981$  nm] et Np (+VI) [ $\lambda = 1245$  nm] en fonction du volume d'acide nitreux ( $[\text{HNO}_2] = 0,127 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ajouté. (volume initial :  $600 \mu\text{L}$ , % Np (+V)<sub>initial</sub> =  $20 \pm 1$  %, % Np (+VI)<sub>initial</sub> =  $77 \pm 8$  %, % Np (+IV) =  $3 \pm 1$  %).

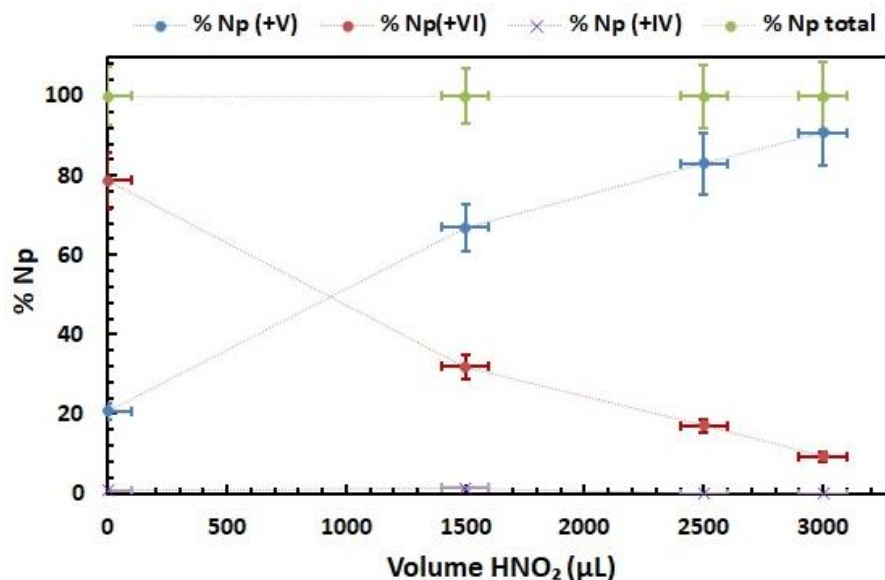
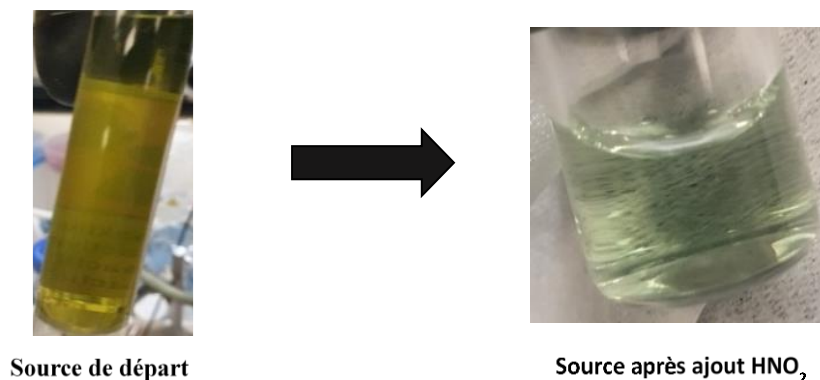


Figure 40 : évolution de la quantité en pourcentage des différents degrés d'oxydation (+V), (+VI) et (+IV) en fonction du volume d'acide nitreux  $0,127 \text{ mol.L}^{-1}$  ajouté.

Sur le graphique de la Figure 39, lors de l'ajout de  $1500 \mu\text{l}$  d'acide nitreux, la bande située à  $981 \text{ nm}$  augmente permettant ainsi de passer d'une concentration en Np (+V) de

$5,7 \pm 0,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en solution à  $1,8 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  correspondant ainsi à  $66,9 \pm 6,0 \%$  (Figure 40) de la quantité totale de Np présent ( $[\text{Np}]_{\text{totale}} = 2,8 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Quant aux bandes à 964 nm et 1245 nm, ces dernières ont pratiquement disparu ne laissant ainsi en solution que  $1,3 \pm 0,1 \%$  de Np (+IV), c'est-à-dire  $3,7 \pm 0,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $31,8 \pm 3,2 \%$  de Np (+VI) correspondant à  $8,8 \pm 0,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 41 : évolution de la couleur de la source initiale contenant  $20 \pm 1 \%$  de Np (+V),  $3 \pm 1\%$  de Np (+IV) et  $77 \pm 8 \%$  de Np (+VI) [gauche] en fonction de l'ajout d'acide nitreux conduisant à une solution  $91 \pm 8 \%$  Np (+V) et  $9 \pm 1 \%$  Np (+VI) [droite].**

Au final, le Np (+V) représente  $91 \pm 8 \%$  ( $[\text{Np (+V)}] = 2,5 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) du Np en solution après l'ajout de 3000  $\mu\text{l}$  d'acide nitreux, ce qui a provoqué un changement de couleur de la solution qui est passée d'une couleur jaune foncé à une couleur vert clair. Or, à ce stade, le rendement de réaction est suffisant et ne nécessite pas d'ajout supplémentaire d'acide nitreux. Dans le cas où ce dernier serait ajouté en excès par rapport au Np (+IV) et Np (+VI) en solution, la réaction oxydation du Np (+V) se produirait ce qui n'est pas souhaitable.

### *III.C. Un oxyde de Np (+V) comme espèce intermédiaire*

L'étape précédente a permis d'obtenir une solution contenant essentiellement du Np (+V) en milieu HCl. Pour changer de milieu, un passage par une étape de précipitation est nécessaire. Cette dernière est réalisée avec de l'ammoniaque ( $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), ce qui permet de former ainsi un composé intermédiaire sous forme d'oxyde de Np. Cette précipitation est suivie par spectrophotométrie UV-Vis-NIR à chaque ajout d'ammoniaque (Figure 42).

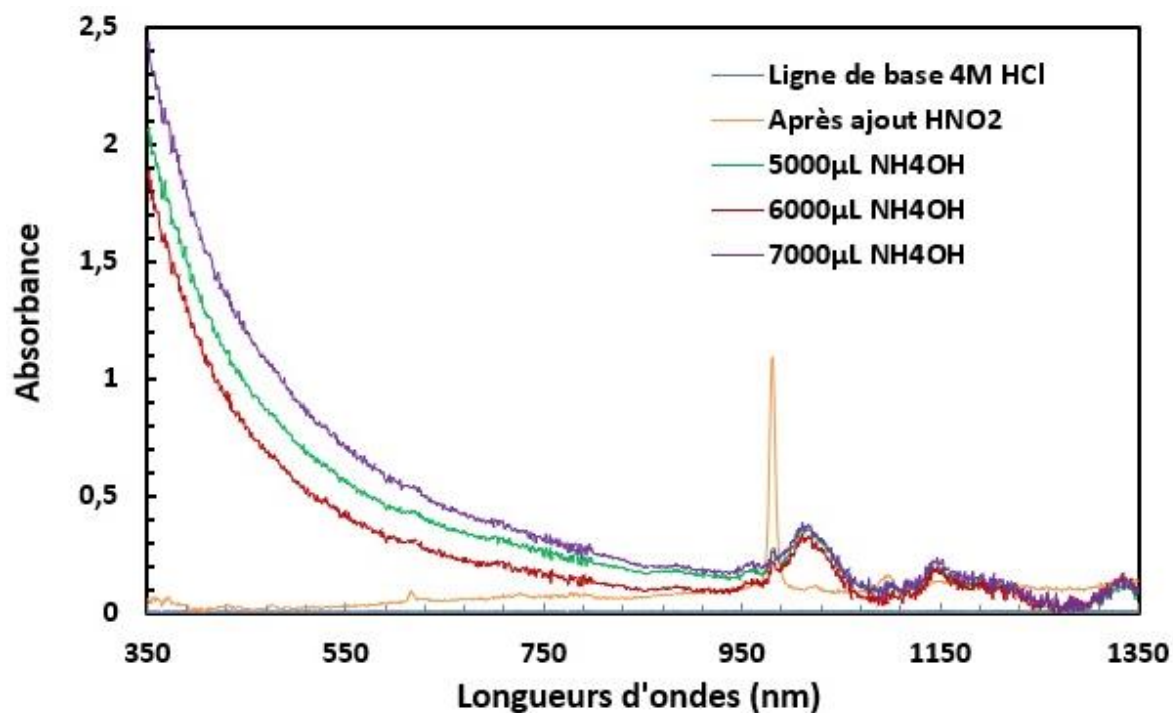


Figure 42 : évolution de la précipitation du Np en fonction du volume d'ammoniaque à  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

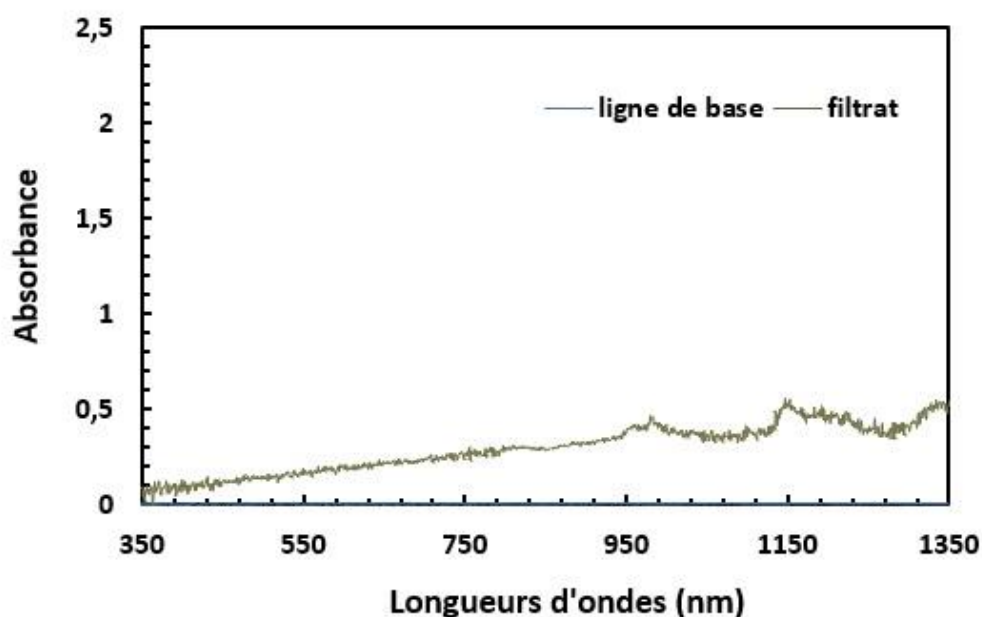


Figure 43 : spectre de la solution (filtrat) après passage sur Büchner.

Le spectre [orange], représentant la solution avant précipitation par l'ammoniaque, contient  $2,5 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de Np (+V) soit  $91 \pm 8 \%$  du Np total. L'ajout de  $5000 \mu\text{l}$  d'ammoniaque permet de diminuer considérablement la bande caractéristique du Np (+V) ( $\text{D.O.}_{\text{initial}} = 0,993 \pm 0,094$  à  $\text{D.O.}_{5000\mu\text{l}} = 0,085 \pm 0,008$ ) pour atteindre une concentration de

$2,2 \pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en solution. Le second point à noter, c'est qu'une nouvelle bande apparaît à 1012 nm, mettant ainsi en évidence la formation d'un oxyde de Np. Au bout de 7000  $\mu\text{l}$  d'ammoniaque ajoutés [**spectre violet**],  $97 \pm 10 \%$  du Np (+V) en solution est précipité, c'est-à-dire que seulement  $8,9 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de Np (+V) reste en solution. La solution est ensuite filtrée sur Büchner afin de récupérer le solide. Cette opération est effectuée en même temps sous flux d'argon, permettant ainsi de le sécher. Quant au filtrat, il est analysé par spectrophotométrie UV-Vis-NIR [**spectre marron**] (Figure 43). La bande à 1012 nm a disparu et donc confirme que cette dernière appartenait à l'oxyde formé.

Cependant, les conditions expérimentales définies au départ (prise d'essai de 600  $\mu\text{l}$ ) ne permettent pas d'obtenir une quantité d'oxyde suffisante ( $\approx 4 \text{ mg}$ ) pour la caractérisation de ce dernier par diffractométrie des rayons X. De ce fait, une expérience complémentaire a été entreprise au CEA Marcoule avec une plus forte concentration en Np ( $[\text{Np (+V)}] = 2,1 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu  $4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$ ) permettant une augmentation de la quantité de solide synthétisé ( $\approx 50 \text{ mg}$ ) pour faciliter ainsi la caractérisation de ce dernier. L'étape de précipitation par l'ammoniaque reste inchangée. La filtration du composé obtenu se fait par ultracentrifugation avec une vitesse de rotation de  $3500 \text{ tr.min}^{-1}$  dans des cônes Eppendorf de 2 ml à bout rond. Le solide est ensuite récupéré puis séché sous flux d'argon. Ce dernier est ensuite caractérisé par Diffraction des Rayons X sur poudre et par spectroscopie Raman.

### III.C.1. *Caractérisation par diffractométrie à rayons X*

L'espèce intermédiaire obtenue par précipitation suite à l'ajout d'une solution ammoniacale a été caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 44) afin de mettre en évidence la présence éventuelle de phases secondaires cristallines liées à la méthode de préparation de l'échantillon. Cette analyse a permis de mettre en évidence la présence d'une phase identifiée comme un carbonate de Np (V) et d'ammonium  $(\text{NH}_4)\text{NpO}_2(\text{CO}_3)$ , à partir d'un diffractogramme de référence reporté pour le carbonate analogue en plutonium  $(\text{NH}_4)\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$ . Cependant, avant d'obtenir ce composé, l'espèce obtenue est le  $\text{NpO}_2\text{OH}_{(s)}$ . La formation de ce dernier ne peut pas être identifiée par cette méthode, car d'après la littérature, il serait amorphe [129].

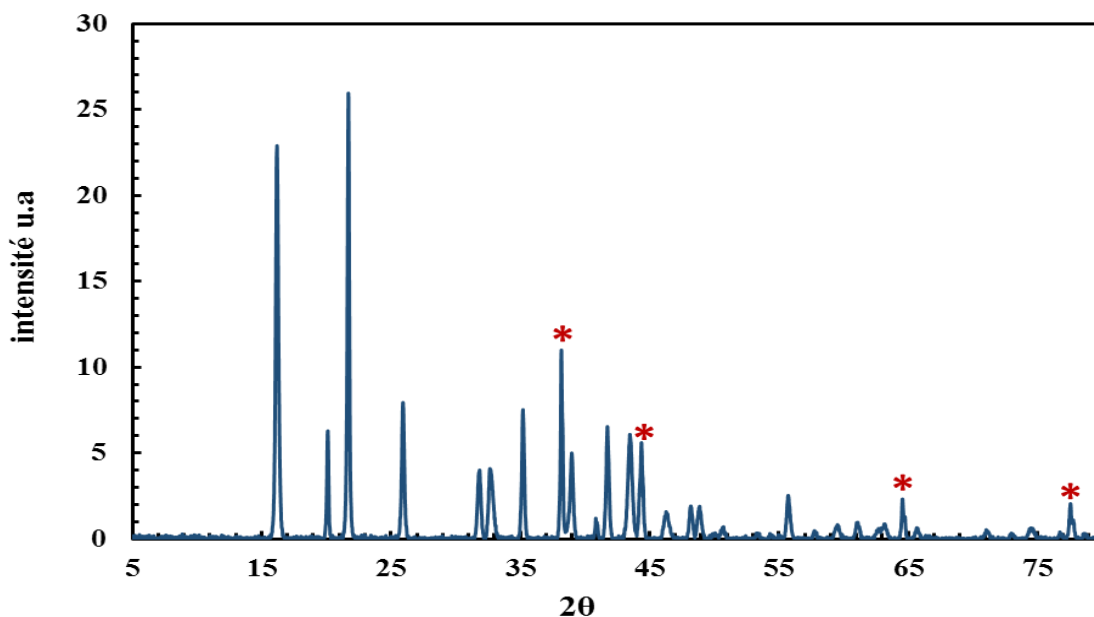


Figure 44 : diffractogramme RX de l'espèce intermédiaire synthétisée lors du changement de milieu par ajout d'ammoniaque 1 mol.L<sup>-1</sup>. \* : correspond au pic de l'étalon interne (Au).

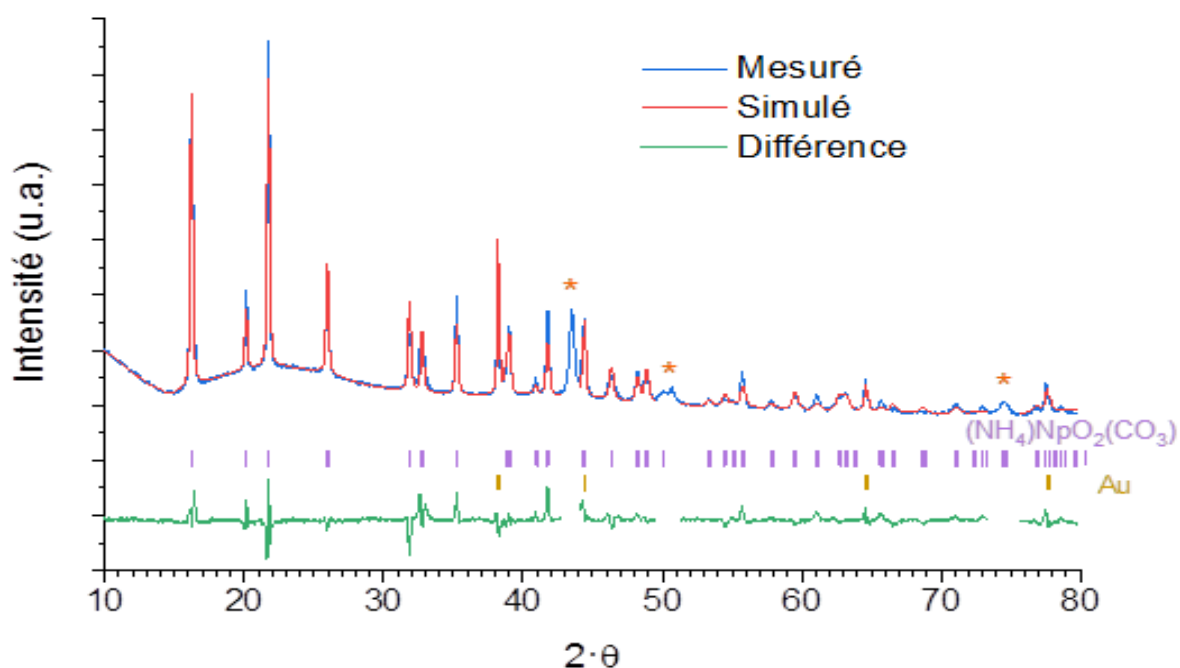
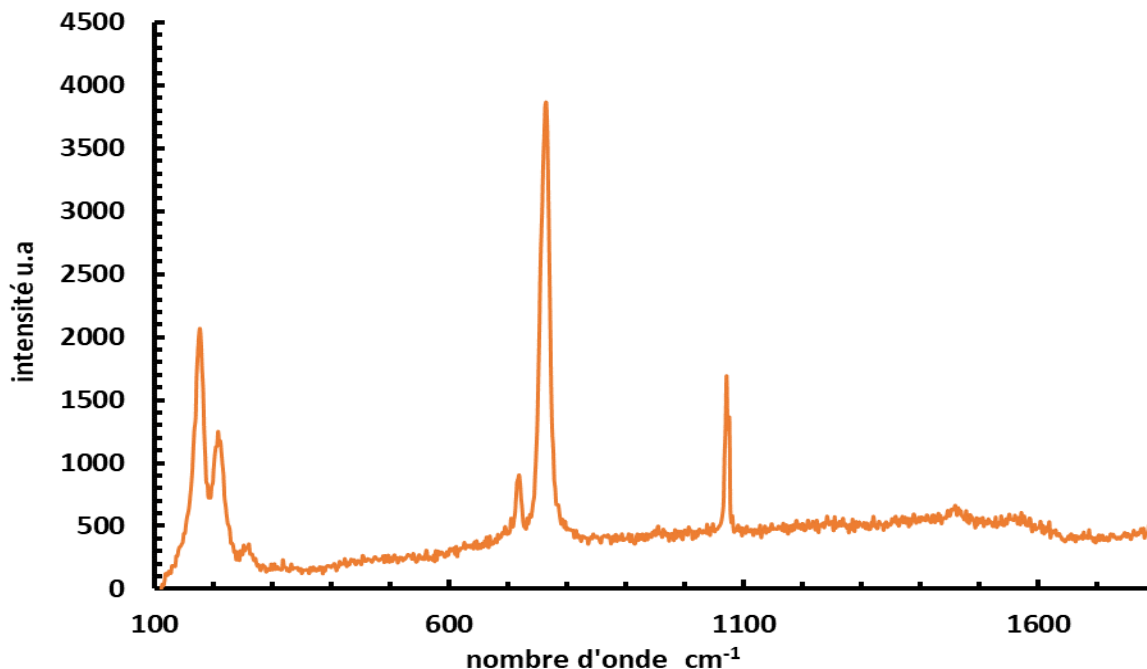


Figure 45 : bilan de l'affinement de Rietveld du diffractogramme RX de l'espèce synthétisée par ajout de la solution d'ammoniaque 1 mol.L<sup>-1</sup> (mesure expérimentale en bleu, diffractogramme simulé en rouge et résidu en vert). Les pics de diffraction caractéristiques du  $(\text{NH}_4)\text{NpO}_2(\text{CO}_3)$  sont identifiés en violet, celles de l'or, ajouté comme étalon interne, sont indiquées en jaune. Les pics de diffraction marqués d'un astérisque correspondent au support métallique utilisé pour la préparation de la plaque DRX.

Le  $(\text{NH}_4)\text{NpO}_2(\text{CO}_3)$  est un composé de structure hexagonale, groupe d'espace P63/mmc. L'identification de phase a permis la réalisation d'un affinement des paramètres de maille par la méthode de Le Bail. Les paramètres de maille obtenus pour le carbonate de Np (+V) et d'ammonium sont les suivantes :  $a = 5,093(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,929(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 245,5(1) \text{ \AA}^3$ . D'autre part, l'ajout d'or métallique comme étalon interne en quantité pondérée au sein de l'échantillon permet une évaluation de la proportion de phase cristalline dans l'échantillon, en réalisant un affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld (*chapitre 2, section III.E.1*). Cette analyse a permis de mettre en évidence que l'essentiel de l'échantillon était constitué d'une phase carbonatée. Ce résultat peut s'expliquer par la carbonatation de la solution d'ammoniaque utilisée dans le cadre de cet essai, par dissolution du  $\text{CO}_2$  présent dans l'air. La précipitation du carbonate de neptunyle et d'ammonium dans ces conditions en milieu faiblement concentré en ions carbonate [130] s'approcherait ainsi de celle décrite dans la littérature pour la préparation de  $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$  [131].

### III.C.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Le composé analysé par DRX a été également caractérisé par spectroscopie RAMAN afin de confirmer la structure obtenue précédemment. La Figure 46 montre le spectre obtenu.

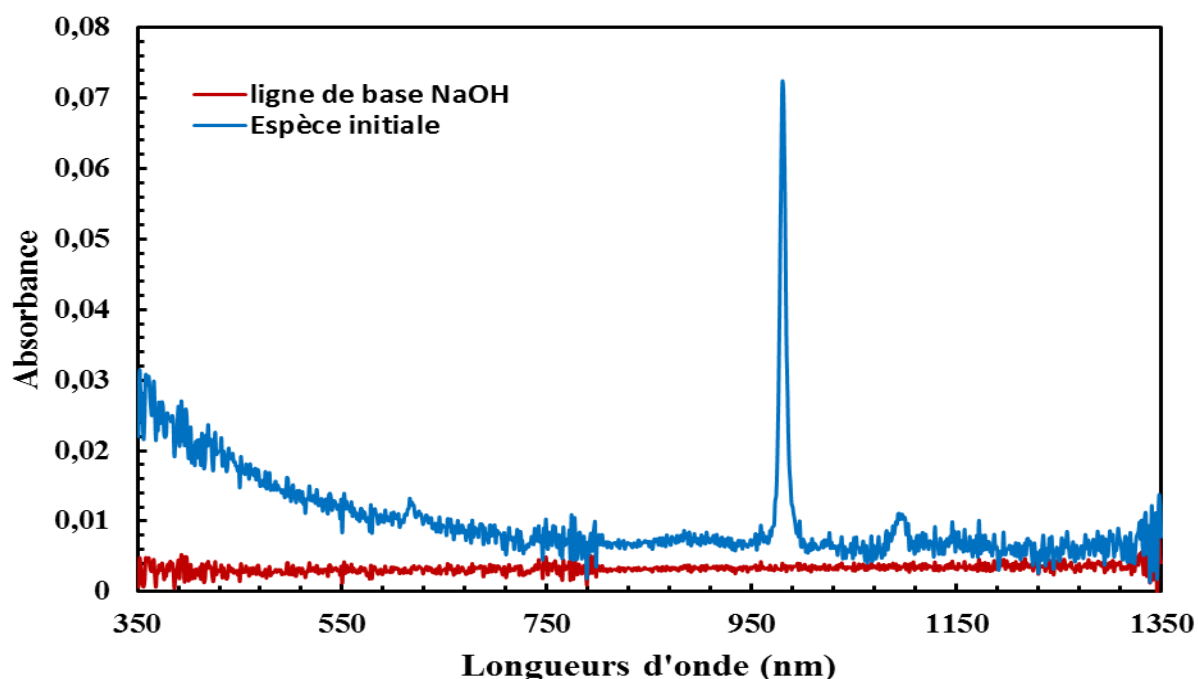


**Figure 46 : spectre Raman obtenu pour le composé initial avec un laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) focalisé (agrandissement x 20) dont la puissance est de 1 % (Puissance initiale = 1000 Watts). Temps d'acquisition : 300 secondes.**

Ce dernier montre une phase cristalline avec cinq bandes principales situées à 177,5 ; 208,4 ; 719,0 ; 765,1 et 1070,9  $\text{cm}^{-1}$ . La bande la plus intense (765  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration du neptunyle ( $\nu_1$  :  $\text{NpO}_2^+$ ) [132]. Celles situées aux faibles valeurs de nombre d'onde, c'est-à-dire 177,5 ( $\nu_2$ ) et 208,4 ( $\nu_1$ )  $\text{cm}^{-1}$  appartiennent à la vibration de l'ion ammonium [133]. Pour finir, celles situées à 719 et 1070,9  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement à la déformation symétrique ( $\nu_4$ ) et à l'élongation symétrique ( $\nu_1$ ) du groupement carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  [134]–[136]. Ce résultat est en accord avec les analyses réalisées par diffraction des rayons X.

### III.D. Dissolution de l'espèce et détermination de son état d'oxydation

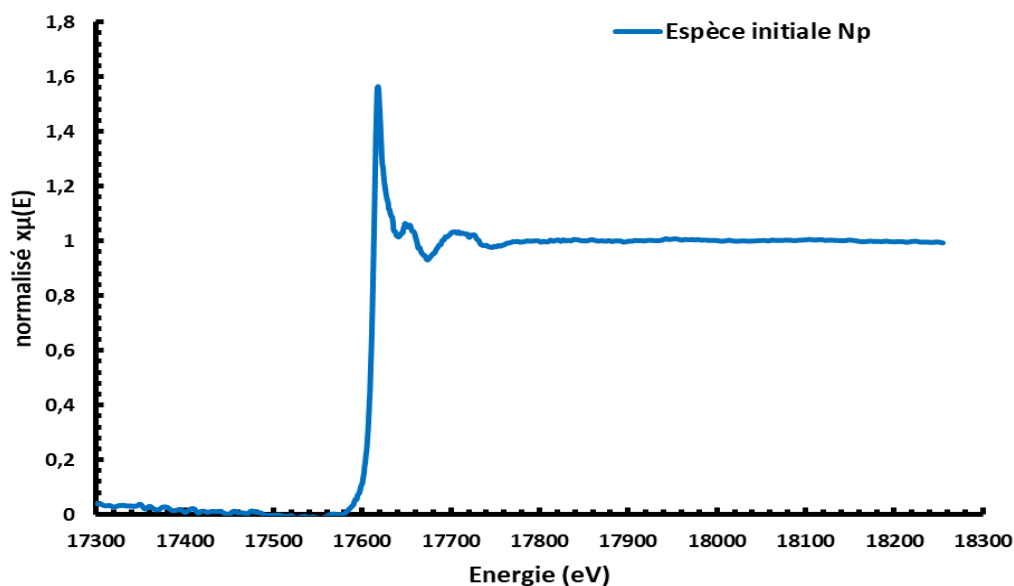
Le composé précipité intermédiaire étant caractérisé précédemment, ce dernier est dissous en solution eau/NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$  (Chapitre 2 section III.A). L'espèce initiale est ainsi obtenue et son spectre UV-Vis-NIR est représenté sur la Figure 47.



**Figure 47 : spectre de la solution finale obtenu après dissolution en milieu eau/NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$  avec une absorbance en Np (+V) à 981 nm de  $0,065 \pm 0,006$  correspondant à une concentration en Np (+V) de  $4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .**

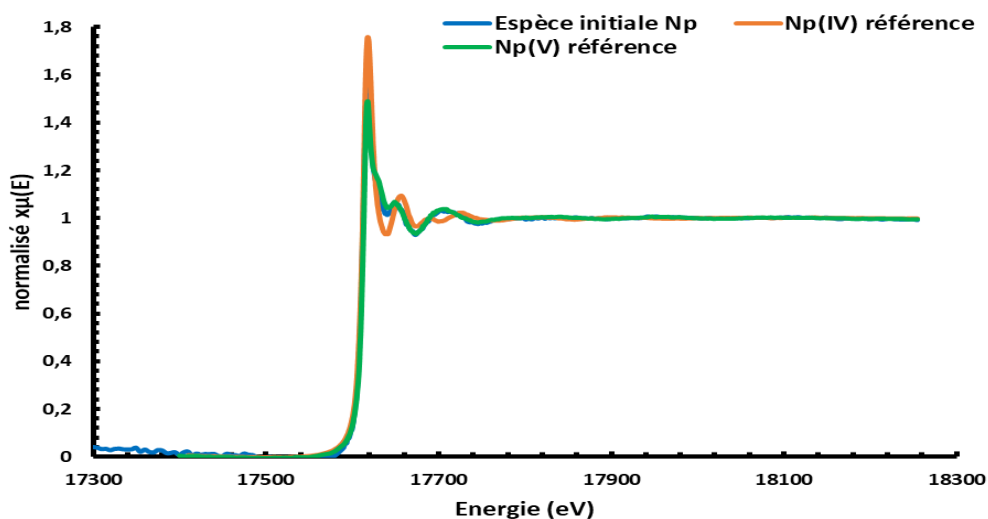
La bande située à 981 nm correspond au Np (+V). Afin de déterminer si la solution contient 100 % de Np (+V), une analyse XANES a été réalisée dont le spectre obtenu est représenté sur la Figure 48. Le spectre ci-dessous correspond à l'espèce initiale où sa ligne

blanche (maximum de seuil : MS) est située à une énergie de 17617,5 eV et son point d'inflexion à 17613,8 eV (maximum de la dérivée du signal : MD).



**Figure 48 :** spectres XANES de l'espèce initiale de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH à pH  $9,0 \pm 0,1$ .

En se référant aux travaux présents dans la littérature [45] et à l'allure des spectres de référence, l'état d'oxydation de l'espèce initiale est +V.

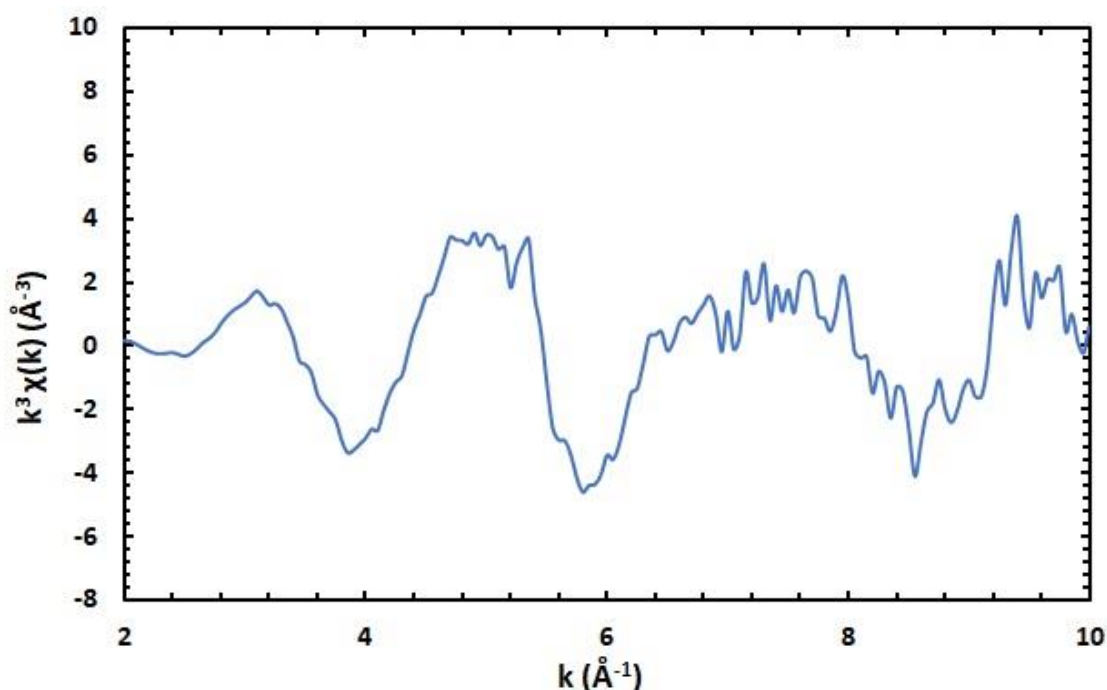


**Figure 49:** spectre XANES de l'espèce initiale (dont  $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH, pH  $9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 3,2 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon (en bleu), spectre XANES de référence du Np (+IV) en milieu eau avec un potentiel appliqué de 550mV (en orange) et spectre XANES de référence du Np (+V) en milieu eau avec un potentiel appliqué de 750 mV(en vert).

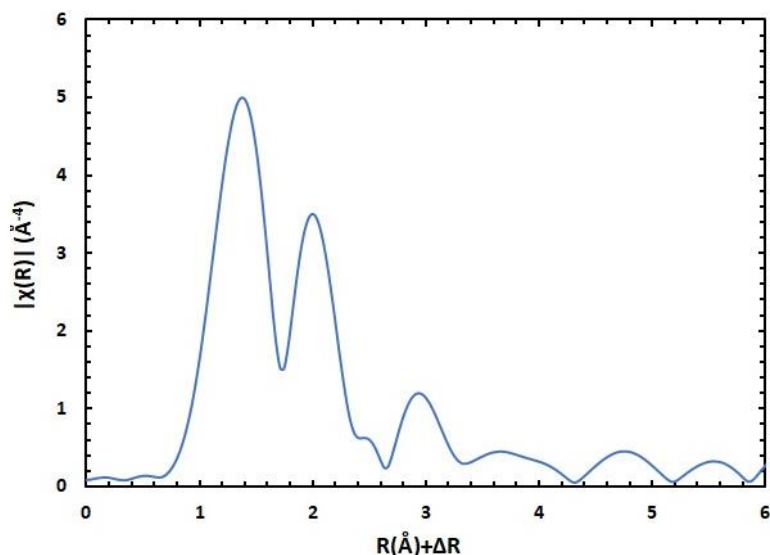
Une analyse complémentaire du signal est réalisée par « linear combinaison fitting » (LCF) avec le logiciel Athena [137]. Cette dernière a permis de mettre en évidence une proportion de  $86 \pm 4$  % de Np (+V) et  $14 \pm 5$  % de Np (+IV). Les erreurs sont relativement importantes avec ce type de méthode. Malgré les précautions prises lors du changement de milieu, cette mixité de valence est due à la précipitation du Np sous forme d'oxyde de Np (+IV).

### III.D.1. Np (+V) en solution eau /NaOH pH 9,0 structure déterminée par EXAFS

L'analyse par EXAFS de l'échantillon initial est effectuée au seuil  $L_{III}$  en  $k^3$  avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure 50). La Figure 51, quant à elle, représente la transformée de Fourier du signal EXAFS analysé. Comme décrit dans la section précédente, cet échantillon contient deux états d'oxydation de Np avec comme proportion  $86 \pm 4$  % de Np (+V) et  $14 \pm 5$  % de Np (+IV). Malgré sa grande sensibilité pour déterminer l'environnement chimique d'un échantillon à analyser, la spectroscopie EXAFS possède un désavantage. En effet, lorsqu'un échantillon possède plusieurs espèces en solution, cette dernière n'est pas capable de distinguer quelle contribution appartient à quelle espèce. Ainsi, le spectre EXAFS obtenu détermine un environnement chimique moyen autour de l'atome sondé.

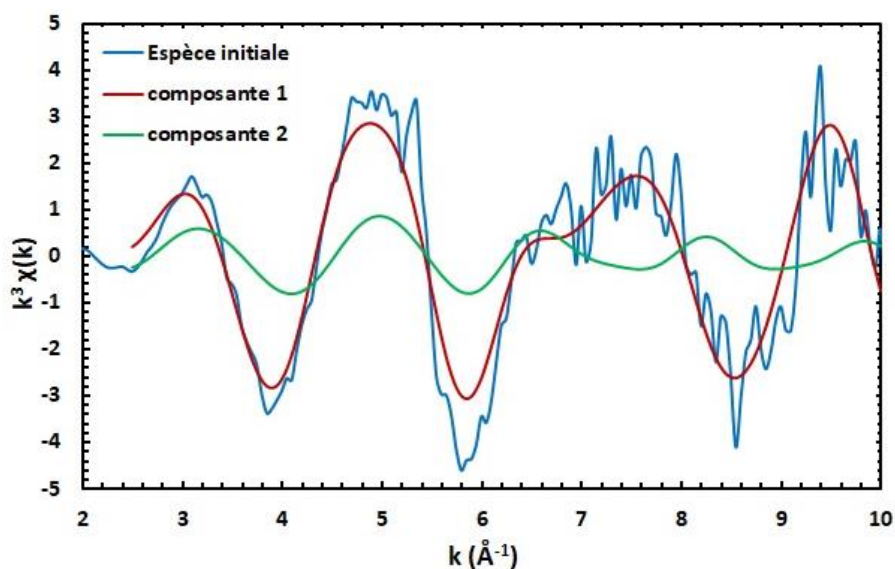


**Figure 50 : spectre EXAFS de l'espèce initiale contenant  $86 \pm 4$  % de Np (+V) et  $14 \pm 5$  % Np (+IV) en milieu NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$  avec une fenêtre d'ajustement  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ .**

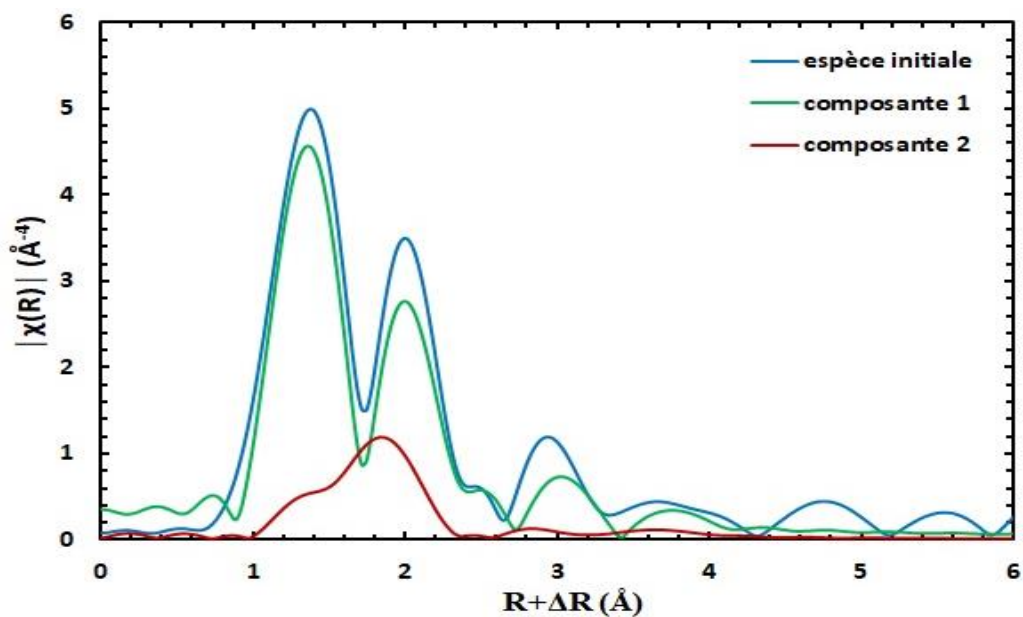


**Figure 51 : transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce initiale en milieu NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$ .**

Cependant, il existe un logiciel, développé par A.Roßberg et al. [108], qui permet de définir le nombre de composantes constituant le spectre EXAFS et de les reproduire. Il s'agit du logiciel « Iterative Transformation Factor Analysis : ITFA » dont le principe est détaillé dans le *chapitre 2, section II.D.4*. Ce dernier a permis de mettre en évidence deux composantes principales qui sont représentées sur les Figure 52 et Figure 53.



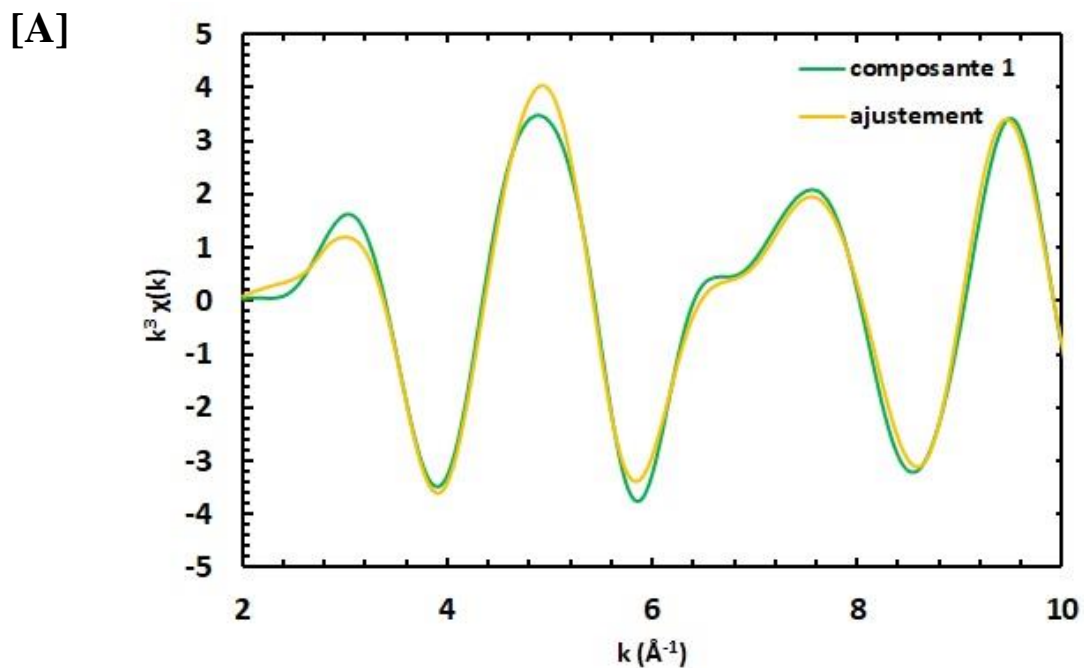
**Figure 52 : spectre EXAFS de l'échantillon initial (bleu) et les spectres des composants qui le constituent (rouge et verte) déterminé par le logiciel ITFA.**



**Figure 53 : transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce initiale (bleu) et les transformées de Fourier des deux composantes qui le constituent (rouge et vert).**

La composante 1 représente les  $86 \pm 4 \%$  du Np (+V) présent dans la solution tandis que la composante 2 représente les  $14 \pm 5 \%$  de Np (+IV). Ces composantes sont ajustées par le logiciel Artémis [137] selon la procédure précédemment décrite.

### III.D.2. Analyse de la composante 1



[B]

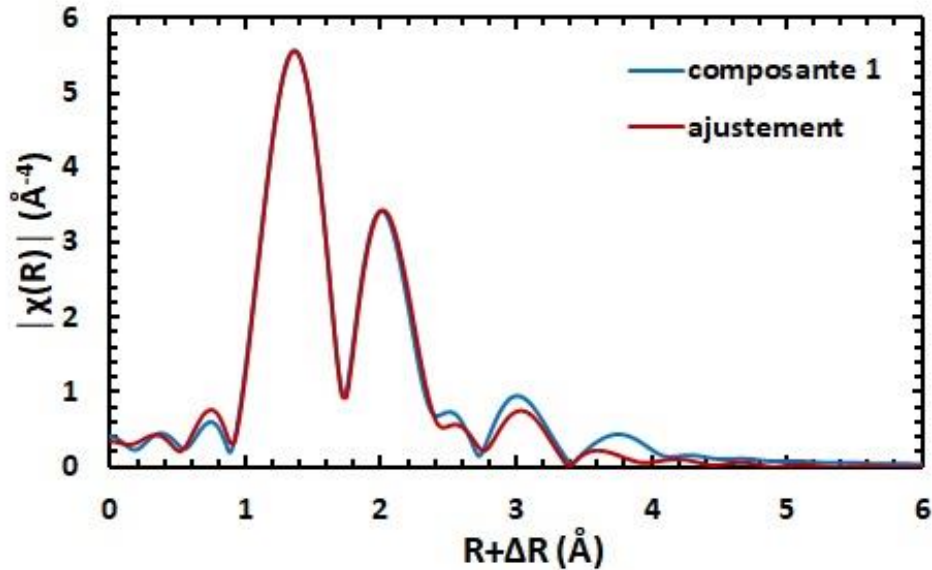


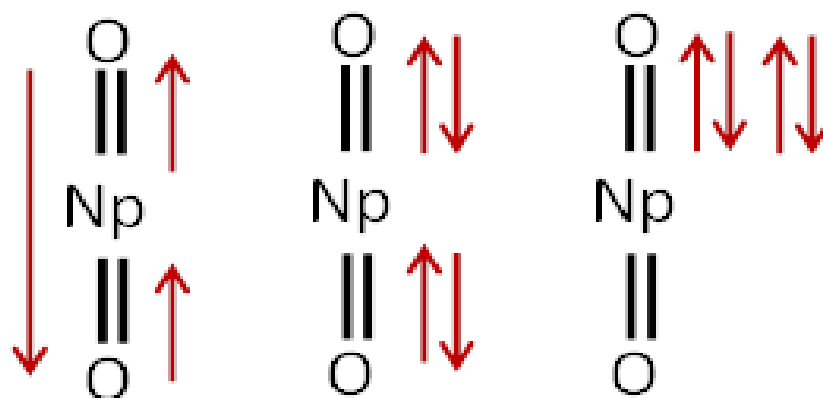
Figure 54 : [A] : spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce initiale (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}$ . [B] : transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{\AA}$ , R factor = 1,4 %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = 0,84 \pm 0,56 \text{ eV}$ .

La transformée de la composante 1 met en évidence deux massifs situés entre  $R+\Delta R = 1$  et  $2,5 \text{ \AA}$ . Le premier contient essentiellement la contribution liée aux oxygènes du neptunyle situés à une distance de  $1,83 \text{ \AA}$  [43], [138]. Ces atomes sont en position axiale et constituent la première couche entourant l'atome. Le massif suivant, quant à lui, montre deux contributions différentes qui sont dues à d'autres atomes d'oxygènes situés à  $2,24 \text{ \AA}$  et  $2,48 \text{ \AA}$  et sont positionnés dans le plan équatorial. La distance plus courte peut correspondre à une liaison hydroxyle [139], tandis que celle à  $2,48 \text{ \AA}$  est attribuée aux molécules d'eau [43].

**Tableau 9 : résultats de l'ajustement de la composante 1, ajustés à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue (Np<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) du Np. R factor :1,4%,  $\Delta E_0 = 0,84 \pm 0,56$  eV et  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$ .**

Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
O <sub>1</sub>	2,0	1,83 ± 0,04	0,0030	Np=O
O <sub>2</sub>	1,0	2,24 ± 0,04	0,0013	Np-O
O <sub>3</sub>	5,0	2,48 ± 0,08	0,0053	Np-OH <sub>2</sub>
<b>Diffusion multiple liée aux atomes d'oxygène du neptunyle</b>				
@O <sub>1</sub> @O <sub>1</sub>	6,0	3,71 ± 0,02	0,0099	

D'autres contributions peuvent apparaître, notamment lorsqu'il y a la présence d'atomes d'oxygène du neptunyle, il s'agit des contributions liées aux diffusions multiples de ces derniers (Figure 55).



**Figure 55 : représentation des trois diffusions multiples principales liées à la présence des oxygènes du neptunyle.**

Ainsi, l'analyse de la composante 1 a permis de déterminer une structure initiale plausible qui correspondrait à la formule  $\text{Np}^{+V}\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ .

### III.D.3. Analyse de la composante 2

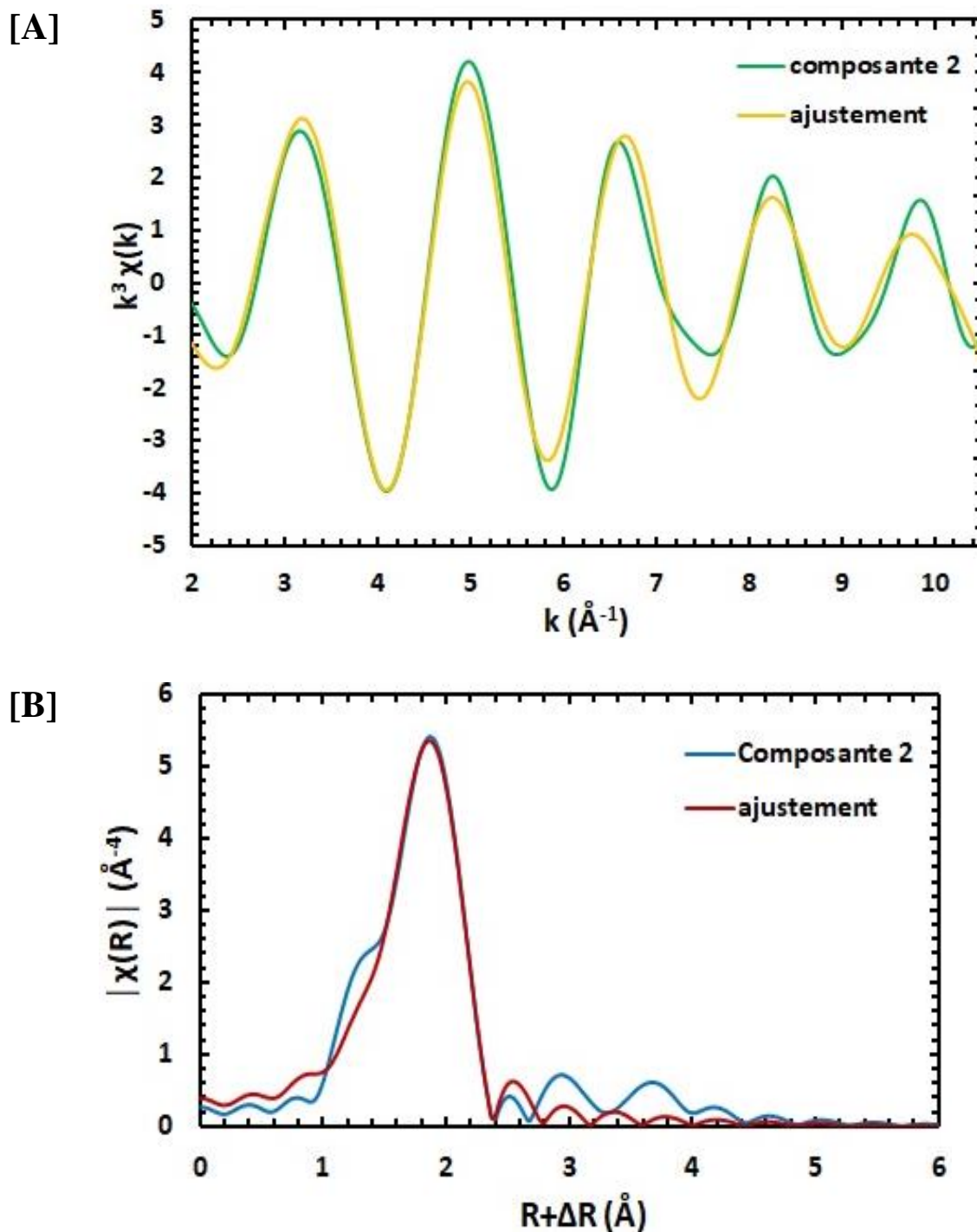


Figure 56 : [A] spectre EXAFS de la composante 2 de l'espèce initiale (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2,5$  à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . [B] transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 2 (bleu) et son ajustement (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à  $4 \text{ \AA}$  et R factor = 1,9%,  $S_0^2 = 1,3 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -1,14 \pm 0,50 \text{ eV}$ .

La transformée de Fourier de la composante 2, correspondant au Np (+IV), soit  $14 \pm 5$  % du Np en solution, présente un massif entre  $R + \Delta R = 1$  et  $2,5 \text{ \AA}$ . Ce dernier contient deux contributions liées à des atomes d'oxygène situés à une distance de  $2,32 \text{ \AA}$  et  $2,45 \text{ \AA}$ . La première distance correspond à des groupements hydroxyles terminaux [139] tandis que la distance à  $2,45 \text{ \AA}$  correspond à des liaisons d'oxygène provenant de molécule d'eau [43].

**Tableau 10 : résultats de l'ajustement de la composante 2, ajusté à partir de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor 1,9%,  $S_0^2 = 1,3 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -1,14 \pm 0,50 \text{ eV}$ .**

Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
<b>O<sub>1</sub></b>	4,0	$2,32 \pm 0,01$	0,0095	Np-OH
<b>O<sub>2</sub></b>	5,0	$2,25 \pm 0,01$	0,0066	Np-OH <sub>2</sub>

Ainsi, l'analyse de la composante n°2 permet de déterminer une structure possible du Np (+IV) sous la forme :  **$\text{Np}^{+IV}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5$** .

## IV. Conclusion

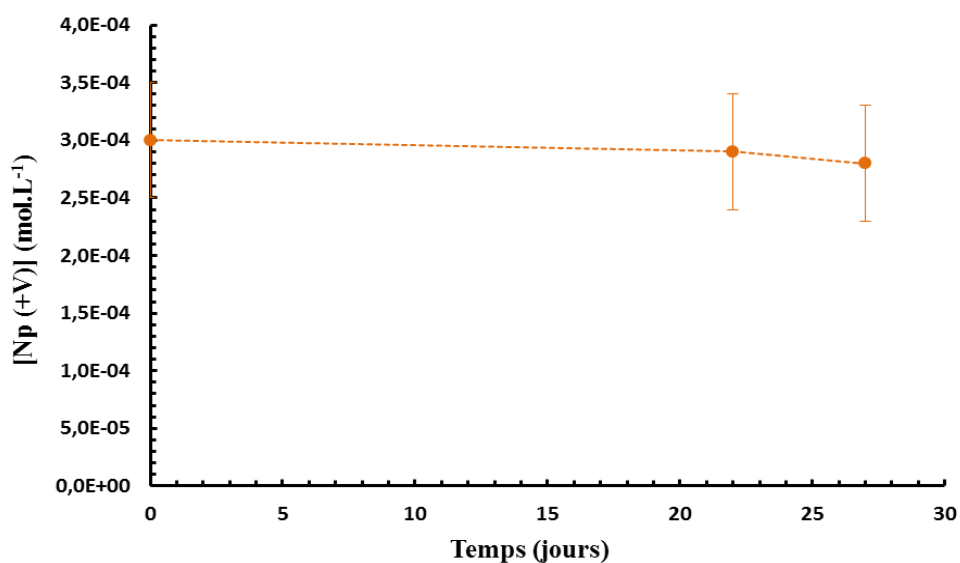
Au cours de ce chapitre, il a été montré que l'espèce initiale obtenue en milieu eau/NaOH à  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  par la méthode de changement de milieu décrit ci-dessus était principalement sous forme de Np (+V). Cette méthode se base sur quatre étapes principales.

La première a été de caractériser la source fournie par Eckert & Ziegler Analytics afin d'identifier la quantité de Np présente, mais également son degré d'oxydation. Ainsi, deux techniques ont été employées : la spectroscopie  $\gamma$  permettant de déterminer la concentration en Np ( $2,83 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la spectrophotométrie UV-Vis-NIR qui a montré la présence d'une valence mixte du Np (+IV, +V et +VI).

Cette caractérisation a conduit à la mise en place d'une étape supplémentaire afin d'obtenir un seul degré d'oxydation du Np. Pour cela, l'acide nitreux a été utilisé ce qui a permis d'oxyder le Np (+IV) en Np (+V) et de réduire le Np (+VI) en Np (+V). La solution ainsi obtenue contient uniquement le Np (+V) et le processus de changement de milieu peut être engagé. Pour cela, il faut passer par une étape de précipitation par l'ammoniaque afin d'obtenir un oxyde de neptunium. Ce dernier a été caractérisé par Spectroscopie Raman et Diffraction des Rayons X, ce qui a permis de définir sa structure sous la forme suivante  $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_{3(s)}$ . Ce dernier est ensuite dissous dans une solution d'eau/NaOH à  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$ .

La solution obtenue a été caractérisée par Spectrophotométrie UV-Vis-NIR et spectroscopie d'absorption X (XANES) afin de déterminer la valence de la solution finale. La première caractérisation montre que l'espèce présente en solution correspond essentiellement au Np (+V). Or, la seconde révèle, quant à elle, la présence d'un état d'équilibre entre le degré d'oxydation +V ( $86 \pm 4 \%$ ) et +IV ( $14 \pm 5 \%$ ) du Np. Cette ambiguïté de résultats sur le degré d'oxydation de l'espèce initiale conduit à s'interroger sur l'impact des rayons X sur la spéciation du Np. Cet impact est étudié dans le chapitre suivant. En outre, malgré cette incertitude, il a été possible de déterminer la structure du composé +V initialement présent par spectroscopie EXAFS. Le spectre obtenu a ensuite été traité via la méthode PCA du logiciel ITFA, qui permet de définir le nombre de composantes qui le constitue. Cette dernière a confirmé la présence de deux composantes dans l'échantillon initial, ce qui est en accord avec l'analyse XANES. De ce fait, l'analyse par EXAFS a permis de mettre en évidence la présence d'une espèce de Np (+V) sous la forme de  $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$  et d'une espèce hydrolysée de Np (+IV) :  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5$ .

Enfin, avant l'analyse par EXAFS, une étude de stabilité de l'espèce Np (+V) sous atmosphère argon a été menée sur une période d'un mois (Figure 57), afin de s'assurer que cette dernière n'évolue pas au cours du temps.



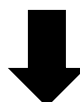
**Figure 57 : évolution de la concentration en Np (+V) présent dans la solution initiale en fonction du temps (1 mois).**

Au bout de 27 jours, la solution de Np (+V) initiale reste stable. À noter que chaque expérience a été réalisée avec des solutions « fraîches », datant de moins d'un mois, et que par conséquent, tout changement observé dans les chapitres suivants provient de l'impact du rayonnement sur la solution initiale de Np (+V).

## Schéma Bilan du chapitre 3 : L'espèce initiale du Np (+V)

<b>Source :</b> 3 ± 1 % Np (+IV)	20 ± 1 % Np (+V)	77 ± 8 % Np (+VI)
$\lambda = 964 \text{ nm}$	$\lambda = 983 \text{ nm}$	$\lambda = 1245 \text{ nm}$
$\epsilon = 160 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 395 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon = 45 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
$[\text{Np (+IV)}]_0 = 6,4 \pm 0,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{Np (+V)}]_0 = 5,7 \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{Np (+VI)}]_0 = 2,2 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Np}]_{\text{total}} = 2,83 \pm 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ; Activité =  $1,75 \pm 0,01 \text{ MBq}$  ; Milieu  $4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$

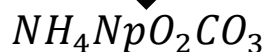


+ X ml acide nitreux ( $[\text{HNO}_2] = 0,127 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$

<b>Source :</b> 91 ± 8 % Np (+V)	9 ± 1 % Np (+VI)
$\lambda = 983 \text{ nm}$	$\lambda = 1245 \text{ nm}$
$[\text{Np (+V)}] = 2,5 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{Np (+VI)}] = 2,6 \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



+ X ml d'hydroxyde d'ammonium  $1 \text{ mol.L}^{-1}$



+ X ml eau/NaOH ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )  
pH :  $9,0 \pm 0,1$

<b>Source :</b> 86 ± 4 % Np (+V)	14 ± 5 % Np (+IV)
$\lambda = 980 \text{ nm}$	
$\epsilon = 146 \pm 16 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	
$[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	
$\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5$

Chapitre 4 : Influence des rayons X de  
18 keV issus du synchrotron et de  
l'irradiation  $\gamma$  sur la spéciation du Np (+V)  
en milieu eau/NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$

## I. Introduction

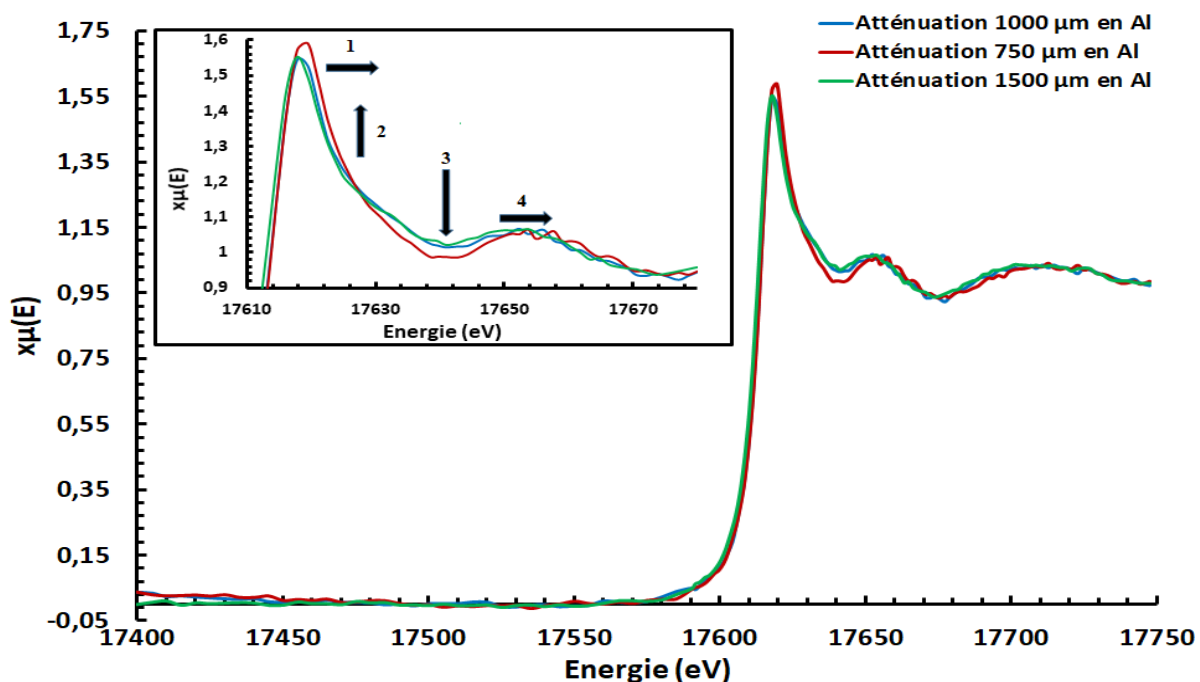
Au cours de ce chapitre, l'influence des rayonnements à faible T.E.L est étudiée. Le transfert d'énergie linéique (T.E.L) représente l'énergie fournie par la particule incidente traversant la matière par unité de distance. Cette caractéristique est principalement due à l'interaction du type de rayonnement avec la matière. En effet, les rayons X et  $\gamma$  ont un fort pouvoir pénétrant et vont donc déposer leur énergie sur une plus longue distance, comparée aux particules  $\alpha$ , ce qui induit un faible T.E.L.. Ce dernier est déterminé à  $0,23 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour une énergie de  $0,66 \text{ MeV}$  pour un rayon  $\gamma$  issu d'une source radioactive de  $^{137}\text{Cs}$ . L'irradiation, par ces deux types de rayonnement d'une solution de Np (+V) sous atmosphère argon a permis de mettre en évidence un changement de spéciation. La stabilité de cette dernière a été vérifiée précédemment dans le chapitre 3, *L'espèce initiale de Np (+V)*. Afin de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement chimique du composé, une analyse de la solution par spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XANES et EXAFS) a été réalisée. Au cours de cette expérience, un phénomène a été mis en évidence. Il s'agit de la radiolyse par les rayons X issus du synchrotron SOLEIL permettant la caractérisation. Pour cette raison, une étude préliminaire de radiolyse sous irradiation X avec suivi par XANES a été entreprise.

## II. Réduction du Neptunium (+V) sous irradiation X

### *II.A. Evolution du degré d'oxydation (+V) sous X déterminée par XANES*

L'analyse XANES de deux échantillons de l'espèce initiale a tout d'abord été effectuée, afin de définir les meilleures conditions d'acquisitions EXAFS, (compromis entre fluorescence et évolution sous faisceau), des différents échantillons qui ont été soumis au rayonnement ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) permettant ainsi de décrire leur environnement chimique après irradiation.

Le premier échantillon a été analysé avec un faisceau atténué par une feuille d'aluminium d'une épaisseur de  $1500 \mu\text{m}$  (en vert), quant au second, il a été étudié avec un faisceau atténué également par une feuille d'aluminium de  $750 \mu\text{m}$  (en rouge) et de  $1000 \mu\text{m}$  (en bleu) (*chapitre 2, section II.D.1*). Les spectres XANES obtenus lors de ces acquisitions sont représentés sur la Figure 58.



**Figure 58** : spectres XANES de l'espèce initiale ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon, acquis avec différentes atténuations du faisceau ; **en bleu** : atténuation en aluminium de 1000  $\mu\text{m}$  ; **en rouge** : atténuation en aluminium de 750  $\mu\text{m}$  ; **en vert** : atténuation en aluminium de 1500  $\mu\text{m}$ .

Le spectre **vert**, correspondant à l'atténuation avec une feuille d'aluminium de 1500  $\mu\text{m}$ , a sa ligne blanche (maximum de seuil : MS) située à une énergie de 17617,5 eV et son point d'inflexion à 17613,8 eV (maximum de la dérivée : MD). Dans cette condition, la fluorescence du signal est faible mais suffisante pour acquérir des spectres EXAFS. Pour optimiser les conditions et obtenir un signal plus intense en fluorescence, il a été décidé de diminuer l'atténuation à 1000  $\mu\text{m}$  en aluminium (**courbe bleue**). Or, au cours de cette dernière, le signal du composé initial évolue sous faisceau, entraînant un déplacement du maximum de seuil vers les plus hautes énergies (MS : 17618,6 eV  $\rightarrow \Delta E_{1500-1000\mu\text{m}} = + 1,1\text{eV}$  et MD : 17614,1 eV  $\rightarrow \Delta E_{1500-1000\mu\text{m}} = + 0,3 \text{ eV}$ ) ce qui est significatif d'un changement (structural ou de degré d'oxydation) du composé, ce qui n'est pas souhaité. Même si la fluorescence est plus intense, cette condition d'acquisition n'est pas retenue pour la suite des analyses des divers échantillons.

Afin d'aller plus loin et de confirmer l'importance de l'atténuation du faisceau lors des acquisitions, l'atténuation est diminuée à 750  $\mu\text{m}$  (**rouge**). Dans ce cas, la fluorescence est encore plus intense. Cependant, le signal continue à évoluer lentement vers les hautes énergies

(MS : 17618,7 eV  $\rightarrow \Delta E_{1500-750\mu\text{m}} = + 1,2$  eV et MD : 17614,7 eV  $\rightarrow \Delta E_{1500-750\mu\text{m}} = + 0,9$  eV). Ce dernier constat montre que plus l'atténuation (diminution du flux des rayons X) est faible, plus le neptunium est sensible au faisceau de rayons X et plus il va avoir tendance à se modifier.

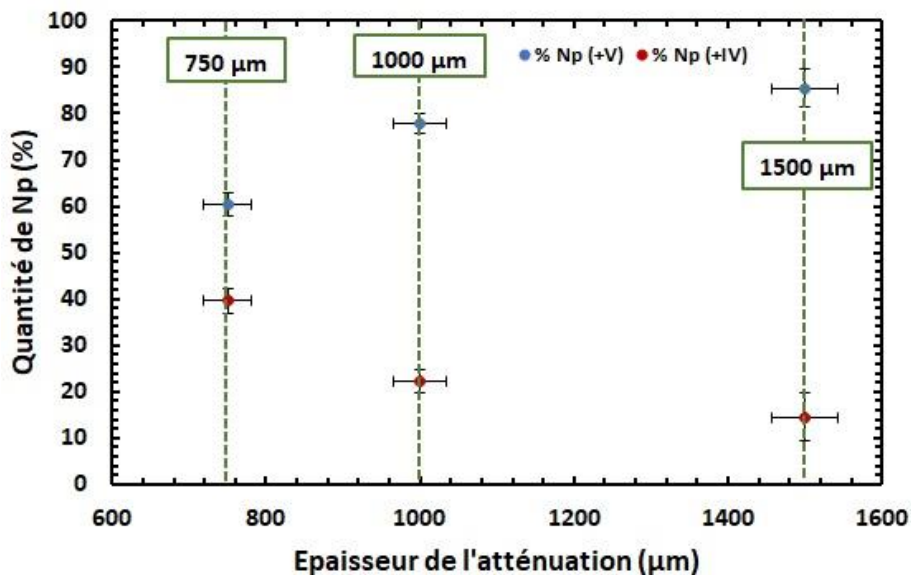
Les travaux de D. DENECKE et al. [43] montrent qu'en fonction du degré d'oxydation et de la complexation du neptunium, la valeur du point d'inflexion et le maximum de seuil peuvent varier. Cependant, il est tout de même possible d'en déduire les degrés d'oxydation présents dans un échantillon, à condition de prendre quelques précautions. En effet, au cours de leur étude, les auteurs [43] comparent différents systèmes (variations de pH, irradié ou non, précipité ou non) contenant du Np (+IV) et montrent que le maximum d'inflexion et le maximum de seuil varient respectivement dans la gamme suivante 17615-17616 eV et 17620,1 - 17620,9 eV. Plus loin dans leur étude, ils étudient l'ion  $\text{NpO}_2^+$  et constatent que celui-ci a, quant à lui, une énergie de seuil aux alentours de 17619,0 eV et son point d'inflexion aux environs de 17613 eV, c'est-à-dire qu'il y a  $\Delta \text{MS}_{\text{Np (+V)} \rightarrow \text{Np (+IV)}}$  de + 2 à 3 eV et  $\Delta \text{MD}_{\text{Np (+V)} \rightarrow \text{Np (+IV)}}$  de + 1 à 2 eV entre le Np (+V) et Np (+IV). Ainsi la variation, de quelques électronvolts ne signifie pas automatiquement un changement de degré d'oxydation mais peut traduire une transformation de la forme physique ou structurale de composé initial. Le second point, qu'ils abordent, est le fait que lorsque le Np (+V) se réduit en Np (+IV), l'intensité du signal de la ligne blanche peut également augmenter ( $\approx + 0,1$  norm.absorption). Cependant, cette augmentation peut signifier, dans certains cas, seulement un changement d'état physique ou de complexation de l'espèce mais pas forcément d'un degré d'oxydation (ex :  $\text{Np (+IV) aquo} \rightarrow \text{Np (+IV) oxyhydroxides}$  donne  $\Delta \approx -0,31$  norm.absorption).

En résumé, cette étude montre que la détermination de l'état d'oxydation du Np par XANES est complexe, notamment lorsqu'il y a une faible variation énergétique de la ligne blanche et de l'intensité de cette dernière, due à un changement d'état physique ou d'environnement chimique. Ainsi, en comparant leur étude [43] aux valeurs expérimentales obtenues dans nos conditions, il est difficile d'en déduire un changement d'état d'oxydation avec les différentes atténuations en se basant uniquement sur les énergies de seuil ou d'inflexion issus du signal. Cependant, dans le cas idéal où la variation d'énergie et d'intensité n'est pas due à un changement structural, alors l'hypothèse suivante peut être émise : « *le Np (+V) se réduit en Np (+IV)* »

Pour confirmer cette hypothèse et comprendre si le Np a tendance à se réduire sous faisceau X, une analyse complémentaire : « **Linear Combinaison Fitting (LCF)** » est réalisée

avec le logiciel Athena [137] à partir des spectres de référence de Np (+IV), Np (+V) et Np (+VI) obtenus dans l'eau [44] (cf. : *chapitre 2, section II.D.2 et section II.D.4*).

Cette dernière permet de définir la proportion de chaque état d'oxydation dans le signal XANES d'un échantillon inconnu par rapport aux spectres de référence (Figure 59).



**Figure 59 : évolution des divers états d'oxydation du Np dans la solution contenant uniquement l'espèce initiale (dont  $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon en fonction de l'épaisseur d'aluminium utilisée pour atténuer le faisceau de rayons X d'énergie 18 keV.**

En faisant l'hypothèse que l'ajout d'hydroxyde de sodium n'influence pas la spéciation et la structure du composé final au vu de sa faible concentration, la comparaison avec les spectres de référence est effectuée. Chaque atténuation montre la présence de deux états d'oxydation : Np (+V) et Np (+IV), dont les proportions évoluent en fonction de l'épaisseur. En effet, dans le cas où le faisceau serait atténué à 1500 μm, la proportion est de  $86 \pm 4 \%$  de Np (+V) et  $14 \pm 5 \%$  de Np (+IV). Celle-ci va diminuer pour 1000 μm, et est de  $78 \pm 2 \%$  pour le Np (+V) et  $22 \pm 3 \%$  en Np (+IV) et pour finir à une atténuation de 750 μm, la quantité de Np (+V) présent est de  $60 \pm 3 \%$  et celle du Np (+IV) est de  $40 \pm 3 \%$ .

Ainsi entre la plus faible atténuation et la plus forte, il y a  $25 \pm 5 \%$  de Np (+V) qui est réduit en Np (+IV) pour une durée sous le faisceau X de 1h23 min. Cette vitesse de réduction est problématique, car au final, l'espèce caractérisée n'est pas celle souhaitée.

En résumé, l'hypothèse sur la variation du maximum de seuil et des points d'inflexion est vérifiée et correspond bien, dans notre cas, à une variation de l'état d'oxydation de notre

espèce. L'atténuation joue donc un rôle primordial dans la caractérisation par EXAFS des composés.

Au final, le faisceau X issu du synchrotron a un impact sur la stabilité et la spéciation de l'échantillon si des précautions ne sont pas prises. Cette dégradation sous faisceau peut s'expliquer par le fait que celui-ci est constitué essentiellement de rayons X et que ces derniers sont des photons comme pour les  $\gamma$ . Or, les débits de dose des  $\gamma$  peuvent être mesurés par la dosimétrie de Fricke [105], [140], par analogie, c'est également le cas pour les rayons X. Ainsi, il est nécessaire d'optimiser au maximum les conditions expérimentales avant l'acquisition des spectres (atténuation, dosimétrie...). Pour se prémunir des effets indésirables de la radiolyse sous rayons X des composés du Np, il a donc été choisi de réaliser une expérience préalable de dosimétrie de Fricke sur la ligne MARS dans nos conditions d'acquisition de Spectroscopie d'Absorption.

### *II.B. Dosimétrie de Fricke*

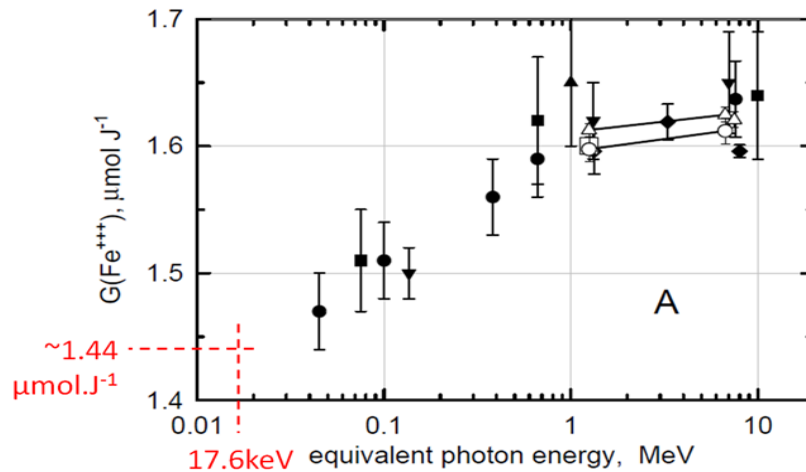
La préparation de la dosimétrie de SuperFricke [105], [140], décrite dans le *chapitre 2 section II.C*, est employée pour la détermination du débit de dose émis par le faisceau de rayons X utilisé au synchrotron SOLEIL. Au cours de cette expérience, la concentration en ion ferrique est suivie par spectrophotométrie UV-visible en fonction du temps et la dose associée est déterminée selon la formule (18).

$$D = \frac{[Fe^{3+}]}{G(Fe^{3+}) \times p} \quad (18)$$

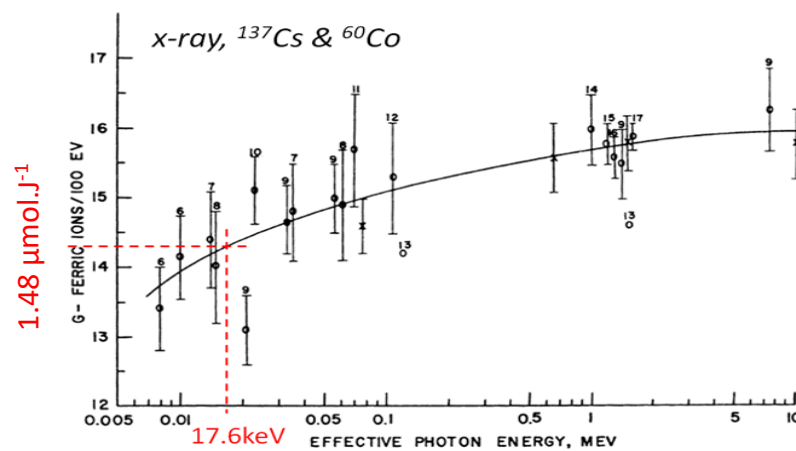
Avec  $[Fe^{3+}]$  : la concentration en ion ferrique ;  $G(Fe^{3+})$  : le rendement de formation en ions ferriques en  $mol.J^{-1}$  et  $p$  : la densité de la solution de Super Fricke (1,024 pour une solution de  $0.4 mol.L^{-1}$  en acide sulfurique)

Le rendement de formation en ions ferriques est déterminé par extrapolation à partir des travaux de N. V. KLASSEN et al. [104] et R. J. SHALEK et al. [141] (Figure 60 [A] et [B]).

[A]



[B]



**Figure 60: Valeurs publiées par [A] N.V.KLASSEN et al. [104] et [B] R. J.SHALEK et al. [141] des rendements du Fer III pour un faisceau de rayons X. Détermination du rendement ferrique à une énergie  $E = 17,6$  keV par extrapolation.**

Dans leur étude, R.J. SHALEK et al. [141] étudient le comportement de deux solutions de Fricke, avec une concentration différente en acide sulfurique, qui sont  $0,8$  et  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ils utilisent différents moyens d'irradiation notamment des rayons X de  $10 \text{ MeV}$  et  $75,2 \text{ keV}$ , mais également des rayonnements  $\gamma$  provenant d'une source de  $^{60}\text{Co}$  et d'une source de  $^{137}\text{Cs}$ .

Ils en déduisent pour une solution de Fricke en acide sulfurique de  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ , un rendement de formation en  $\text{Fe}^{3+}$  de  $1,6 \pm 0,1 \mu\text{mol.J}^{-1}$  pour des rayons X de  $10 \text{ MeV}$ ,  $1,5 \pm 0,1 \mu\text{mol.J}^{-1}$  pour des rayons X de  $75,2 \text{ keV}$ ,  $1,6 \pm 0,1 \mu\text{mol.J}^{-1}$  pour des rayons  $\gamma$  issus d'une source  $^{60}\text{Co}$  et  $1,6 \pm 0,1 \mu\text{mol.J}^{-1}$  pour des rayons  $\gamma$  issus de la source de  $^{137}\text{Cs}$ .

N. V. KLASSEN et al. [104], pour sa part, détermine les rendements de formation de l'ion ferrique pour des rayons X de  $20$  et  $30 \text{ MégaVolt (MV)}$  issus d'un faisceau d'électrons de  $20$  ou  $30 \text{ MeV}$  et pour des rayons  $\gamma$  issus d'une source de  $^{60}\text{Co}$ . Pour cela, deux techniques de

calorimétrie sont utilisées, dont le principe est de mesurer l'augmentation de la température lors d'une irradiation du milieu, permettant par la suite de remonter à la dose absorbée.

La première est la calorimétrie en eau agitée, où le rendement  $G(\text{Fe}^{3+})$  pour des rayons X de 20 MV est de  $1,612 \pm 0,010 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  et celui pour les rayons  $\gamma$   $^{60}\text{Co}$  est de  $1,598 \pm 0,010 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . La seconde est la calorimétrie en eau scellée (non agitée),  $G(\text{Fe}^{3+})$  pour les rayons X de 20 et 30 MV sont de  $1,625 \pm 0,006$  et  $1,621 \pm 0,006 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  respectivement et le  $G(\text{Fe}^{3+})$  pour les rayons  $\gamma$   $^{60}\text{Co}$  est de  $1,613 \pm 0,005 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . En comparant les deux études (eau agitée ou non) sur la détermination du rendement de formation en ion ferrique, ce dernier peut varier entre 1,62 et 1,64  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  pour une tension de faisceau en X de 20 MV.

D'autres études, notamment celle, de M.O'Leary et al. [142], ont montré expérimentalement que pour un faisceau X monoénergétique d'énergie 20 keV, un rendement radiolytique de formation en  $\text{Fe}^{3+}$  de  $1,51 \pm 0,06 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . Ils comparent cette valeur obtenue au modèle proposé par H. Yamaguchi [143] qui permet de prédire les rendements des espèces issus de la radiolyse pour un faisceau de photons compris entre 50 eV et 2 MeV. Ainsi d'après ce modèle, le  $G(\text{Fe}^{3+})$  est de 1,485  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ .

Ainsi, en se basant sur les travaux précédents, il est possible de réaliser une extrapolation du rendement pour une énergie de faisceau correspondant aux expériences réalisées au synchrotron SOLEIL dont la valeur est de 17,6 keV. C'est ainsi que les données de N.V. KLASSEN et al. [104], permettent d'en déduire un rendement de formation d'environ 1,44  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  similaire à celui obtenu par R. J. SHALEK et al. [141] qui est d'environ 1,48  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . Au final, le rendement de formation utilisé pour déterminer la dose lors des expériences sous X est la moyenne de ces deux extrapolations, c'est-à-dire de 1,46  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ .

Comme énoncé précédemment dans la section II.A « *Evolution de l'état d'oxydation sous X déterminée par XANES* », les rayons X, considérés comme des photons, peuvent générer un débit de dose non-négligeable. Pour cela, deux expériences préliminaires ont été menées : la première a été réalisée sans atténuation du faisceau à 18 keV tandis que la seconde a été effectuée dans les conditions d'analyses des différents échantillons de Np avec une atténuation par une feuille en aluminium d'une épaisseur de 1500  $\mu\text{m}$ . Grâce à l'extrapolation du rendement de formation déterminée à parti de la littérature, il est permis d'en déduire la dose et par conséquent le débit de dose associé.

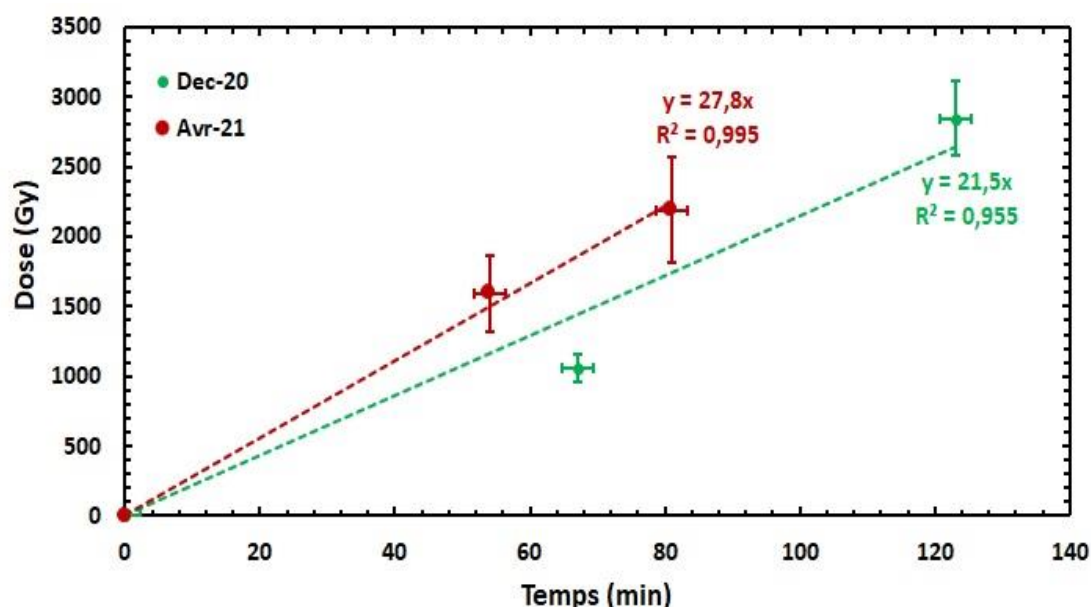
## II.B.1. Sans atténuation

La détermination du débit de dose du faisceau sans atténuation a été réalisée à une énergie proche du seuil  $L_{III}$  du Np (17616 eV), c'est-à-dire 18 keV. Deux campagnes ont été effectuées, dont les caractéristiques machines sont les suivantes :

**Tableau 11 : caractéristiques du synchrotron SOLEIL et du faisceau d'étude.**

	Déc-20	Avr-21
<b>Courant Machine</b>	450 mA	450 mA
<b>Energie</b>	18 000 eV	Scan en énergie
<b>Focalisation/Défocalisation</b>	Défocalisé	Défocalisé
<b>Taille faisceau</b>	H : ~1,5mm × V~0,5 mm	H : ~1,6mm × V~0,4 mm
<b>Flux de photon</b>	$1,3 \times 10^{11}$ ph/s	$1,37 \times 10^{11}$ ph/s

La Figure 61 représente les deux campagnes d'études de la dosimétrie de Fricke sous faisceau X dont les valeurs de quantité de  $Fe^{3+}$  formées sous faisceau X et les temps d'exposition sont regroupés dans le Tableau 12 (A) et (B).



**Figure 61 : évolution de la dose reçue par la solution de Fricke sans atténuation du faisceau au cours du temps pendant différentes campagnes d'expérience avec une énergie de faisceau X de 18 keV.**

**Tableau 12 (A) et (B) : valeurs des quantités de Fe<sup>3+</sup> formées au cours de l'exposition au faisceau X sans atténuation et les valeurs de doses associées lors de deux campagnes d'expériences.**

Déc-20 (A)			Avr-21 (B)		
Temps (min)	[Fe <sup>3+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Dose (Gy)	Temps (min)	[Fe <sup>3+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Dose (Gy)
<b>67</b>	$1,6 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1060 \pm 101$	<b>54</b>	$2,4 \pm 0,4 \times 10^{-3}$	$1593 \pm 277$
<b>123</b>	$4,3 \pm 0,4 \times 10^{-3}$	$2848 \pm 270$	<b>81</b>	$3,3 \pm 0,6 \times 10^{-3}$	$2191 \pm 377$

La quantité initiale de Fe<sup>2+</sup> présent dans les cellules est de  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Au bout d'une heure environ d'irradiation,  $16 \pm 3$  % (Déc-20) et  $24 \pm 5$  % (Avr-21) de Fe<sup>2+</sup> sont oxydés en Fe<sup>3+</sup>. Une deuxième cellule est, quant à elle, irradiée pendant 2 h environ lors de l'expérience de Déc-20,  $43 \pm 6$  % de Fe<sup>3+</sup> est formée tandis que pour celle d'Avr-21, cette dernière est irradiée pendant 1h20min et  $33 \pm 7$  % de Fe<sup>3+</sup> sont produits et deux courbes ont été tracées (Figure 61). Le débit de dose déterminé lors de l'expérience de Déc-20 est de  $21,5 \pm 2,5$  Gy.min<sup>-1</sup> alors que pour celle d'Avr-21, il est de  $27,8 \pm 5,7$  Gy.min<sup>-1</sup>. Un débit de dose moyen de  $24,7 \pm 3,1$  Gy.min<sup>-1</sup> est donc déterminé, ce qui représente 3,5 fois plus que celui en  $\gamma$  avec l'irradiateur au <sup>137</sup>Cs utilisé à Arronax (*chapitre 2 section II.A*). Les résultats obtenus sont une première approximation du débit de dose réel, car ils ont été déterminés à partir de deux points et nécessiteraient une étude plus approfondie. Toutefois, cette valeur démontre l'importance de définir le débit de dose à l'énergie d'étude avant chaque campagne de caractérisation d'une espèce lorsqu'on utilise un rayonnement Synchrotron.

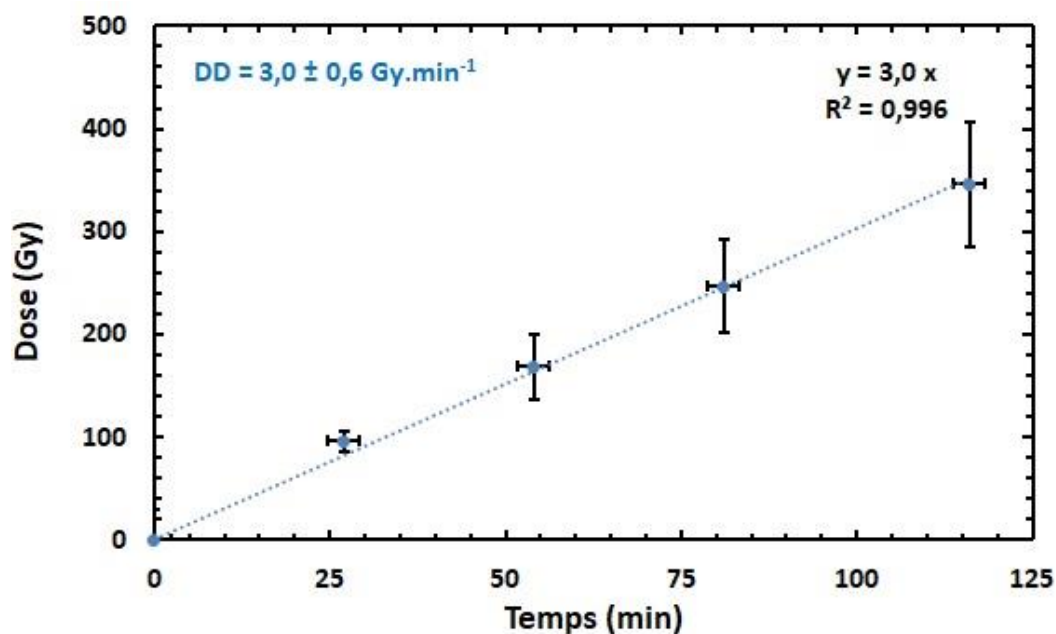
### II.B.2. Avec atténuation

La présence d'un débit de dose de 25 Gy.min<sup>-1</sup> sous X a donc été prouvée, mais nécessite encore des analyses complémentaires. Dans cette seconde expérience, la dosimétrie de Super Fricke a été réalisée dans les conditions expérimentales d'analyse des échantillons de Np, c'est-à-dire avec une atténuation de 1500  $\mu$ m pour une énergie de 18 keV. Les caractéristiques machines dans ce cas-là sont les suivantes :

**Tableau 13 : caractéristique du synchrotron SOLEIL et du faisceau d'étude lors de l'expérience.**

<b>Courant Machine</b>	500 mA
<b>Energie</b>	Scan en énergie 17,3 à 18,46 keV
<b>Focalisation/Défocalisation</b>	Défocalisé
<b>Taille faisceau</b>	H : ~ 1,5 mm × V ~ 0,4 mm
<b>Flux de photon</b>	$2,54 \times 10^{10}$ ph/s

La Figure 62 représente l'étude de la dosimétrie de Super Fricke sous faisceau atténué de rayons X dont les valeurs de quantité de  $Fe^{3+}$  formées et les temps d'exposition sont regroupés dans le Tableau 14.



**Figure 62 : évolution de la dose reçue par la solution de Fricke avec une atténuation de 1500  $\mu\text{m}$  du faisceau au cours du temps pour une énergie de faisceau X de 18 keV.**

**Tableau 14 : valeurs de la quantité de Fe<sup>3+</sup> formée au cours de l'exposition au faisceau X atténué à 1500 μm et les valeurs de doses associées.**

Temps (min)	[Fe <sup>3+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Dose (Gy)
27	1,4 ± 0,1 × 10 <sup>-4</sup>	96,1 ± 9,6
54	2,5 ± 0,5 × 10 <sup>-4</sup>	168,8 ± 31,7
81	3,7 ± 0,7 × 10 <sup>-4</sup>	247,1 ± 45,4
116	5,2 ± 0,9 × 10 <sup>-4</sup>	345,9 ± 60,7

La quantité initiale de Fe<sup>2+</sup> présent dans les cellules est de  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Au bout d'une heure environ d'irradiation,  $2,5 \pm 0,6\%$  de Fe<sup>3+</sup> est formée. Une deuxième cellule est pour sa part irradiée pendant 2 h environ lors de l'expérience,  $5,2 \pm 1,0 \%$  de Fe<sup>3+</sup> est formée. En comparaison avec l'étude menée sans atténuation, la quantité formée au même temps d'irradiation est environ 10 fois inférieure. Le débit de dose déterminée lors de l'expérience est de  $3,0 \pm 0,1$  Gy.min<sup>-1</sup>, ce qui représente 8,2 fois moins que celui trouvé avec le faisceau non atténué et 2,3 fois moins que celui trouvé en γ. Le rapport de débit de dose obtenue sans atténuation et avec atténuation est de 12,1 %. La valeur théorique du rapport d'atténuation déterminée par la formule suivante (19) montre, quant à elle une valeur de  $15,1 \pm 10 \%$ .

$$I(x) = I_0 \times e^{-\mu_m \times \rho \times x} \quad (19)$$

Avec  $I_0$  : intensité/flux du faisceau incident,  $I(x)$  : intensité/flux du faisceau après le passage dans la matière,  $\mu$  : coefficient d'atténuation massique en cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,  $\rho$  : masse volumique du matériau en g.cm<sup>3</sup>,  $x$  : épaisseur du matériau traversé en cm.

Quant à la valeur déterminée par le rapport des flux expérimentaux, elle est de 18,5 %. En comparant ces résultats, il est possible d'en déduire que le débit de dose est dépendant du flux de photons. Néanmoins, même si les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur, la différence entre le rapport de débit de dose et celui des flux peut s'expliquer par le fait que le débit de dose déterminé sans atténuation a été réalisé sur deux points uniquement. Ce constat montre qu'il est nécessaire de poursuivre l'étude afin d'affiner les résultats.

Toutefois, dans le chapitre 3, section III.D, il a été déterminé que la solution initiale contenait deux états d'oxydation. Au vu de l'étude ci-dessus sur le débit de dose avec une atténuation de 1500 μm ( $3,0 \pm 0,1$  Gy.min<sup>-1</sup>) des rayons X, il a été possible d'en déduire la dose

reçue par l'échantillon au cours de la caractérisation qui est de 2466 Gy. Cette dose est conséquente et peut changer, au cours de l'analyse, lentement la spéciation du Np. Ainsi, l'espèce initiale contenait 100 % de Np (+V) mais sous faisceau de rayons X celui-ci s'est probablement réduit en Np (+IV). À savoir, que chaque caractérisation décrite ci-dessous a également subi cette dose et donc la proportion d'une espèce par rapport à une autre peut être favorisé par l'impact des rayons X sur la spéciation.

En conclusion, il est nécessaire de faire une étude préliminaire du débit de dose avant chaque campagne expérimentale à l'énergie d'étude lors de la caractérisation par EXAFS et XANES de la structure de l'échantillon, afin d'éviter une évolution du composé d'intérêt sous l'effet de la radiolyse sous rayons X. Dans notre cas, cette étude a été réalisée et est détaillée ci-dessous. Celle-ci a permis de choisir une atténuation de faisceau de 1500  $\mu\text{m}$ , permettant ainsi de limiter la dégradation radiolytique du composé.

### III. Réduction et hydrolyse du Neptunium (+V) sous irradiation $\gamma$

Avant d'étudier la radiolyse du Np (+V), il est nécessaire d'explorer la radiolyse du milieu eau/NaOH ( $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$ ). Même si le milieu est essentiellement constitué d'eau, l'ajout d'hydroxyde de sodium ( $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) peut influencer les rendements des espèces radiolytiques. Les principales espèces suivies au cours de cette expérience sont les suivantes :  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Au-delà des produits de la radiolyse, un paramètre important est également suivi, il s'agit du pH. La variation de ce dernier peut mettre en évidence les phénomènes d'hydrolyse. Afin d'éviter tout risque d'influence d'autres espèces comme l'oxygène et les carbonates, la solution est préparée avec une solution d'hydroxyde de sodium décarbonatée et sous atmosphère argon (*chapitre 2, section III.A*).

#### *III.A. Etude du milieu NaOH $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$*

Au cours de la radiolyse du milieu, le suivi du dihydrogène est essentiel car les précurseurs de ce dernier, l' $\text{e}^-_{\text{aq}}$  et le  $\text{H}^\bullet$  sont de forts réducteurs et par conséquent peuvent réduire le Np (+V). Pour le radical  $\text{H}^\bullet$ , ce constat n'est valable que s'il appartient au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\bullet$  ( $E^\circ = -2,31 \text{ V/ESH}$ ). Dans le cas où il appartiendrait au couple  $\text{H}^\bullet / \text{H}_2$  ( $E = 1,47 \text{ V/ESH}$ ), il jouera le rôle d'oxydant du couple. En effet, ce dernier est considéré comme une espèce amphotère.

La Figure 63 montre l'évolution de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée. Il est possible de distinguer deux étapes au cours de la radiolyse et d'en déduire les rendements radiolytiques pour deux gammes de dose. En effet, pour les doses de 0 à  $15,2 \pm 1,2$  kGy (faibles doses), la quantité de  $H_2$  augmente fortement, le rendement radiolytique est  $G(H_2) = 1,3 \pm 0,1 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  (soit  $0,13 \pm 0,01$  molécule/100eV) tandis que pour les doses de  $15,2 \pm 1,2$  à  $30,7 \pm 2,5$  kGy (fortes doses), la concentration en dihydrogène continue à progresser mais plus lentement. Dans ce dernier cas le rendement radiolytique est de  $5,0 \pm 0,5 \times 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$  (soit  $0,048 \pm 0,005$  molécule/100eV). Ce ralentissement va conduire à un plateau, qui est induit par la chaîne d'Allen [76]. En effet, dans cette dernière, le dihydrogène réagit avec les radicaux  $HO^\bullet$ , limitant ainsi l'évolution du  $H_2$  dans la phase gazeuse.

**Tableau 15 : réactions intervenant dans le mécanisme d'ALLEN [76] et les vitesses de réaction associées à celles-ci, issus de la littérature.**

		Ref [80] ( $k : \text{dm}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
<b>Eq (61):</b>	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO^-$	$1,2 \times 10^{10}$
<b>Eq (62):</b>	$OH^\bullet + H_2 \rightarrow H_2O + H^\bullet$	$3,9 \times 10^7$
<b>Eq (63):</b>	$H^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + H_2O$	$5,0 \times 10^7$
<b>Eq (64):</b>	$H_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$	/

Les études précédentes réalisées au sein du laboratoire dans les mêmes conditions d'irradiation (T.E.L) sur des solutions aqueuses (pH = 6) contenant des nanoparticules de  $TiO_2$  [144] et sur l'impact de l'effet de T.E.L sur la production d'hydrogène [145] montrent respectivement un rendement radiolytique  $G(H_2) = 2,7 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  (soit 0,26 molécule/100 eV) et  $G(H_2) = 2,9 \pm 0,3 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  ( $0,28 \pm 0,03$  molécule/100 eV) sous atmosphère saturée en argon avec de l'eau ultra pure.

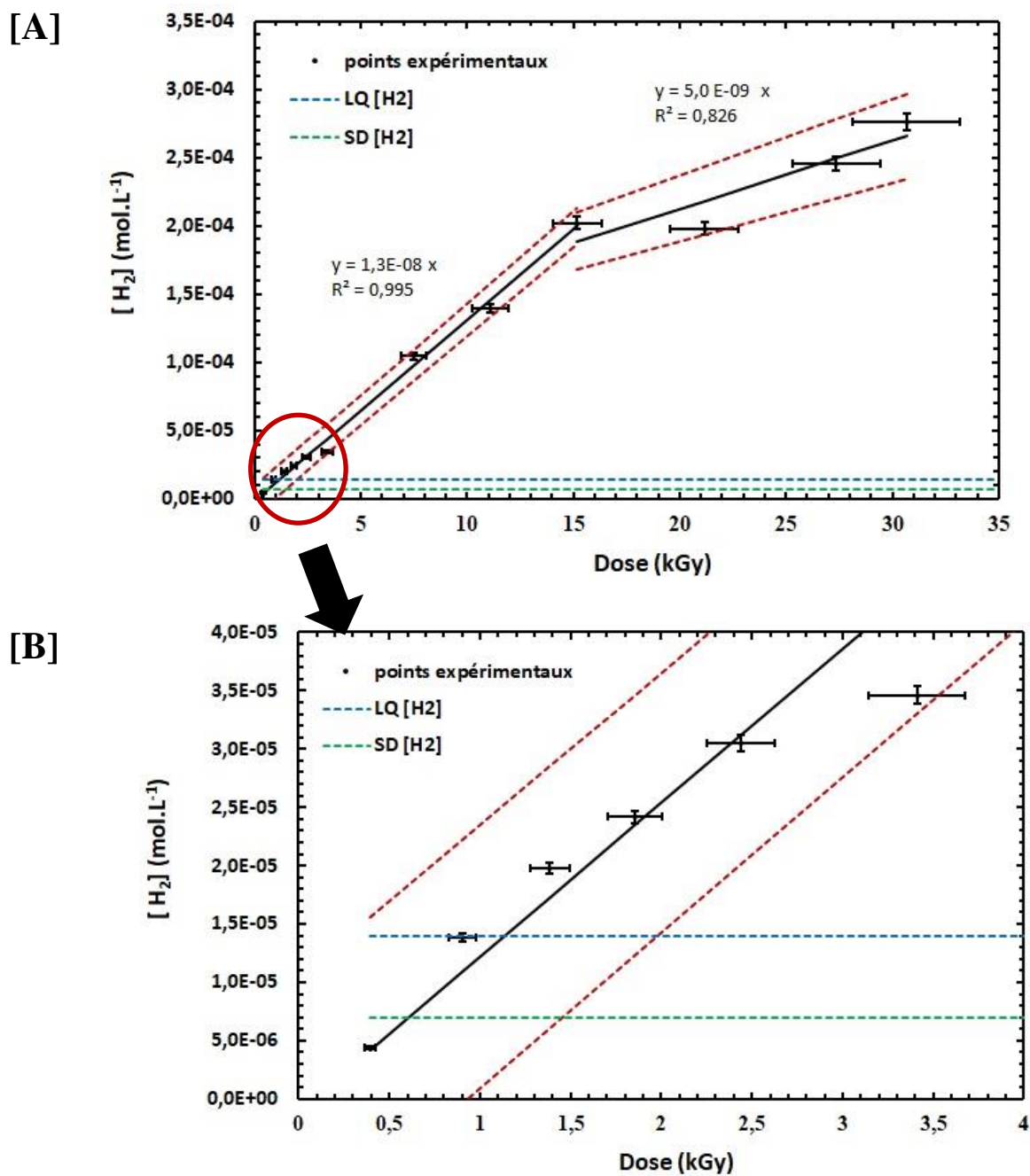


Figure 63 : [A] → évolution de la concentration en dihydrogène en fonction de la dose déposée par les rayons  $\gamma$  ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $D = 0-30,7 \pm 2,5 \text{ kGy}$ ,  $Atm = Ar$ ) dans le milieu eau/NaOH  $pH = 9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de  $0 \text{ à } 3,4 \pm 0,3 \text{ kGy}$ . \*Incertitude sur la pente de  $0 \text{ à } 15 \text{ kGy}$  :  $5,4 \%$  et incertitude sur la pente de  $15 \text{ à } 30 \text{ kGy}$  :  $19,6 \%$ .

La formation du dihydrogène se fait principalement grâce à deux espèces radiolytiques :  $e_{aq}^-$  et  $H\cdot$  (*Eq (65) à Eq (67)*).

**Tableau 16: Principales réactions de formation du dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau et la vitesse de réaction associée issus de la littérature**[79], [84], [146]–[148].

Ref [84], [146], [147]

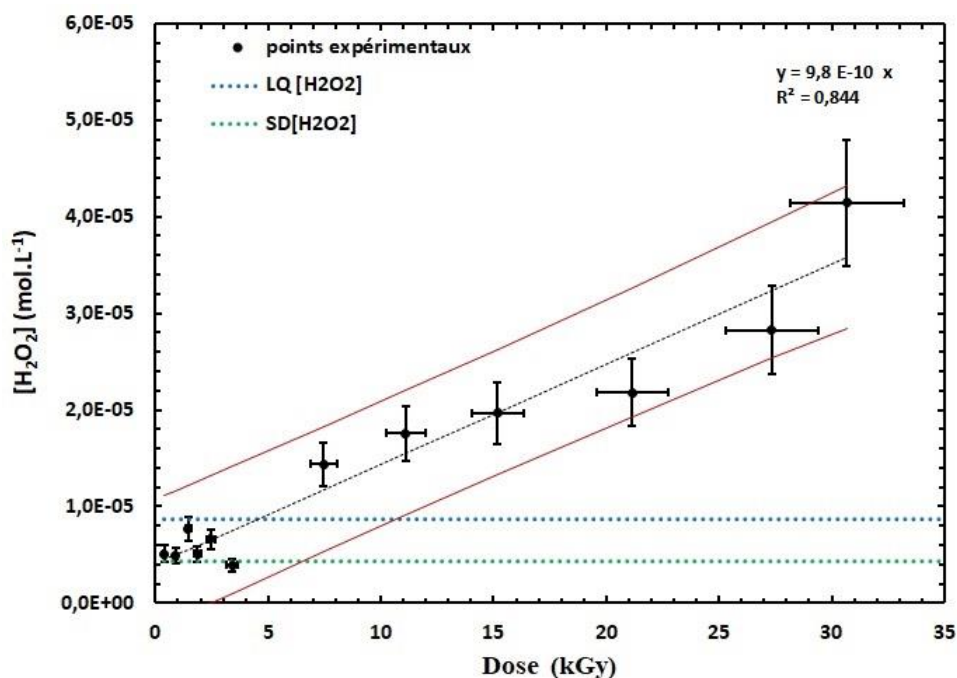
(k :  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

<b>Eq (65)</b>	$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2HO^-$	$5,5 \times 10^9$
<b>Eq (66)</b>	$e_{aq}^- + H^\bullet + H_2O \rightarrow H_2 + HO^-$	$2,5 \times 10^{10}$
<b>Eq (67):</b>	$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$	$7,8 \times 10^9$

Les valeurs de la littérature (0,26 [144] et  $0,28 \pm 0,03$  [145] molécule/100 eV) et celle obtenue expérimentalement ( $0,13 \pm 0,01$  molécule/100 eV) présentent un certain écart qui peut être expliqué par la présence de  $TiO_2$ . D'après la littérature, la présence de l'oxyde de titane favoriserait la formation du dihydrogène.

La seconde espèce intéressante à suivre est le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) qui est quantifié par le dosage de Ghormley suivi par spectrophotométrie UV-visible (*Chapitre 2, section III.C.2*). Le  $H_2O_2$  et ses précurseurs ( $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ) sont des oxydants vis-à-vis du soluté et par conséquent, ils peuvent oxyder le Np (+V). La Figure 64 montre l'évolution de la concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée dans le milieu. De 0 à  $7,5 \pm 0,6$  kGy, la formation de peroxyde d'hydrogène est relativement faible, ce qui induit peu de réactivité vis-à-vis du soluté tandis que de  $7,5 \pm 0,6$  à  $30,7 \pm 2,5$  kGy, la quantité augmente considérablement en solution. Le rendement radiolytique est déterminé à  $G(H_2O_2) = 9,8 \pm 1,72 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  (soit  $0,009 \pm 0,002$  molécule/100eV).

Ce faible rendement en peroxyde d'hydrogène s'explique par son mécanisme de formation sous rayonnement mais aussi par les conditions atmosphériques d'étude (argon).



**Figure 64:** Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée par les rayons  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min $^{-1}$ ,  $D = 0-30,7 \pm 2,5$  kGy,  $Atm = Ar$ ) dans le milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ).

\*Incertitude sur la pente de 17,5 %.

En effet, sous air, les espèces précurseurs de la formation de ce  $H_2O_2$  sont essentiellement : les radicaux hydrogène ( $H^\bullet$ ), hydroxyde ( $HO^\bullet$ ), hydroperoxyde ( $HO_2^\bullet$ ), mais aussi l'électron aqueux ( $e^-_{aq}$ ) qui réagissent ensemble selon les *Eq (68) à Eq (76)*.

**Tableau 17:** Equation de formation du peroxyde d'hydrogène et les vitesses des réactions associées issus de la littérature. Réaction de formation du radical hydroperoxyde intervenant dans la formation du peroxyde d'hydrogène.

	Ref [147]	Ref [84]	Ref [146]
	$k : dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$		
<i>Eq (68):</i> $HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$3,6 \times 10^9$	$5,5 \times 10^9$	
<i>Eq (69):</i> $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	Non mesuré		$1,9 \times 10^{10}$
<i>Eq (70):</i> $H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	$2,1 \times 10^{10}$	Non mesuré	$2,1 \times 10^{10}$
<i>Eq (71):</i> $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$7,0 \times 10^5$	Non mesuré	$9,7 \times 10^7$

<b>Eq (72):</b> $H^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$1,8 \times 10^{10}$	Non mesuré	
<b>Eq (73):</b> $H^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{\bullet-}$	$1,8 \times 10^{10}$	Non mesuré	
<b>Eq (74):</b> $e_{aq}^{-} + O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet-} + HO^{-}$	$1,3 \times 10^{10}$	Non mesuré	
<b>Eq (75):</b> $H_2O + HO_2^{\bullet-} \rightarrow H_2O_2 + HO^{-}$	Non mesuré		
<b>Eq (76):</b> $HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	$2,7 \times 10^7$	Non mesuré	$2,7 \times 10^7$

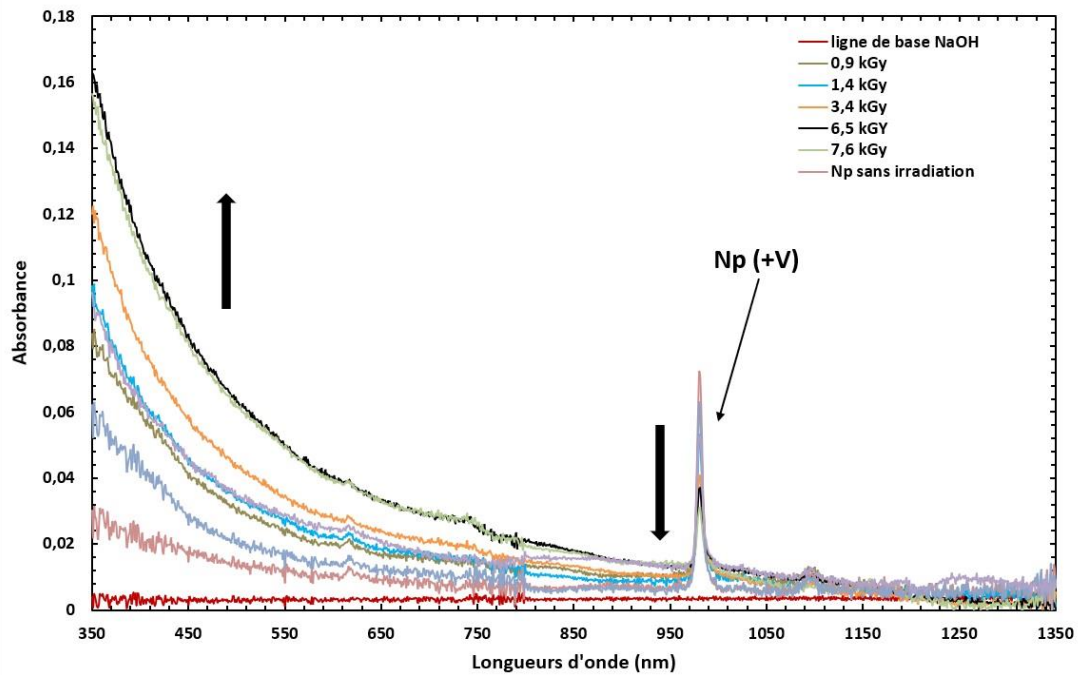
Les radicaux hydroperoxyde proviennent de l'interaction des électrons aqueux et des radicaux d'hydrogène avec l'oxygène dissous (**Eq (69) à Eq (70)**). Ce radical étant formé, il peut également réagir avec les autres espèces de la radiolyse (**Eq (71) à Eq (72)**) participant ainsi à la formation du peroxyde d'hydrogène. Cependant, dans les conditions d'étude sous atmosphère argon, les **Eq (69) à Eq (75)** ne participent pas à la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ce qui explique que le rendement radiolytique du peroxyde d'hydrogène est plus faible que sous atmosphère air ( $\approx 6,8 \times 10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup> ce qui correspond à  $\approx 0,65$  molécule/100eV) [149].

L'atmosphère n'est pas l'unique facteur qui peut influencer les rendements radiolytiques, il faut également vérifier l'influence du pH. Au cours de l'irradiation du milieu, sur la gamme de doses de 0 à (30,7 ± 2,5) kGy, il a été vérifié que le pH reste stable avec une valeur moyenne de 8,5 ± 0,1.

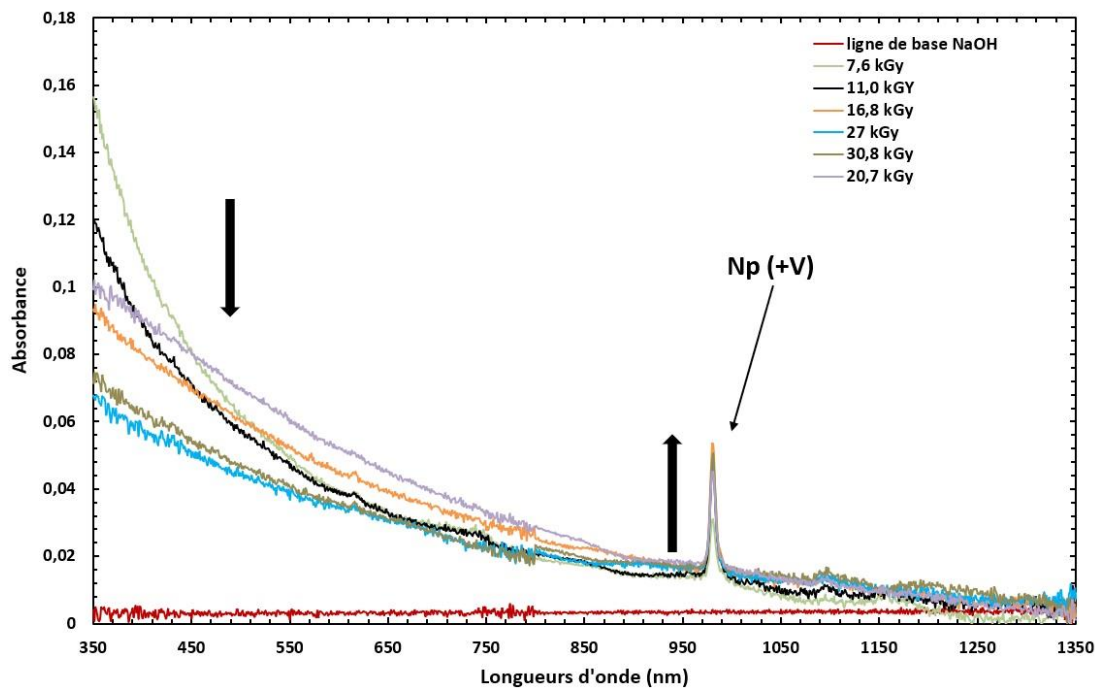
### III.B. Spéciation du Neptunium en fonction de la dose reçue

Le milieu étant défini, le Np est introduit dans ce dernier. Sachant que la stabilité du degré d'oxydation du Np (+V) a été vérifiée sur une période de 27 jours (*Chapitre 3, section IV*), il est possible d'irradier par des rayonnements  $\gamma$  de notre irradiateur les solutions, sur une gamme de dose allant de 0 à 30,7 ± 2,5 kGy. Les spectres UV-Vis-NIR de chaque échantillon ont été acquis entre 350 et 1350 nm avec une cuve de trajet optique de 10 mm nécessitant un montage particulier décrit dans le *chapitre 2 section III.C.1*.

[A]



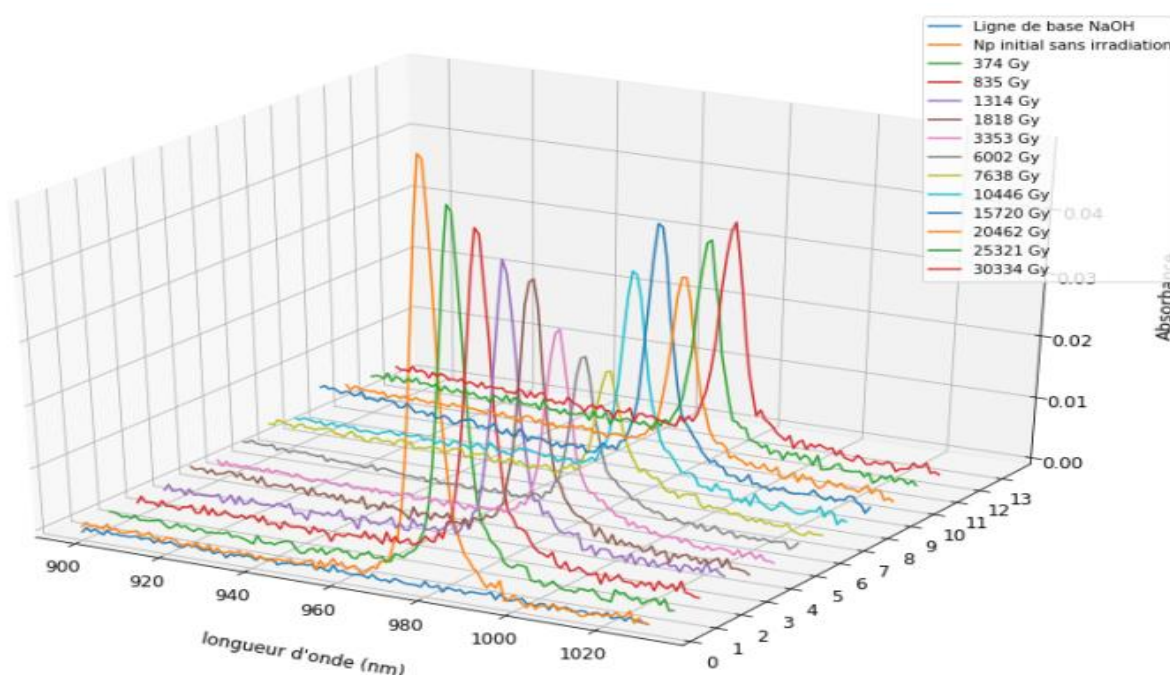
[B]



**Figure 65: [A] évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np avec la bande du Np (+V) à 981 nm ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $Atm = Ar$ ) pour une gamme de dose de 0 à  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ . [B] évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np pour une gamme de dose de  $7,8 \pm 0,6$  à  $30,7 \pm 2,5 \text{ kGy}$ .**

Les Figure 65 [A] et [B] montrent l'évolution de la solution initiale ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) au cours de l'irradiation  $\gamma$  sur une gamme de dose de 0 à

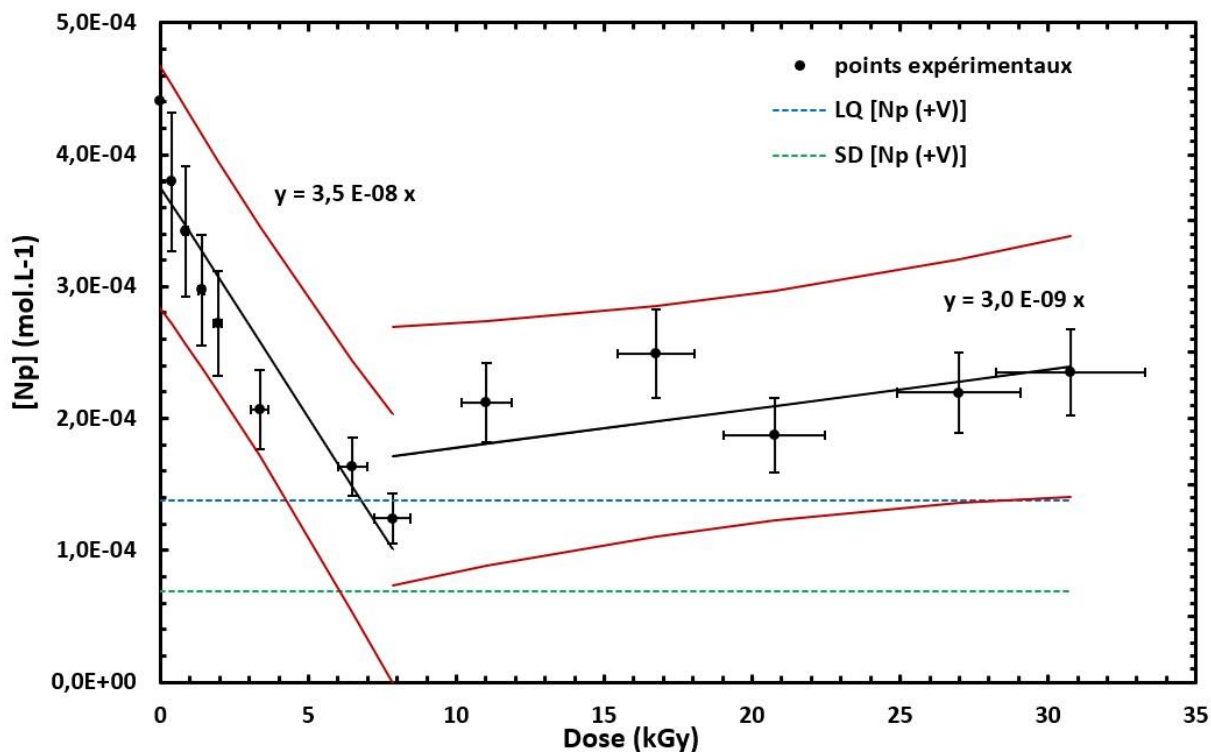
$30,8 \pm 2,5$  kGy. Cette dernière met en évidence deux parties bien distinctes sur le spectre d'absorption. La première se situe sur la gamme de 350 à 800 nm, où une évolution de la ligne de base est observée ce qui est caractéristique d'une diffusion de lumière induite par l'espèce formée. Cette diffusion révèle dans ce cas la présence de particules en suspension ce qui permet par conséquent d'en déduire que sous irradiation  $\gamma$ , un précipité/colloïde de Np est formé. Quant à la partie correspondant à la gamme de 800 à 1350 nm, une modification de l'intensité de la bande à 981 nm (correspondant à la bande d'absorption du Np(V)) est constatée (Figure 66) au cours de l'irradiation  $\gamma$ .



**Figure 66 : agrandissement de l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np représentée en 3D sur la gamme 900-1050 nm montrant ainsi l'absorbance du Np(+V) à 981 nm ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $pH = 9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $Atm = Ar$ ) en fonction de la dose déposée.**

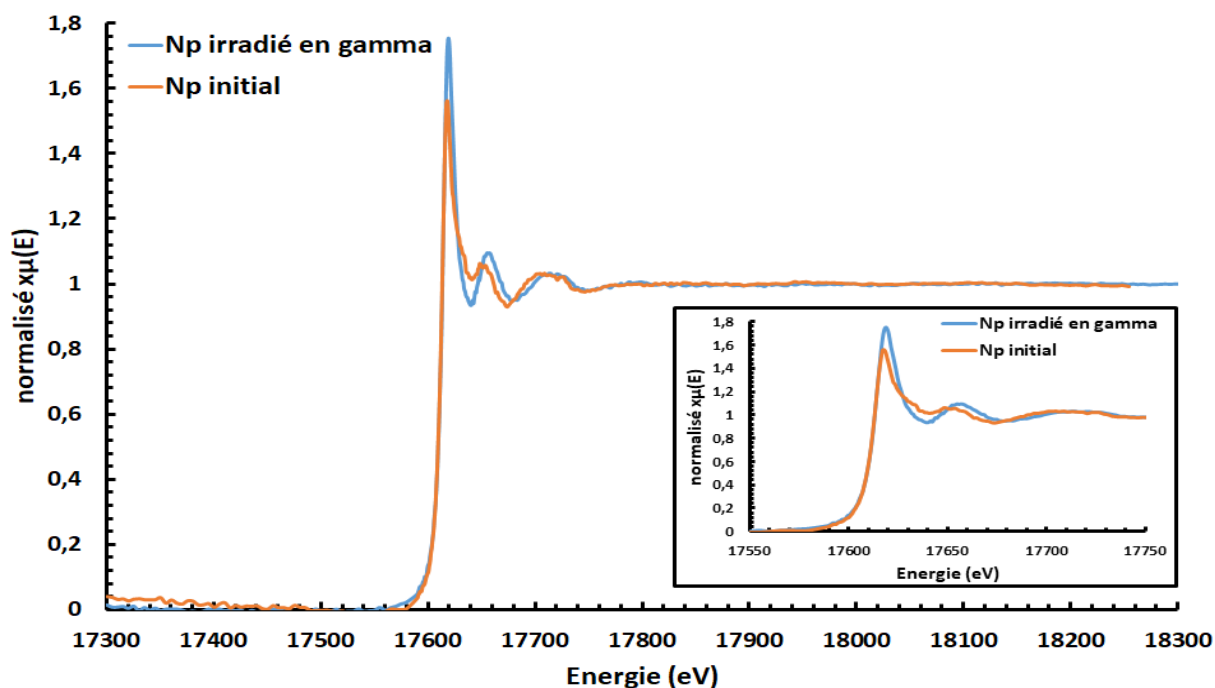
Entre une dose déposée de 0 à  $7,8 \pm 0,6$  kGy, une diminution de la concentration en Np (+V) est observée sur les spectres. La concentration en Np (+V) initiale est de  $4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et atteint une valeur de  $1,2 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour une dose de  $7,8 \pm 0,6$  kGy, ce qui correspond à une proportion de Np (+V) de  $28 \pm 6$  % restant en solution. Cette chute est attribuée à la formation d'un précipité. Au-delà de  $7,8 \pm 0,6$  kGy et jusqu'à une dose de  $30,7 \pm 2,5$  kGy, une lente augmentation de la concentration en Np (+V) en solution est

observée, avec, à terme, une concentration de Np (+V) de  $2,4 \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Figure 67) ce qui représente  $53 \pm 11 \%$  de la concentration initiale.



**Figure 67 : évolution de la concentration du Np (+V) en milieu eau/NaOH pH  $9,0 \pm 0,1$  ( $[\text{NaOH}] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la dose déposée ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $\text{Atm} = \text{Ar}$ , Dose totale =  $30,8 \pm 2,5 \text{ kGy}$ )**

La formation d'un précipité/colloïde et la variation de l'intensité de la bande à 981 nm montrent l'impact de la radiolyse sur le Np (+V) ainsi que l'impact sur la structure chimique de celui-ci. Ainsi, avant d'en déduire les mécanismes impliquant les espèces formées au cours de la radiolyse ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet \dots$ ), la détermination du degré d'oxydation est primordiale car celle-ci permettra d'en déduire si les réactions radiolytiques sont plutôt oxydantes ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou réductrices ( $e_{aq}^-$ ,  $\text{H}^\bullet$ ) envers le Np (+V). Ainsi, une analyse XANES de l'échantillon pour lequel l'intensité de la bande à 981 nm est la plus faible (échantillon irradié à une dose déposée de  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ ) est effectuée sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Figure 68).



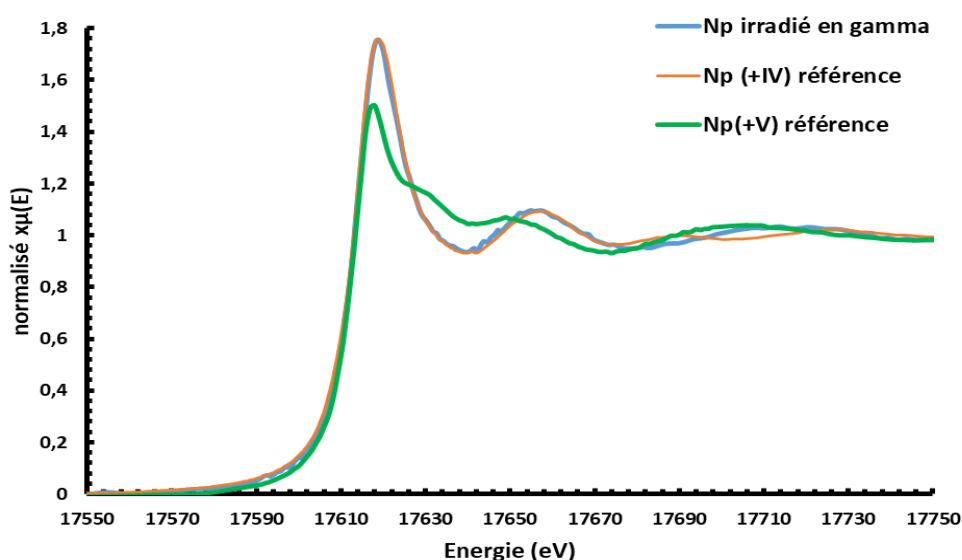
**Figure 68 : spectres XANES de l'espèce initiale de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu eau/NaOH à  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  (en orange) et de l'espèce obtenue lors de l'irradiation  $\gamma$  à une dose de  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$  ( $E = 0,66 \text{ MeV}$ ,  $DD = 7,4 \text{ Gy.min}^{-1}$ ,  $\text{Atm} = \text{Ar}$ ) dont la concentration en Np (+V) restante en solution est de  $1,2 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (en bleu).**

La courbe orange représente l'espèce initiale correspondant à  $86 \pm 4 \%$  de Np (+V) et  $14 \pm 5 \%$  de Np (+IV) (décrit dans le *chapitre 3 Section III.D*). En comparant cette dernière à l'allure de la courbe bleue, il est constaté que la ligne blanche augmente en intensité (+ 0,2 norm.absorption) et se décale vers les hautes énergies. En effet, le maximum de la ligne blanche de l'espèce initiale est de 17617,5 eV et le point d'inflexion est de 17613,8 eV (*chapitre 3, section III.D « Dissolution de l'espèce et détermination de son état d'oxydation »*) tandis que pour l'espèce sous irradiation  $\gamma$  le maximum de la ligne blanche est de 17618,6 eV et le point d'inflexion est de 17614,7 eV. À noter également que la seconde bande se déplace et s'intensifie (courbe *bleue*) ce qui est caractéristique d'un changement d'état d'oxydation.

En se référant aux travaux décrits dans la littérature [45] ainsi qu'à l'allure des spectres de références dans l'eau, il peut être déduit que la solution irradiée sous  $\gamma$  est composée principalement de Np (+IV) (Figure 69).

**Tableau 18 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les états d'oxydation du Np (+IV), (+V) et (+VI) [44].**

Espèce	Ref :[45]		Spectre de référence [44]	
	MS(eV)	MD(eV)	MS (eV)	MD (eV)
<b>Np (+IV)</b>	17619	NC	17618,9	17615,6
<b>Np (+V)</b>	17618	NC	17617,6	17614,1
<b>Np (+VI)</b>	17620	NC	17619,8	17616,6



**Figure 69 : spectre XANES de la solution de Np en milieu eau/NaOH pH = 9,0 ± 0,1 irradiée par  $\gamma$  à une dose de 7,8 ± 0,6 kGy (en bleu), spectre XANES de la référence Np (+IV) dans l'eau obtenue en appliquant un potentiel -550 mV (en orange) et spectre XANES de la référence Np (+V) dans l'eau obtenue en appliquant un potentiel de 750mV (en vert) [44].**

Dans un second temps, l'analyse par la « linear combinaison fitting (LCF)», dont le principe est décrit dans le Chapitre 2, confirme que 80 ± 3 % de l'échantillon est composé de Np (+IV). Les 20 ± 3 % restants correspondent au Np (+V). Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par analyse spectrophotométrie UV-vis-NIR où le pourcentage de Np (+V) en solution restant est de 28 ± 6 % (Figure 66 et Figure 67).

En résumé, sous rayonnement  $\gamma$ , le Np (+V) se réduit sous forme de précipité/colloïde de Np (+IV) pour des doses de 0 à  $7,8 \pm 0,6$  kGy puis ce dernier se ré-oxyde en Np (+V) à plus fortes doses (Figure 67). Afin de comprendre ce mécanisme de réduction/oxydation sous rayonnement, une étude des produits de la radiolyse de l'eau, tels que le dihydrogène et le peroxyde d'hydrogène, combinée avec le suivi du pH, a été effectuée.

### III.C. Les produits de la radiolyse

Les rayonnements  $\gamma$ , possédant un faible T.E.L, (*chapitre 1 Section III.A.2*) initient un dépôt d'énergie sur une longue distance impliquant ainsi un éloignement des grappes d'ionisation. Ces grappes sont le berceau de la formation des radicaux et des ions sous rayonnement. L'éloignement de ces grappes conduit à une plus faible probabilité de recombinaison des radicaux entre eux ce qui favorise l'interaction radical-soluté [75]. La Figure 70 montre l'évolution de la production de dihydrogène en fonction de la dose déposée en présence et en absence de Np. Comme énoncé précédemment dans la section « III.A. *Etude du milieu NaOH pH = 9,0 ± 0,1* », le rendement radiolytique du dihydrogène dans le milieu d'intérêt sur la gamme 0 à  $15,2 \pm 1,2$  kGy est de  $1,3 \pm 0,1 \times 10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup> (soit  $0,13 \pm 0,01$  molécule/100eV) et sur la gamme  $15,2 \pm 1,2$  kGy à  $30,7 \pm 2,5$  kGy, est de  $5,0 \pm 0,5 \times 10^{-9}$  mol.J<sup>-1</sup> (soit  $0,048 \pm 0,005$  molécule/100eV). En ajoutant le neptunium, ce dernier reste constant sur la gamme de dose étudiée (pas d'atteinte de plateau) avec une valeur de  $1,4 \pm 0,1 \times 10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup> (soit  $0,14 \pm 0,01$  molécule/100eV).

En comparant le milieu sans et avec Np, la différence de rendement reste faible (comprise dans les incertitudes) pour des faibles doses (0 à  $16,8 \pm 1,3$  kGy) mais sur des plus fortes doses ( $16,8 \pm 1,3$  à  $30,8 \pm 2,5$  kGy), un écart conséquent est observé (3 fois supérieur). Davantage de dihydrogène est produit en présence de Np qui semble avoir une influence sur la production du dihydrogène et favorise sa formation.

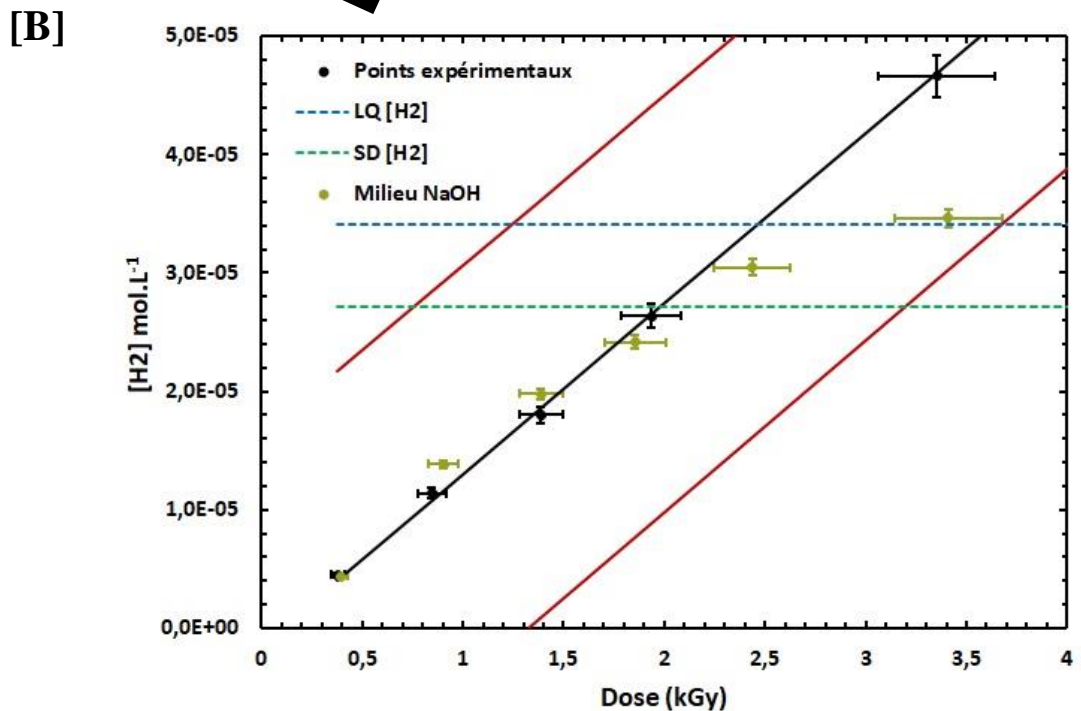
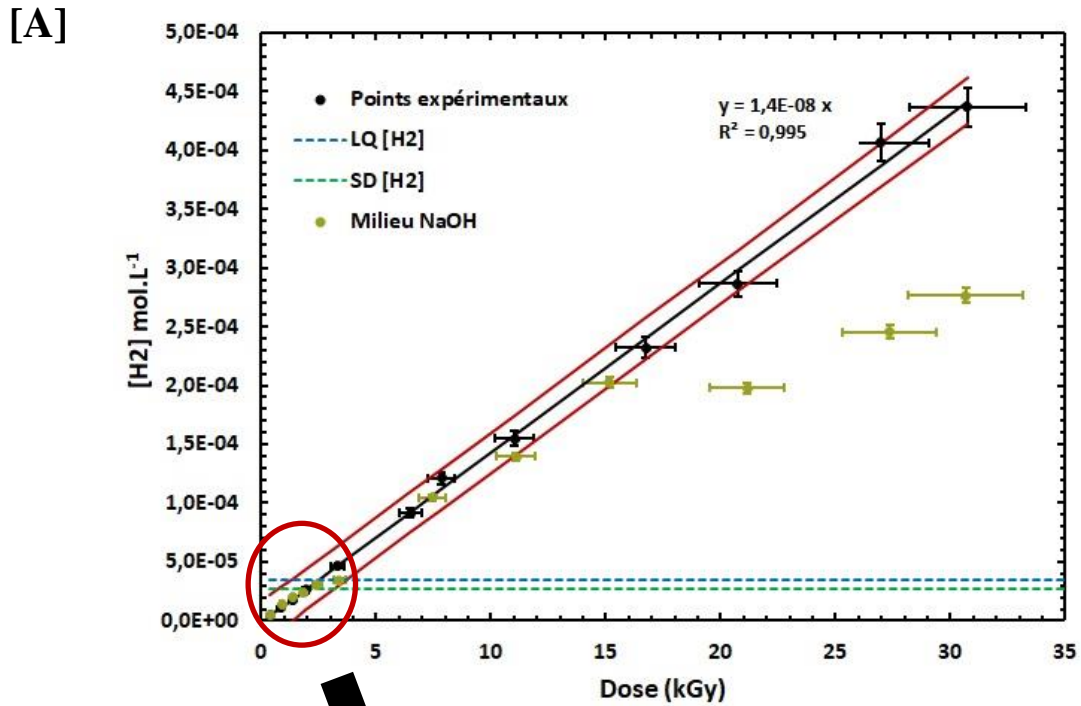
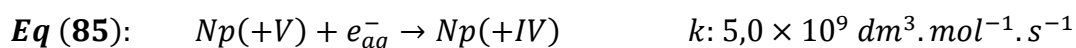
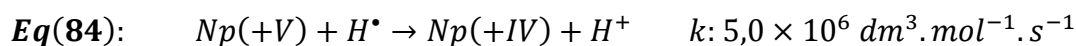
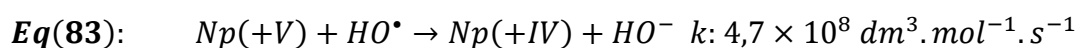
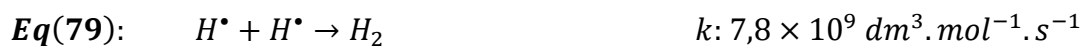
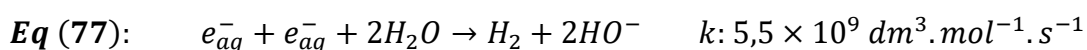


Figure 70 : [A] → évolution de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée (0 à  $30,8 \pm 2,5$  kGy) sous irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [en vert] dans le milieu NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à un  $pH = 9,0 \pm 0,1$ . [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de 0 à  $3,4 \pm 0,3$  kGy. \*Incertitude sur la pente : 3,2 %.

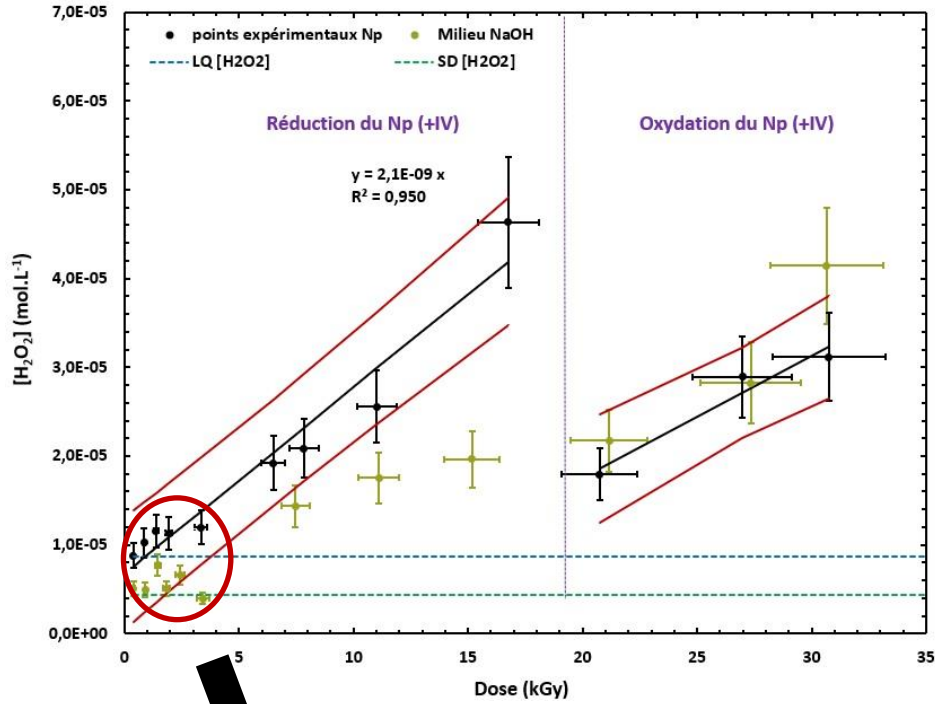
Cet écart peut s'expliquer par les équations suivantes [4], [84], [146], [147], [150]:



En effet, dans la littérature, quelques auteurs [4], [150] ont étudié la réactivité du Np (+V) avec les différentes espèces de la radiolyse de l'eau et ont montré que l'électron aqueux possède une forte réactivité avec le Np (+V) ( $k = 5,0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en milieu acide) comparé aux autres espèces radicalaires (pour  $HO^\bullet$ ,  $k = 4,7 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et pour  $H^\bullet$ ,  $k = 5,0 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (**Eq (83) à Eq (85)**). Cette réaction entre en concurrence avec celles de formation du dihydrogène uniquement dans le milieu (**Eq (77) à Eq (79)**). Ce mécanisme induit une réduction du Np (+V) par l'électron aqueux en solution. Cependant, sur la gamme de doses de réduction du Np (+V) ( $0 \text{ à } 7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ ), cette hypothèse ne peut être confirmée, car aucune différence significative n'est observée sur cette gamme de dose.

Une autre espèce formée au cours de la radiolyse est tout aussi importante dans la compréhension du mécanisme, il s'agit du peroxyde d'hydrogène. L'évolution du  $H_2O_2$  au cours de l'irradiation est représentée sur la Figure 71.

[A]



[B]

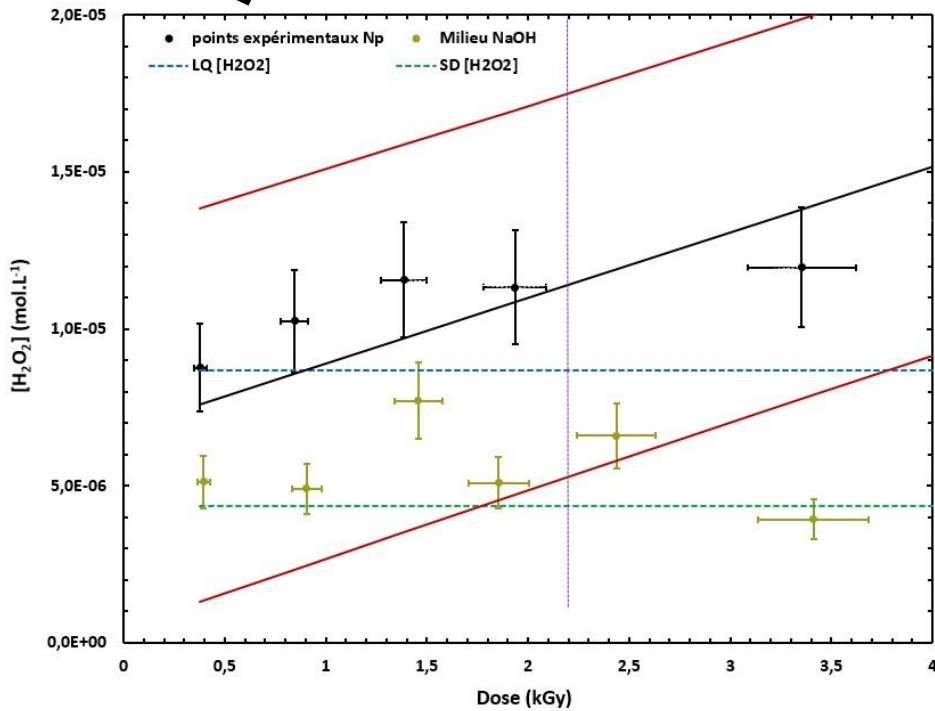


Figure 71 : [A] → évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée (0 à  $30,8 \pm 2,5$  kGy) sous irradiation  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [en vert] dans le milieu NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à un pH =  $9,0 \pm 0,1$ . [B] → zoom, sur l'intervalle de dose de 0 à  $3,4 \pm 0,3$  kGy. \*Incertitude sur la pente : 17,3 %.

Sur cette Figure 71, deux mécanismes se produisent, le premier se situant sur la gamme de dose allant de 0 à  $16,8 \pm 1,3$  kGy, où la quantité de peroxyde d'hydrogène est plus importante (environ deux fois supérieure) en présence de Np que celle produite uniquement dans le milieu. Ce constat montre que les radicaux HO•, précurseurs de la formation de peroxyde d'hydrogène (*Eq (82)*), sont moins consommés par les autres produits de la radiolyse tels que l'électron aqueux (*Eq (80)*), le radical H• (*Eq (81)*) ou la molécule H<sub>2</sub> dans la chaîne d'Allen. Cette observation est en accord avec l'évolution de la spéciation du Np (Figure 67). En effet, sur cette gamme de dose, le Np (+V) va réagir préférentiellement avec les électrons aqueux ou les radicaux H• pour se réduire en Np (+IV), permettant ainsi l'accumulation du peroxyde d'hydrogène en solution. Cependant, à partir d'une dose d'environ  $7,8 \pm 0,6$  kGy, un équilibre entre l'état d'oxydation (+V) [ $20 \pm 3$  %] et (+IV) [ $80 \pm 3$  %] a été observé lors du suivi du Np par spectroscopie UV-Vis-NIR, ce qui indique que l'électron aqueux ne réagit plus avec le Np (+V) et a donc pour conséquence une augmentation de la production du d'hydrogène. Quant à la quantité de peroxyde d'hydrogène, celle-ci chute diminue brutalement pour revenir à une quantité équivalente à celle du milieu. Ce résultat montre ainsi que la chaîne d'Allen est de nouveau possible et qu'une partie des radicaux hydroxyles réagit avec le Np (+IV) selon la réaction suivante :



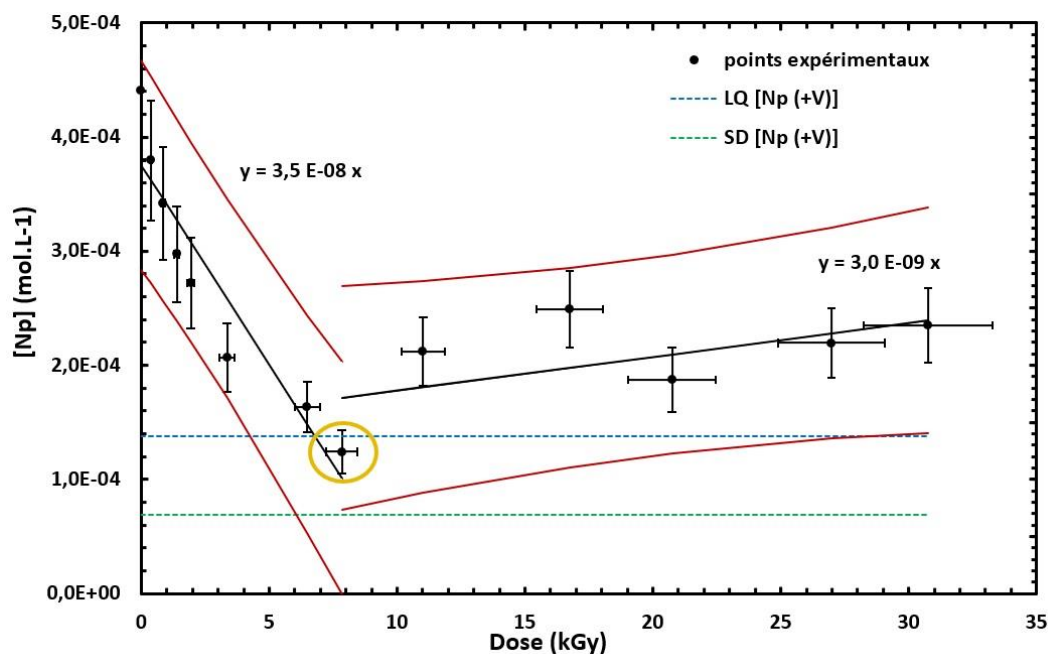
L'espèce Np (+IV) se ré-oxyde en Np (+V), ce qui est confirmé sur la Figure 67.

Un suivi du pH au cours de l'irradiation a également été effectué et montre qu'il diminue légèrement de  $8,9 \pm 0,1$  à  $8,4 \pm 0,1$  après irradiation ce qui est comparable à celui du milieu (pH =  $8,5 \pm 0,1$ ). Cette variation n'est pas suffisamment significative pour indiquer qu'il y a une influence non négligeable de la radiolyse sur le pH et donc sur la spéciation du Np.

En conclusion, la réduction du Np (+V) en (+IV) se fait essentiellement avec l'électron aqueux ce qui explique que le rendement en dihydrogène ne change pas sur une gamme de doses de 0 à  $16,8 \pm 1,3$  kGy. En effet, une partie des électrons aqueux étant consommés par le Np (+V) ne réagissent plus avec les radicaux hydroxyles. Cette réaction va permettre d'augmenter la quantité de radicaux hydroxyles en solution et donc de favoriser la recombinaison de ces derniers pour former le peroxyde d'hydrogène ce qui explique l'augmentation de son rendement. A une dose d'environ  $7,8 \pm 0,6$  kGy, un équilibre Np (+IV)/Np (+V) en solution est présent. Les radicaux HO• et le peroxyde d'hydrogène se trouvant en grande quantité en solution peuvent interagir avec le Np (+IV) hydrolysé

(pH d'hydrolyse :  $\text{pH} \approx 1$  [31]) pour l'oxyder. Au final à une dose de  $30,8 \pm 2,5$  kGy, la solution contient  $80 \pm 3$  % de Np (+IV) et  $20 \pm 3$  % de Np (+V), est ensuite caractérisée par EXAFS afin de définir la structure de l'espèce obtenue sous rayonnement  $\gamma$ .

### III.D. Structure chimique du composé caractérisé par EXAFS



**Figure 72 : échantillon irradié  $\gamma$  ( $E = 0,66$  MeV,  $DD = 7,4$  Gy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ , Dose totale :  $7,8 \pm 0,6$  kGy) en milieu eau/NaOH ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) à  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  choisi (cercle jaune vert) pour la caractérisation de l'espèce réduite par EXAFS.**

L'espèce étudiée par EXAFS est l'échantillon irradié à une dose de  $7,8 \pm 0,6$  kGy (Figure 72). Il s'agit de la solution où la proportion en Np (+IV) est la plus importante. La Figure 73 représente le spectre EXAFS en  $k^3$  du mélange  $20 \pm 3$  % de Np (+V) et  $80 \pm 3$  % de Np (+IV) avec  $k = 1,5-8 \text{ \AA}^{-1}$  (Hanning :  $dk=1$ ). La Figure 74 représente la transformée de Fourier du signal EXAFS en  $k^3$  de l'échantillon initial et de celui-ci soumis au rayonnement  $\gamma$ . Comme vu précédemment dans le chapitre 3 section « III.E. Np (+V) en solution eau/NaOH  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$ , structure déterminée par EXAFS », la présence de plusieurs états d'oxydation rend difficile la détermination de la structure chimique et plus particulièrement de l'environnement chimique de l'atome sondé.

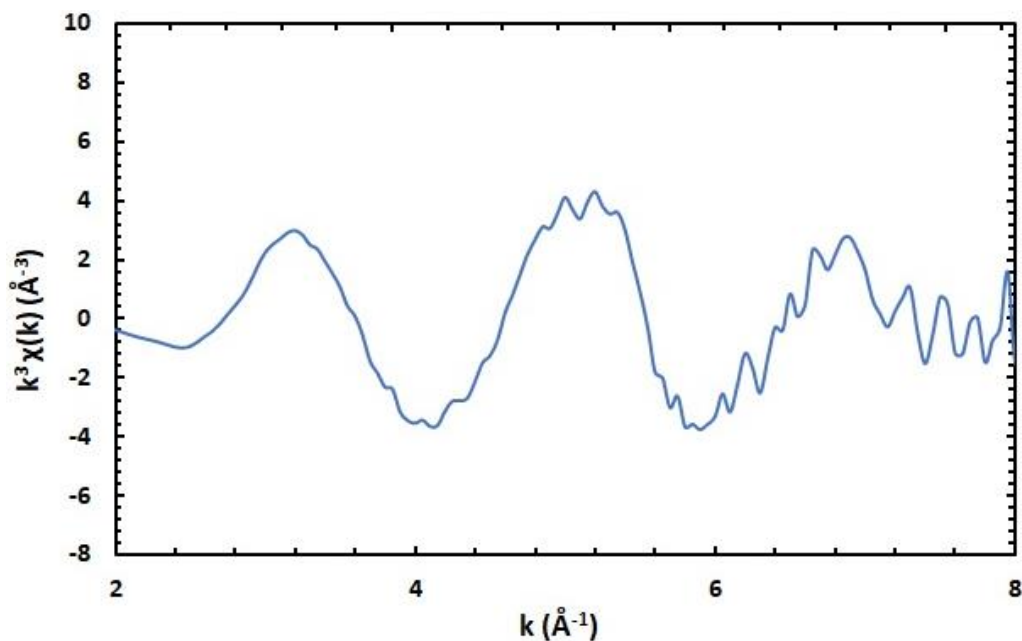


Figure 73 : spectre EXAFS du signal du mélange  $20 \pm 3 \%$  Np (+V) et  $80 \pm 3 \%$  Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  en milieu NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  avec une fenêtre de fit  $k = 1,5$  à  $8 \text{ \AA}^{-1}$ .

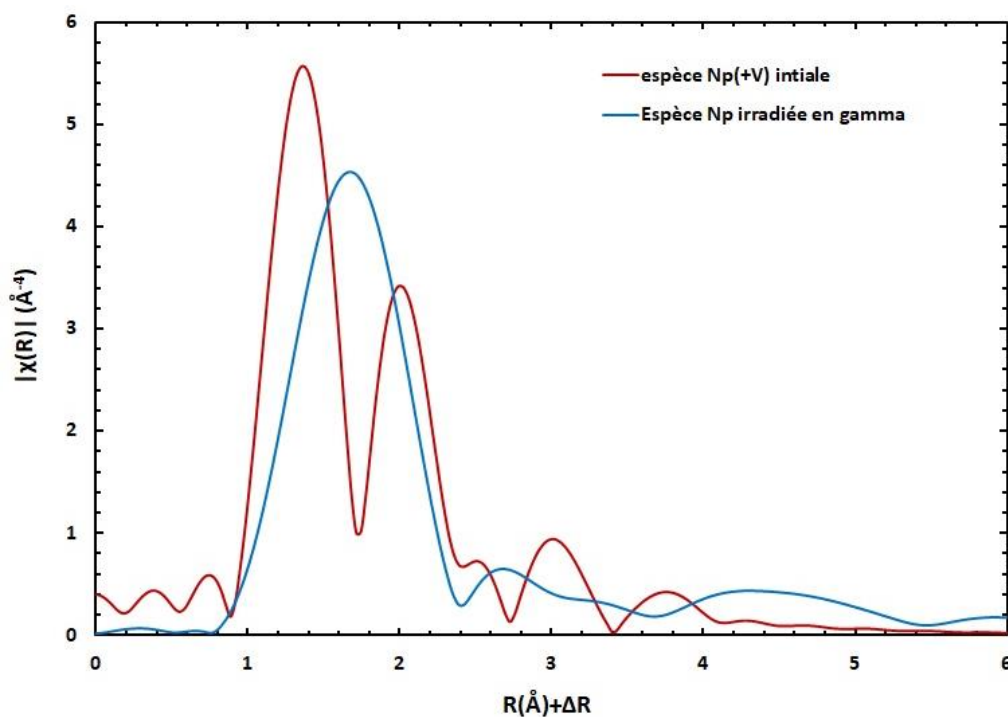
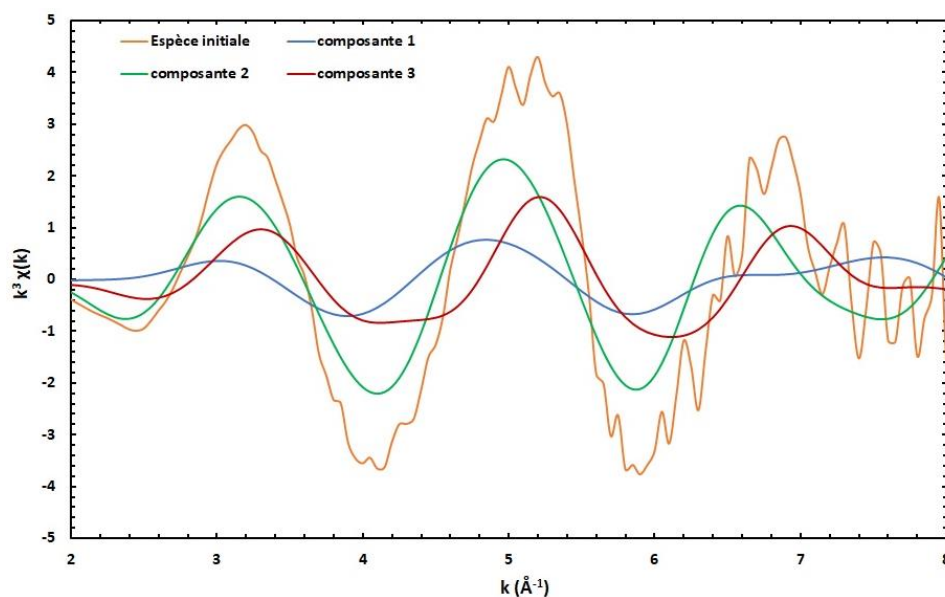
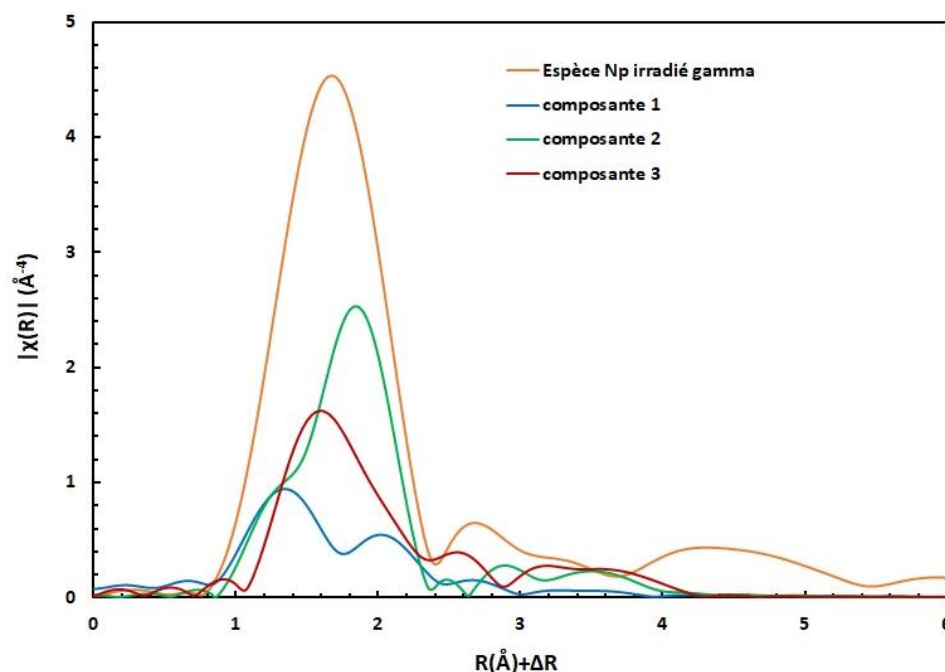


Figure 74 : transformée de Fourier du signal EXAFS du mélange  $20 \pm 3 \%$  Np (+V) et  $80 \pm 3 \%$  Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  en milieu NaOH à pH =  $9,0 \pm 0,1$  [bleu]. Transformée de Fourier de la composante 1 spectre initial contenant  $86 \pm 4 \%$  de Np (+V) en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  [rouge] avec une fenêtre de fit (HANNING)  $R+\Delta R$  de 1 à 4 Å.

Le logiciel ITFA développé par A.Rossberg et.al [108] est à nouveau utilisé ici, son principe est décrit dans le *chapitre 2 section II.D.4*. Ce dernier a permis de mettre en évidence trois composantes principales qui sont représentées sur les Figure 75 et Figure 76.



**Figure 75 : spectre EXAFS du mélange  $20 \pm 3\%$  de Np (+V) et  $80 \pm 3\%$  de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  (en orange) et les spectres des composantes qui le constituent (en bleu, rouge et vert).**

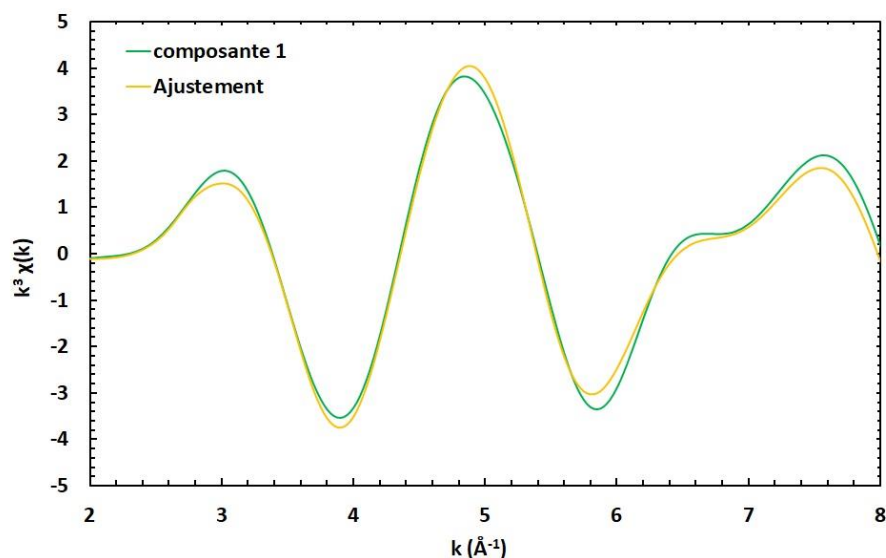


**Figure 76 : transformée de Fourier du signal EXAFS du mélange  $20 \pm 3\%$  de Np (+V) et  $80 \pm 3\%$  de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\gamma$  (en orange) et les composantes qui le constituent (en bleu, rouge et vert).**

La composante 1 représente les  $20 \pm 3$  % du Np (+V) présent dans la solution tandis que les composantes 2 et 3 représentent les  $80 \pm 3$  % de Np (+IV). Ces composantes sont analysées par le logiciel Artémis [137].

### III.D.1. Analyse de la composante 1

[A]



[B]

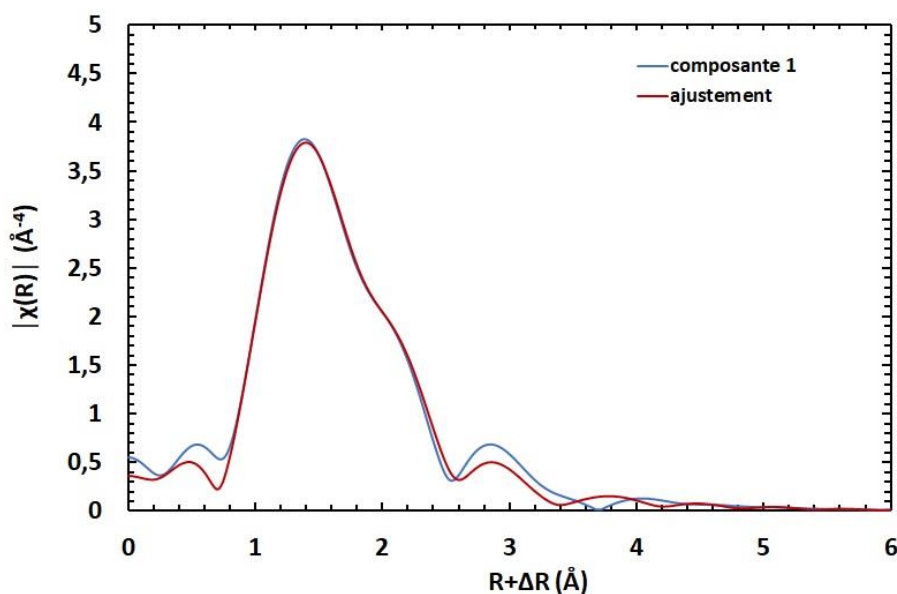


Figure 77 : [A] → spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{Å}$ , R factor = 0,4 %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,43 \pm 0,17$  eV.

L'amplitude montre un double massif situé entre  $R+\Delta R = 1$  et  $2,5 \text{ \AA}$ . Ce massif renferme trois contributions différentes qui sont dues aux atomes d'oxygène situés à différentes distances par rapport au Np (Tableau 19). Le premier oxygène présent dans cette structure se situe à  $1,83 \pm 0,01 \text{ \AA}$  correspondant aux atomes du neptunyle [39].

**Tableau 19 : résultats de l'ajustement de la composante 1 de l'échantillon irradié en gamma à  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ , calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor :  $0,4\%$ ,  $\Delta E_0 = -0,43 \pm 0,17 \text{ eV}$  et  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$ .**

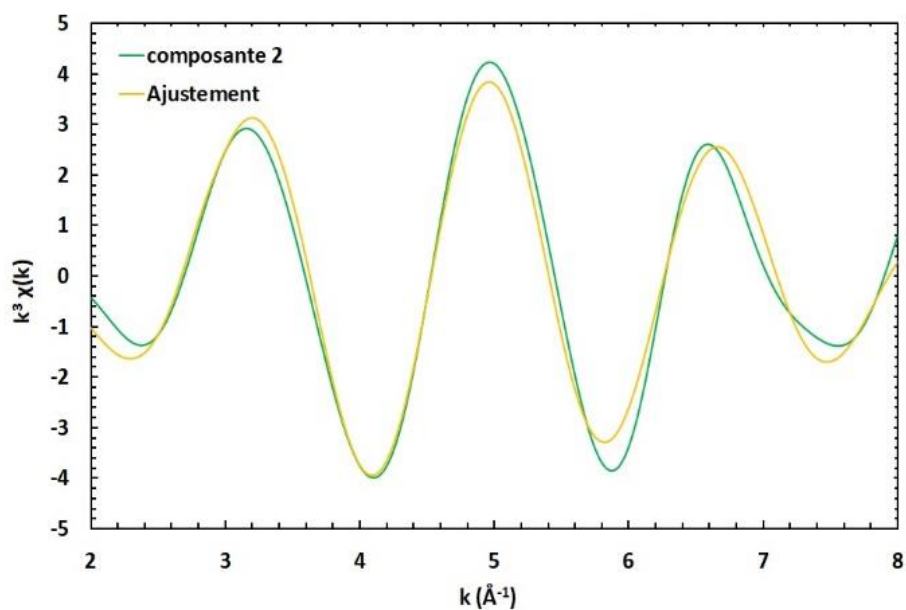
Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
<b>O<sub>1</sub></b>	2,0	$1,83 \pm 0,01$	0,0060	Np=O
<b>O<sub>2</sub></b>	2,0	$2,26 \pm 0,01$	0,0017	Np-O
<b>O<sub>3</sub></b>	6,0	$2,49 \pm 0,01$	0,0057	Np-OH <sub>2</sub>
<b>Diffusion multiple liée aux atomes d'oxygène du neptunyle</b>				
<b>@O<sub>1</sub>@O<sub>1</sub></b>	6,0	$3,70 \pm 0,01$	0,0213	

La seconde distance se situe à  $2,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . D'après la littérature [139], cette dernière correspond au groupement hydroxyle comme pour la composante 1 de la page 106. La dernière contribution située à  $2,49 \pm 0,01$  est attribuée à six atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau. Nous pensons qu'identifier cinq ou six molécules d'eau revient au même.

Pour la composante 1, on peut donc proposer la formule  $\text{Np}^{+V}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ .

### III.D.2. Analyse de la composante 2

[A]



[B]

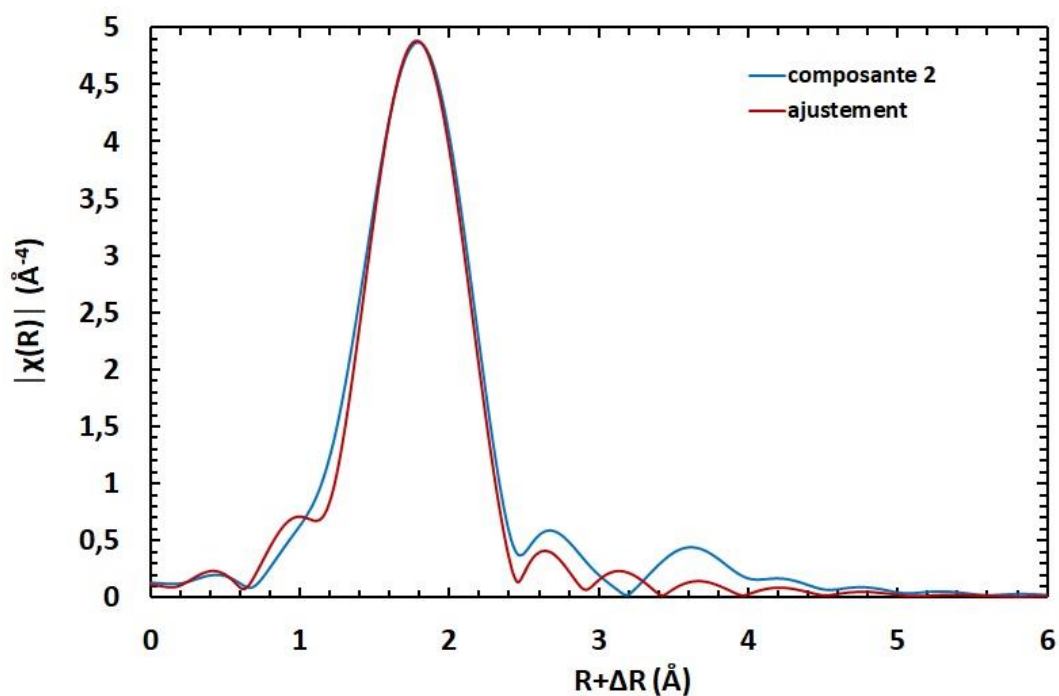


Figure 78 : [A] → spectre EXAFS de la composante 2 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 2 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{\AA}$ , R factor = 2,2 %,  $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = 0,14 \pm 0,38$  eV.

L'amplitude montre un grand massif situé entre  $R + \Delta R = 1$  et  $2,5 \text{ \AA}$ . Ce massif renferme en lui deux contributions différentes qui sont dues à des atomes d'oxygène situés à différentes distances par rapport au Np (Tableau 20). Le premier oxygène présent dans cette structure se situe à  $2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et la seconde distance se situe à  $2,47 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . La première distance correspond à des groupements hydroxyles terminaux [139] tandis que la distance à  $2,47 \text{ \AA}$  correspond à des liaisons d'oxygène provenant de molécule d'eau [43].

**Tableau 20 : résultats de l'ajustement de la composante 2 de l'échantillon irradié en gamma à  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ , calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,2%,  $\Delta E_0 = 0,14 \pm 0,38 \text{ eV}$  et  $S_0^2 = 0,9 \pm 0,1$**

Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
<b>O<sub>1</sub></b>	4,0	$2,29 \pm 0,01$	0,0019	Np=O
<b>O<sub>2</sub></b>	8,0	$2,47 \pm 0,01$	0,0053	Np-OH <sub>2</sub>

Ainsi, la structure finale de la composante 2, déterminée dans ce travail, est cohérente avec la littérature. En effet, comme évoqué dans le « *chapitre 1, paragraphe II.B.1* », le Np (+IV) peut se retrouver en solutions sous les formes suivantes  $\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$  (avec « n » compris entre 9 et 12) [30], [31],  $\text{Np}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$  (avec « n » qui vaut 1, 2, 3 ou 4),  $\text{NpO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou encore  $\text{Np}(\text{OH})_4$ .

Par conséquent, la composante 2 peut avoir comme Formule :  **$\text{Np}^{+IV}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8$**

### III.D.3. Analyse de la composante 3

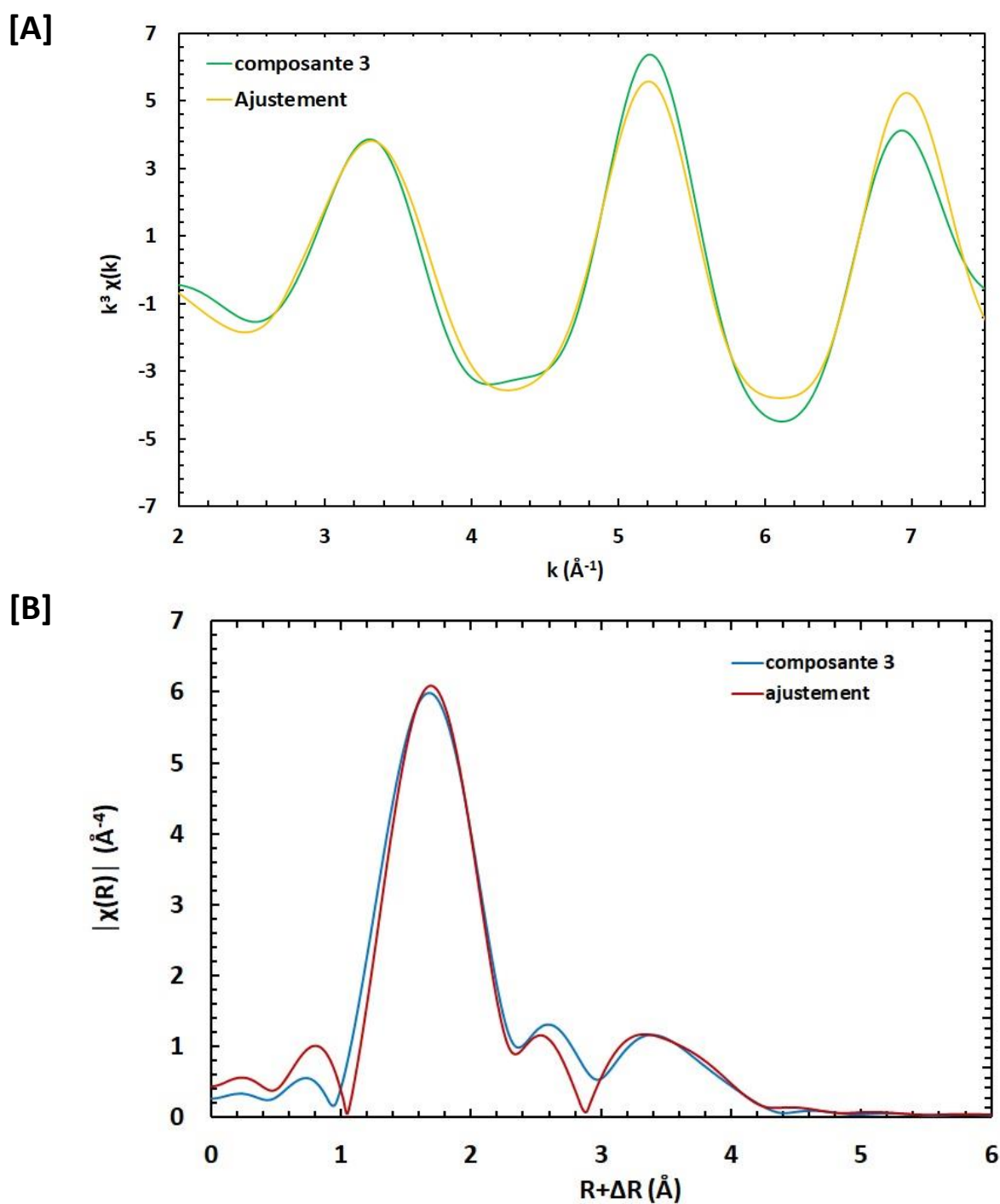


Figure 79 : [A] → spectre EXAFS de la composante 3 de l'espèce irradiée gamma à  $7,8 \pm 0,6$  kGy (vert) et son ajustement (jaune) avec  $k = 2$  à  $7,5$   $\text{\AA}$ . [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 3 (bleu) et ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{\AA}$ , R factor = 2,5 %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,13 \pm 0,46$  eV.

La transformée de Fourier de la composante 3, représentée sur la Figure 79, montre deux massifs principaux. Le premier situé entre  $R+\Delta R = 1,5 \text{ \AA}$  et  $2,5 \text{ \AA}$ , correspond à deux contributions dues aux oxygènes présents dans l'environnement de l'atome sondé. La première contribution située à  $2,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$  compte six oxygènes pouvant appartenir à une liaison pontante de type Np – O – Np [151] La second distance localisée à  $2,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , englobe quatre atomes d'oxygène. Cette dernière est attribuée à la liaison Np-OH.

Le second massif situé entre  $R+\Delta R = 3$  et  $4 \text{ \AA}$  indique la présence d'une distance Np - Np [139]. Il peut s'agir d'une interaction cation-cation Np (+IV)-Np (+IV) ou Np (+IV) - Np (+V) [152] ou celle-ci peut également correspondre à une distance Np-Np, de nature différente. Par exemple, à une liaison oxo de type Np-O-Np [152].

**Tableau 21 : résultats de l'ajustement de la composante 3 de l'échantillon irradié en gamma à  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ , calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 2,5%,  $\Delta E0 = -0,57 \pm 0,44 \text{ eV}$  et  $S_0^2 = 1,1 \pm 0,1$ .**

Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
O <sub>1</sub>	8,0	$2,32 \pm 0,01$	0,0051	Np-O-Np
O <sub>2</sub>	4,0	$2,63 \pm 0,10$	0,0437	Np-OH
Np	8,0	$3,71 \pm 0,03$	0,0157	Np···Np

Vu la complexité de la troisième composante, une hypothèse de structure ne doit être envisagée avec prudence. Il s'agirait d'une espèce Np (+IV), ayant pour formule :  $[\text{Np}(\text{OH})_4(\mu - \text{O})_8]_9$ . Malgré cette difficulté, cette dernière a permis de mettre en lumière la présence d'une autre espèce de Np (+IV) de nature différente formée sous irradiation  $\gamma$ .

## IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été mis en évidence que sous rayonnement à faible T.E.L, le Np (+V) a tendance à se réduire en Np (+IV) et se retrouve sous forme hydrolysée ou colloïdale.

Sous rayonnement X, grâce à la dosimétrie de Fricke, un débit de dose a pu être déterminé à une énergie donnée qui correspond à celle utilisée durant les expériences de spectroscopie d'absorption (18 keV) des rayons X. La valeur de ce dernier est de  $21 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$  sans atténuation, mais dans le cas où ce dernier est atténué, le débit de dose est considérablement diminué. Le débit de dose vaut ainsi  $3 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette diminution permet de réduire l'évolution du composé sous faisceau et de maintenir une certaine stabilité de l'échantillon au cours de l'analyse. Dans le cas de notre étude, il a été mis en évidence que sans précaution bien définie, le Np (+V) se réduisait et par conséquent, changeait de structure et d'environnement chimique.

Quant aux échantillons soumis aux rayonnements  $\gamma$ , deux mécanismes ont été mis en évidence. L'échantillon irradié à une dose  $7,8 \pm 0,6 \text{ kGy}$ , a été caractérisé par XANES puis analysé par « linear combinaison fitting » afin de déterminer l'état d'oxydation présent en solution. En complément de l'analyse par UV-VIS-NIR, qui montre une déviation de la ligne de base caractéristique de la formation d'un précipité de Np et une diminution de la bande à 981 nm du Np (+V), la présence d'au moins deux espèces de Np dans l'échantillon a été démontrée. Ces deux techniques de caractérisation montrent que pour des faibles doses accumulées dans l'échantillon ( $\approx 8 \text{ kGy}$  environ) un mécanisme de réduction se produit tandis qu'au-delà, un mécanisme d'oxydation apparaît.

L'analyse des produits de la radiolyse tels que le  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  confirme cette hypothèse. En effet, la réduction du Np (+V) en Np (+IV) va s'effectuer par l'électron aqueux présent en solution permettant une accumulation du peroxyde d'hydrogène en solution. Arrivant à un état d'équilibre entre le Np (+V) et le Np (+IV), la quantité d'hydrogène va augmenter tandis que celle du peroxyde d'hydrogène diminue contribuant ainsi à l'oxydation du Np (+IV) en Np (+V). Connaissant les mécanismes de réaction se produisant, la dernière étape était de déterminer la structure du composé obtenu.

L'EXAFS a été employé pour définir au mieux cette structure ainsi que le logiciel ITFA permettant de discriminer chaque composante du signal. En effet, ayant un équilibre entre le Np (+V) et le Np (+IV), il aurait été difficile d'attribuer les contributions pour l'une ou l'autre espèce spécifiquement. Cette analyse a permis de mettre en évidence, la présence de d'une

espèce de Np (+V)  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^-$ , d'une espèce hydrolysée de Np (+IV) :  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8$  ainsi que la présence d'interactions cation-cation pouvant être sous cette forme :  $[\text{Np}(\mu\text{-O})_8(\text{OH})_4]_9$ . Il serait désormais intéressant d'étudier l'effet du T.E.L c'est-à-dire en utilisant un faisceau d'hélium, pour déterminer si les mécanismes de la radiolyse sont identiques pour des valeurs de T.E.L très différentes.

**Schéma Bilan du chapitre 4 : Influence des rayons X de 18 keV  
issus du synchrotron et de l'irradiation  $\gamma$  sur la spéciation du  
Np (+V) en milieu eau/NaOH pH = 9,0  $\pm$  0,1**

Source : Np (+V)

$\lambda = 980 \text{ nm}$

$\epsilon = 146 \pm 16 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$[\text{Np (+V)}] = 4,4 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$



**Irradiation  $\gamma$**

**Irradiation X**

Sous Argon :

0 à 7,8  $\pm$  0,6 kGy  $\rightarrow$  réduction par l'électron aqueux

80  $\pm$  3 % Np (+IV)

$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8 + [\text{Np}(\mu - \text{O})_8(\text{OH})_4]_9$

20  $\pm$  3 % Np (+V)

$\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^-$

pH varie de 9,0  $\pm$  0,1 à 8,5  $\pm$  0,1

**Espèce Np (+IV) :**

$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5$

**Espèce Np (+V) :**

$\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$

Atténuation 750  $\mu\text{m}$  :

40  $\pm$  3 % Np (+IV)

60  $\pm$  3 % Np (+V)

Atténuation 1000  $\mu\text{m}$

22  $\pm$  3 % Np (+IV)

78  $\pm$  2 % Np (+V)



**Irradiation  $\gamma$**

Sous Argon :

7,8  $\pm$  0,6 à 30,8  $\pm$  2,5 kGy  $\rightarrow$  Oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HO}^\bullet$

47  $\pm$  11 % Np (+IV)

53  $\pm$  11 % Np (+V)

Chapitre 5 : Influence de l'irradiation  $\alpha$   
sur la spéciation du Np (+V) en milieu  
eau/NaOH pH = 9,0  $\pm$ 0,1

## I. Introduction

La différence entre les rayonnements  $\gamma$  et  $\alpha$  est principalement due à l'effet de T.E.L qui induit une différence au niveau des mécanismes de la radiolyse. En effet, pour les rayonnements  $\gamma$ , l'irradiation est plus diffuse et hétérogène ce qui entraîne une dispersion des grappes et donc une faible recombinaison des radicaux produits lors de la radiolyse. Le mécanisme de réaction favorisé est de type radical-soluté. Concernant les rayonnements  $\alpha$ , l'irradiation est plus localisée et donc les grappes sont plus proches les unes des autres ce qui favorise une recombinaison des radicaux et ions formés augmentant la formation d'espèces moléculaires. Dans ce dernier cas, le mécanisme de réaction est de type molécule-soluté. L'étude de la spéciation du Technétium (Tc) en milieu carbonate réalisée par M. Ghalei [153] en est un parfait exemple. En effet, dans ses travaux, il constate la réduction du Tc (+VII) que ce soit sous rayonnement  $\gamma$  ou  $\alpha$ . Cependant, dans le premier cas, la réduction se fait par les électrons aqueux tandis que dans le second, celle-ci se fait par les radicaux carbonates ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) conduisant à deux espèces de Tc différentes. Sous rayonnement  $\gamma$ , il n'observe pas le complexe  $\text{Tc}_2(\mu\text{-O})_2$  mais une espèce polymérisée de Tc contrairement aux expériences sous rayonnement  $\alpha$ . Il explique cette différence par une irradiation plus ou moins localisée de la solution. Dans le contexte du stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde, la formation d'espèce polymérisée, complexée ou encore précipitée sous rayonnement peut devenir préjudiciable si les conditions de stockage viennent à être détériorées au cours du temps. En effet, en fonction de leurs états chimiques, ces espèces vont plus ou moins migrer facilement dans l'environnement. La présence de nombreux radionucléides émetteurs  $\alpha$  dans les colis de déchets conduit à la nécessité d'étudier la spéciation du Np (+V) sous rayonnement  $\alpha$ . Cette dernière a été réalisée dans des conditions anoxiques pour se rapprocher des conditions de stockages des déchets radioactifs en couche géologique profonde. La caractérisation de l'état d'oxydation du composé obtenu après irradiation a été réalisée par Spectroscopie-UV-Vis-NIR et par XANES et la détermination de sa structure a été effectuée par EXAFS.

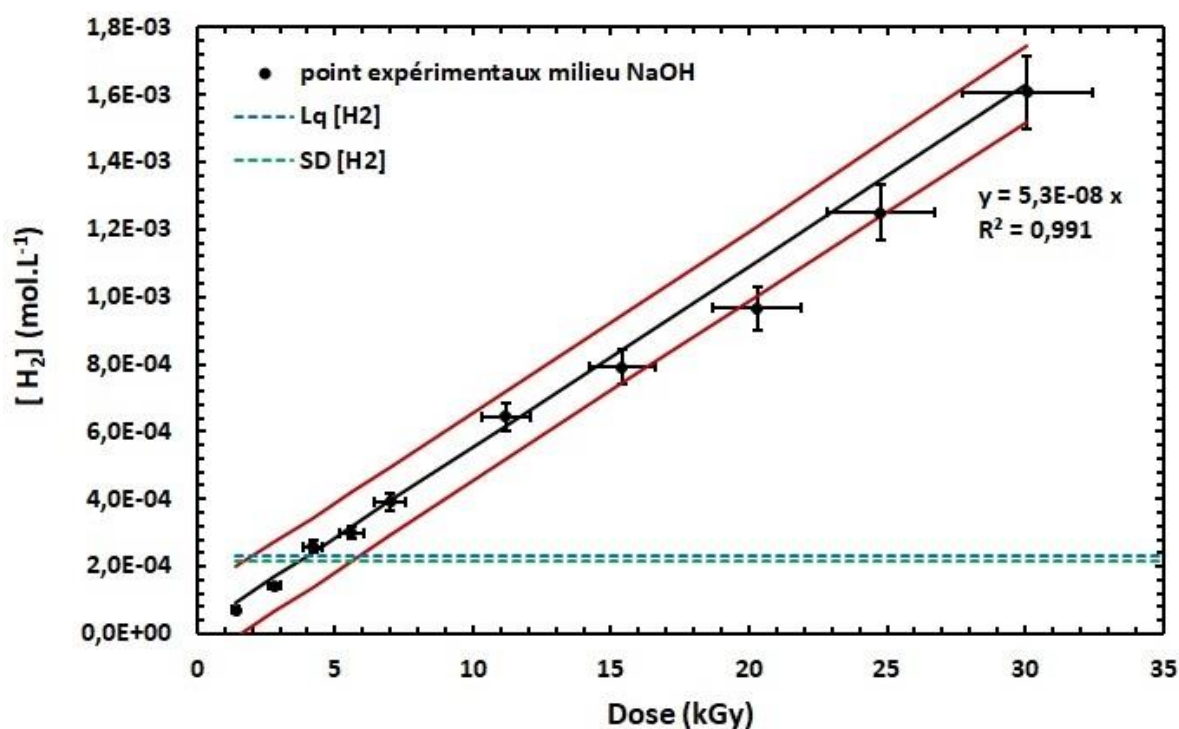
## II. Réduction du Neptunium (+V) sous irradiation $\alpha$

Comme décrit précédemment dans le *chapitre 4, section III*, l'étude du milieu est primordiale dans la compréhension des mécanismes radiolytiques du neptunium. Une étude des espèces  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est alors réalisée afin de déterminer les rendements de formation sous rayonnement  $\alpha$ . Cette expérience est entreprise dans les mêmes conditions que sous

rayonnement  $\gamma$ , c'est-à-dire sous atmosphère inerte (argon) et en absence de carbonates. Les rendements obtenus en  $\gamma$  et  $\alpha$  vont être comparés entre eux afin de montrer l'impact du rayonnement considéré. Le comportement du Np (+V) sera également étudié ainsi que les produits de la radiolyse afin d'en déduire le mécanisme opérant sous rayonnement  $\alpha$ .

### II.A. Etude du milieu NaOH pH = 9,0 ± 0,1

Le suivi des produits ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) issus de la radiolyse du milieu est primordial afin de déterminer leurs éventuelles implications dans les réactions d'oxydo-réduction avec le Np (+V). Le  $H_2$  est analysé par chromatographique en phase gazeuse et la quantification du  $H_2O_2$  se fait par la méthode de dosage de Ghormley (*chapitre 2, section III.C.2*). Ainsi, l'étude de l'évolution de la concentration du dihydrogène en fonction de la dose déposée sous rayonnement  $\alpha$  a été réalisée et est représentée sur la Figure 80. Ce dernier augmente linéairement tout au long de l'irradiation  $\alpha$ , ce qui permet de déterminer un rendement radiolytique de formation de  $5,3 \pm 0,4 \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  (soit  $0,51 \pm 0,04$  molécule/100 eV).



**Figure 80 : évolution de la concentration du dihydrogène en fonction de la dose déposée lors de la radiolyse  $\alpha$  ( $E = 62,6 \text{ MeV}$  en solution,  $DD = 0,8 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ) d'une solution eau pH = 9,0 ± 0,1 ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous atmosphère argon.**

\*Incertitude sur la pente : 7,9 %.

En comparant la valeur obtenue avec celle de F. Crumière et al. [145] issue de son étude sur « *l'impact du T.E.L sur la production de d'hydrogène induit par la radiolyse de l'eau* », celles-ci sont identiques aux incertitudes près. En effet, dans les mêmes conditions d'irradiation (T.E.L  $\approx 23 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  ; énergie de la particule  $\approx 62,2 \text{ MeV}$ , sous atmosphère argon), le rendement radiolytique trouvé par ces auteurs est de  $6,4 \pm 0,7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  (soit  $0,62 \pm 0,07 \text{ molécule}/100 \text{ eV}$ ).

En examinant les rendements obtenus dans mon étude ( $\alpha$  et  $\gamma$ ), on constate, que sous irradiation  $\alpha$ , ce dernier est 2,5 fois plus important. Cette différence peut être expliquée par l'interaction du rayonnement avec la matière (effet de T.E.L). En effet, les particules  $\alpha$  étant moins pénétrantes dans la matière, les grappes formées vont se recouvrir rapidement favorisant la recombinaison des radicaux entraînant ainsi une production plus importante d'espèces moléculaires comme le  $\text{H}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tableau 22). A contrario en  $\gamma$ , les grappes sont formées loin les unes des autres et se recouvrent uniquement par diffusion dans la matière. Ainsi, les précurseurs du dihydrogène ( $e_{\text{aq}}^-$  et  $\text{H}^\bullet$ ) peuvent réagir avec d'autres espèces présentes en solution. Ce constat peut expliquer en partie la différence de rendement obtenue entre les deux types de rayonnement  $\alpha$  et  $\gamma$  (Figure 81) mais aussi l'allure de l'évolution de la concentration du dihydrogène. Une autre hypothèse peut venir compléter ce raisonnement, notamment celle de l'impact du débit de dose. En supposant que, l'augmentation de débit de dose favorise les espèces moléculaires alors les rendements finaux en  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  serait favorisés sous rayonnement alpha et inversement sous rayonnement gamma.

**Tableau 22: Réactions de formation du dihydrogène induites par la radiolyse de l'eau et les vitesses de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [84], [146], [147].**

Ref [84], [146], [147]

(k :  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

<b>Eq (87):</b> $e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2$	<b><math>5,5 \times 10^9</math></b>
<b>Eq (88):</b> $e_{\text{aq}}^- + \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}^-$	<b><math>2,5 \times 10^{10}</math></b>
<b>Eq (89):</b> $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	<b><math>7,8 \times 10^9</math></b>

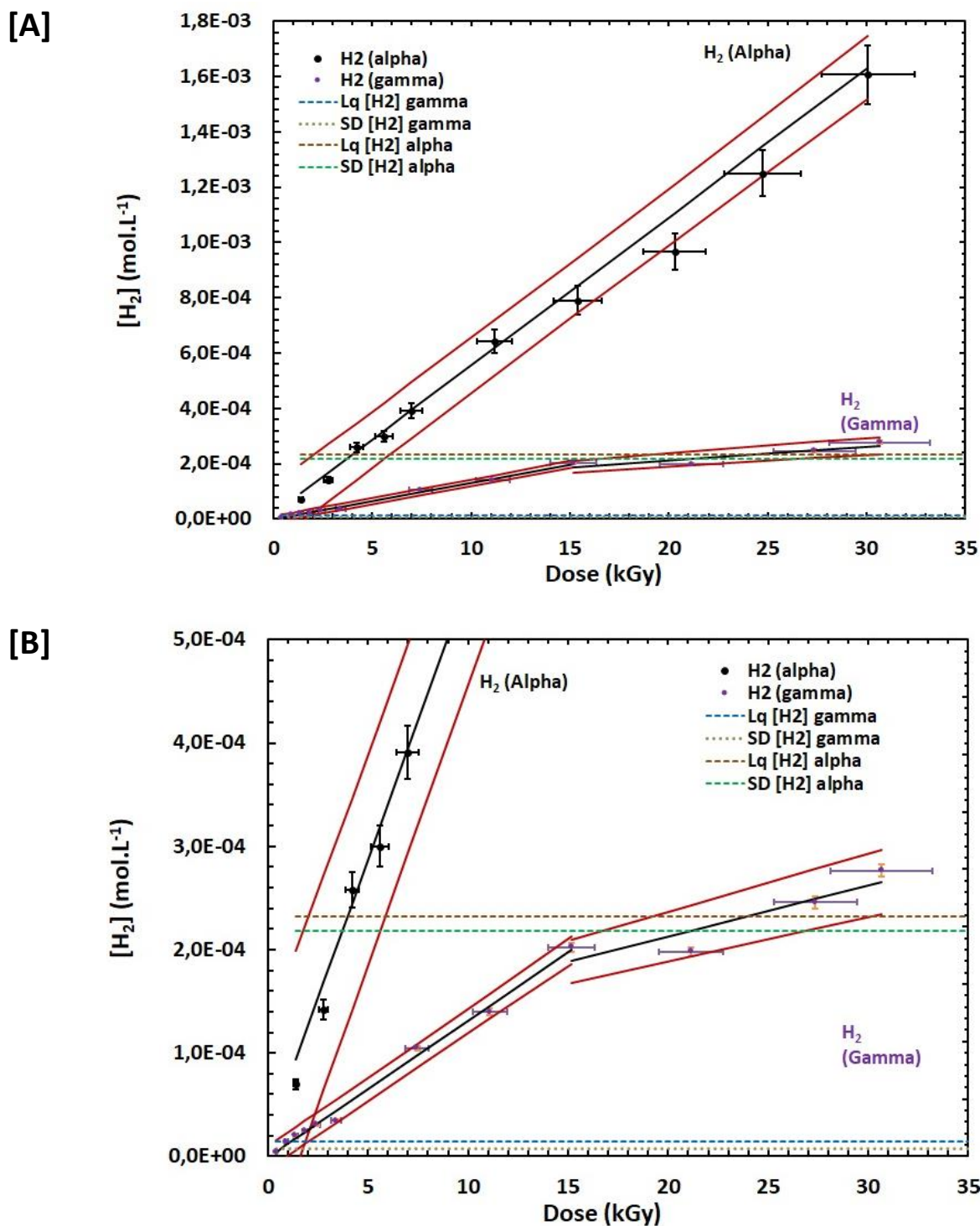


Figure 81 : [A] → comparaisons de l'évolution de la concentration en dihydrogène issu de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH = 9 ± 0,1 en fonction de la nature du rayonnement : α (noir) et γ (violet) pour une dose maximale de 30,1 ± 2,4 kGy sous atmosphère argon. [B] → zoom, sur l'intervalle de concentration en H<sub>2</sub> de 0 à 5,0 × 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

La deuxième différence entre les deux types de rayonnement dans notre étude est la présence d'un plateau entre 15 et 30 kGy sous irradiation γ. Ce dernier peut être expliqué par

la chaîne d'Allen [76]. En effet, sa publication explique que la présence de radicaux en solution permet une réaction de ceux-ci avec les espèces moléculaires formées lors de la radiolyse. Ainsi, l' $e_{aq}^-$  peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former un radical HO $\cdot$  et un ion hydroxyle (**Eq (90)**) et est appelé l'étape d'initiation. Le radical hydroxyle ainsi formé et ceux déjà présents en solution suite à la décomposition de l'eau sous rayonnement captent le dihydrogène. Cette captation conduit à la formation d'une molécule d'eau et d'un radical hydrogène (**Eq (91)**). Ce dernier interagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former un radical hydroxyle et une molécule d'eau (**Eq (92)**). En résumé, la consommation du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène par les radicaux présents en solution permet ainsi d'inhiber la décomposition de l'eau (**Eq (93)**) par les rayonnements ce qui entraîne une stagnation à long terme du rendement de formation du peroxyde d'hydrogène et de dihydrogène.

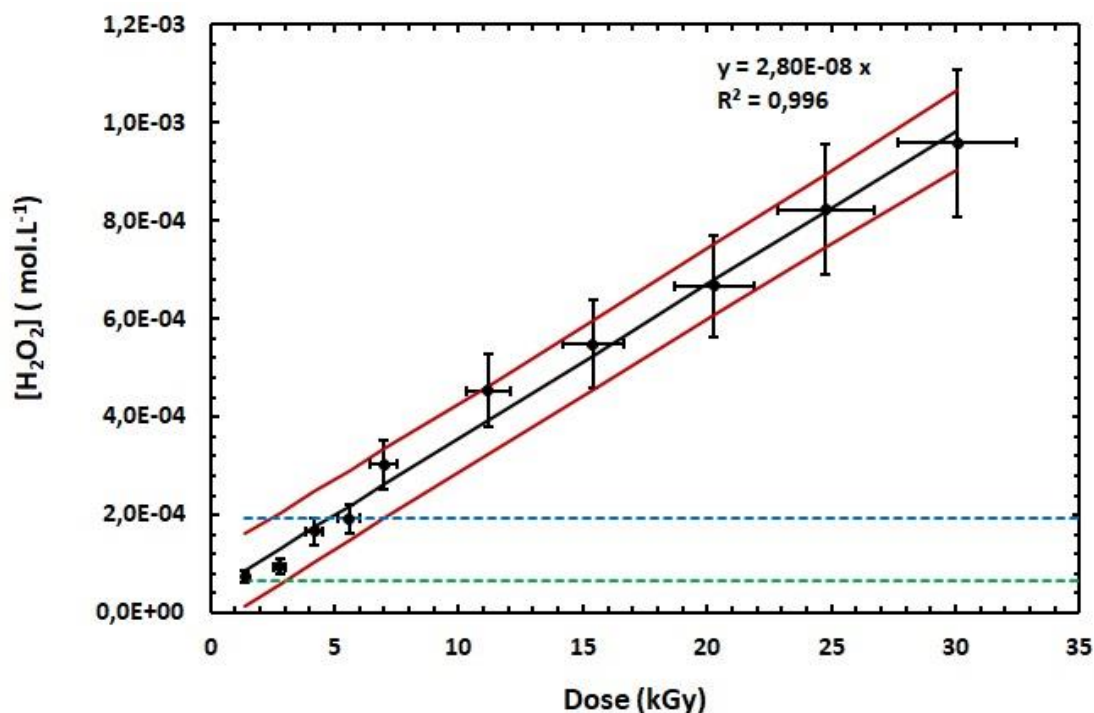
**Tableau 23: Réactions intervenant dans le mécanisme proposé par Allen [76] et les vitesses de réaction associées à celles-ci issus de la littérature [80].**

		Ref [80]
		(k : dm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Eq (90):</b>	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + HO^-$	$1,2 \times 10^{10}$
<b>Eq (91):</b>	$OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$	$3,9 \times 10^7$
<b>Eq (92):</b>	$H\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + H_2O$	$5,0 \times 10^7$
<b>Eq (93):</b>	$H_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$	

Cependant, ce mécanisme est plus important quand les grappes d'ionisation-excitation sont éloignées les unes des autres, ce qui est le cas lors de l'irradiation  $\gamma$ . Sous rayonnement  $\alpha$ , comme le montre la Figure 81, la quantité de dihydrogène continue d'augmenter jusqu'à  $30,1 \pm 2,4$  kGy sans atteindre un plateau ce qui induit que la chaîne d'Allen est inopérante. Ce constat peut être expliqué, comme indiqué précédemment, par la formation de grappes localisées qui conduisent à un déficit de radicaux en solution limitant ainsi l'**Eq (90)** et celles qui en découlent. Ainsi, sous rayonnement  $\alpha$ , l'eau ne se régénère pas, ce qui favorise la formation des produits de radiolyse, augmentant ainsi leur rendement radiolytique.

La seconde espèce intervenant dans la chaîne d'Allen et qui est également produite sous rayonnement est le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). L'évolution de la quantité du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, au cours

de l'irradiation par des particules  $\alpha$ , sur une gamme de 0 à  $30,1 \pm 2,4$  kGy, est représentée sur la Figure 82.



**Figure 82 :** évolution de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la dose déposée lors de la radiolyse  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV en solution,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA) d'une solution eau pH =  $9,0 \pm 0,1$  ( $[NaOH] = 1,0 \pm 0,1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) sous atmosphère argon. \*Incertitude sur la pente : 6,3 %.

Le rendement radiolytique en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> déterminé lors de la radiolyse  $\alpha$  du milieu est de  $2,8 \pm 0,2 \times 10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup> (soit  $0,27 \pm 0,02$  molécule/100 eV). La formation du peroxyde d'hydrogène provient essentiellement de l'Eq (94) lors de l'irradiation  $\alpha$  en absence d'oxygène.

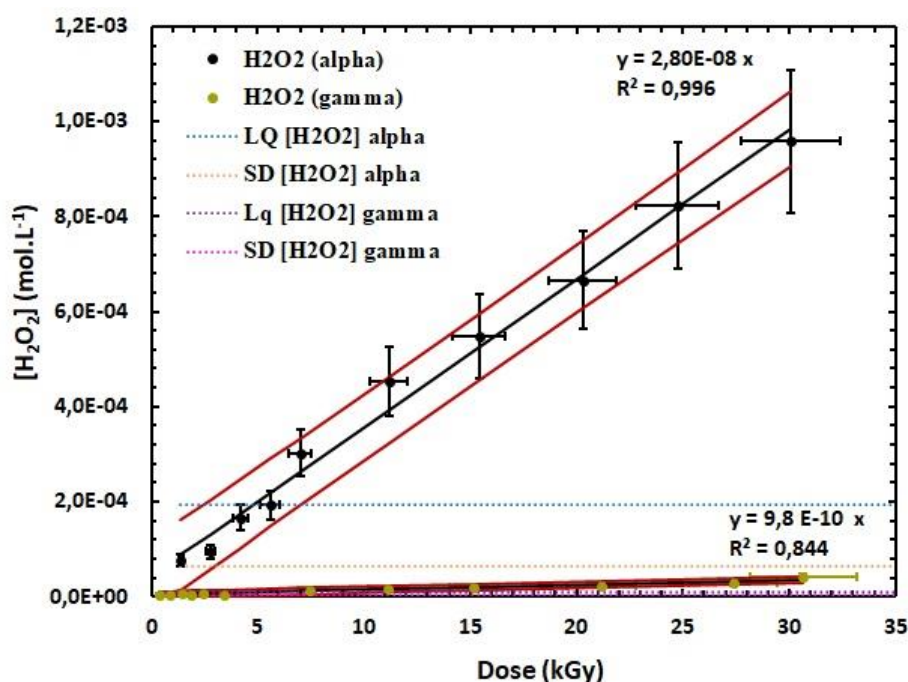
**Tableau 24 :** Réaction de formation du peroxyde d'hydrogène en absence d'oxygène et la vitesse de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [84], [146], [147]

	Ref [147]	Ref [84], [146]
	(k : dm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(k : dm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Eq (94): $HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$3,6 \times 10^9$	$5,5 \times 10^9$

En comparant ce rendement avec celui obtenu sous irradiation  $\gamma$  (Figure 83), on constate que la formation en peroxyde d'hydrogène est favorisée dans ces conditions. En effet, le

rendement radiolytique déterminé sous irradiation  $\alpha$  est 28 fois supérieur à celui obtenu sous irradiation  $\gamma$ .

[A]



[B]

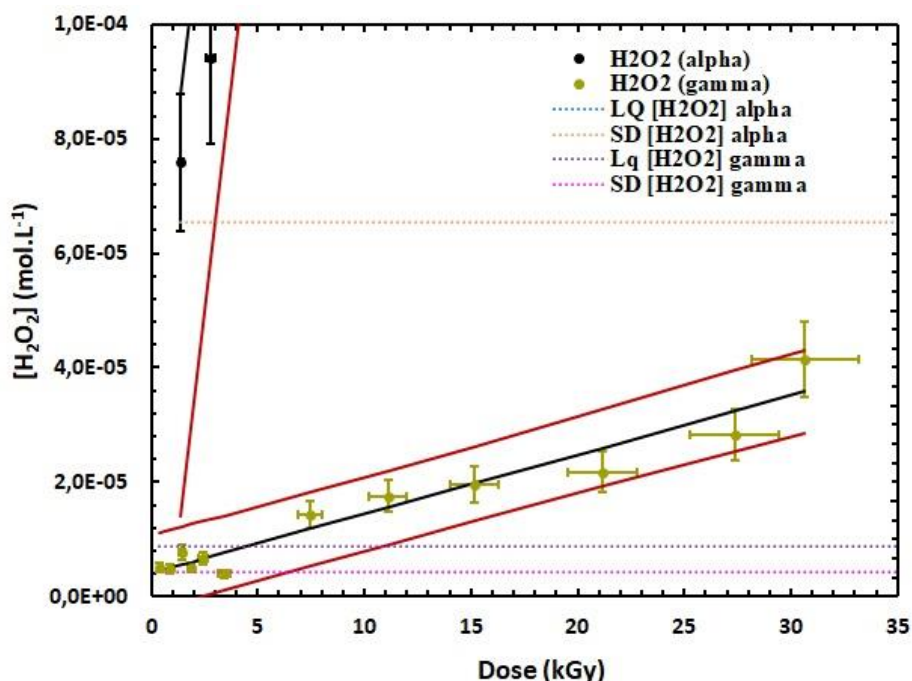
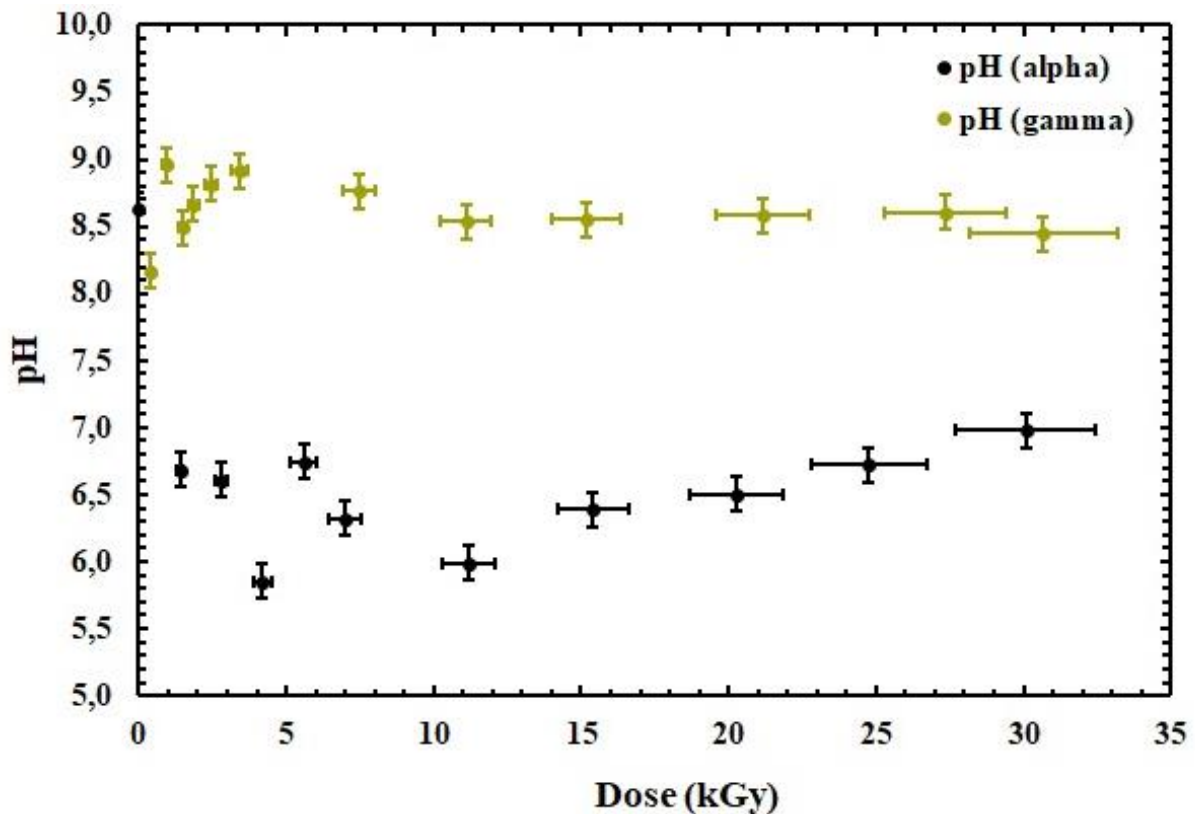


Figure 83 : [A] → comparaison de l'évolution de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  issus de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  en fonction de la nature du rayonnement :  $\alpha$  (noir) et  $\gamma$  (vert) pour une dose maximale de  $30,1 \pm 2,4$  kGy sous atmosphère argon. [B] → zoom, sur l'intervalle de concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0 à  $1,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Cette différence peut être expliquée par l'interaction du rayonnement avec la matière. Comme énoncé précédemment sur l'étude du dihydrogène, les grappes formées sous rayonnement  $\gamma$  sont plus dispersées, favorisant ainsi les réactions radicaux-radicaux et permettent au peroxyde d'hydrogène d'être consommé par les électrons aqueux (chaîne d'Allen). Ces réactions induisent une consommation du peroxyde d'hydrogène et par conséquent un plus faible rendement radiolytique sous irradiation  $\gamma$ . À l'inverse, sous irradiation  $\alpha$ , ces grappes sont plus localisées permettant ainsi aux précurseurs de la formation du peroxyde d'hydrogène ( $\text{HO}^\bullet$ ) de se recombiner entre eux pour former des espèces moléculaires ce qui limite la consommation  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La chaîne d'Allen est alors inhibée.

Un suivi du pH au cours de l'irradiation a également été entrepris et dont l'évolution est représentée sur la Figure 84.



**Figure 84 : évolution du pH du milieu eau/NaOH ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 9,0 \pm 0,1$ ) sous irradiation  $\alpha$  (noir) et sous irradiation  $\gamma$  (vert) sur une gamme de dose de 0 à  $30,1 \pm 2,4$  kGy.**

Cette étude montre que la solution s'acidifie au cours de l'irradiation  $\alpha$ , passant d'un pH  $9,0 \pm 0,1$  initialement à un pH en fin d'expérience de  $6,9 \pm 0,1$ . Sous irradiation  $\gamma$ , l'évolution de ce paramètre reste constant ( $\text{pH} \approx 8,5 \pm 0,1$ ). Cette différence s'explique par l'Eq (95). Sous irradiation  $\alpha$ , la densité des grappes étant plus importante, la réaction de recombinaison des

électrons aqueux entre eux pour former du H<sub>2</sub> est favorisée, ce qui diminue la probabilité d'interaction des électrons avec les autres espèces du milieu. De ce fait, la réaction **Eq (95)** est défavorisée ce qui entraîne une chute de pH. A contrario, sous irradiation  $\gamma$ , la probabilité de diffusion des espèces de la radiolyse dans le milieu est plus importante, favorisant ainsi les réactions radical-soluté. La réaction de transformation de l'électron aqueux en radical hydrogène par les protons du milieu sera favorisée et permettra ainsi de maintenir le pH du milieu.

**Tableau 25 : réaction d'acidification du milieu lié aux produits issus de la radiolyse du milieu et la vitesse de réaction associée à celle-ci issus de la littérature [79], [85].**

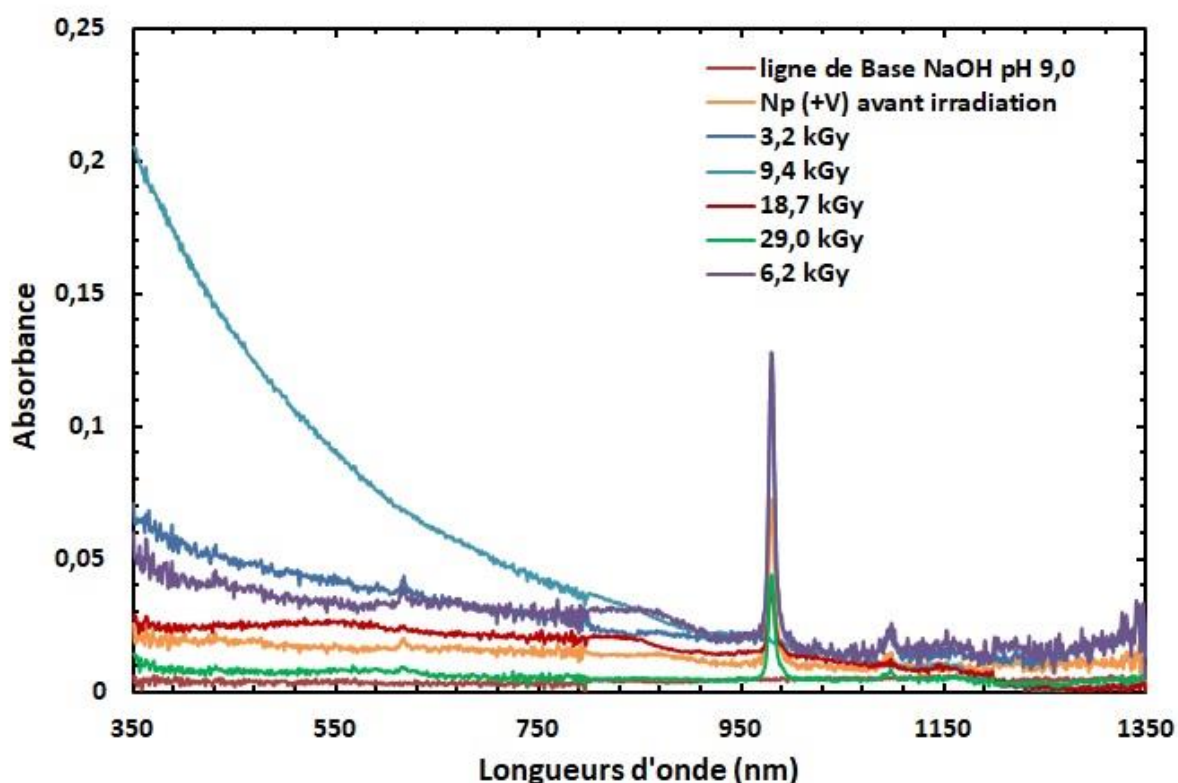
	Ref [79], [85] (k : dm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	pKa
<b>Eq (95):</b> $e_{aq}^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H^\bullet + H_2O$	$2,3 \times 10^{10}$	9,77

En résumé, la production du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène est favorisée sous rayonnement  $\alpha$ , du fait que les grappes d'ionisation soient localisées ce qui induit une acidification du milieu. Sous rayonnement  $\gamma$ , les grappes étant plus diffuses dans le milieu, la chaîne d'Allen et les réactions des radicaux avec les autres espèces en solution induisent un rendement en dihydrogène et peroxyde d'hydrogène plus faible tout en maintenant un pH constant.

### *II.B. Spéciation du Np*

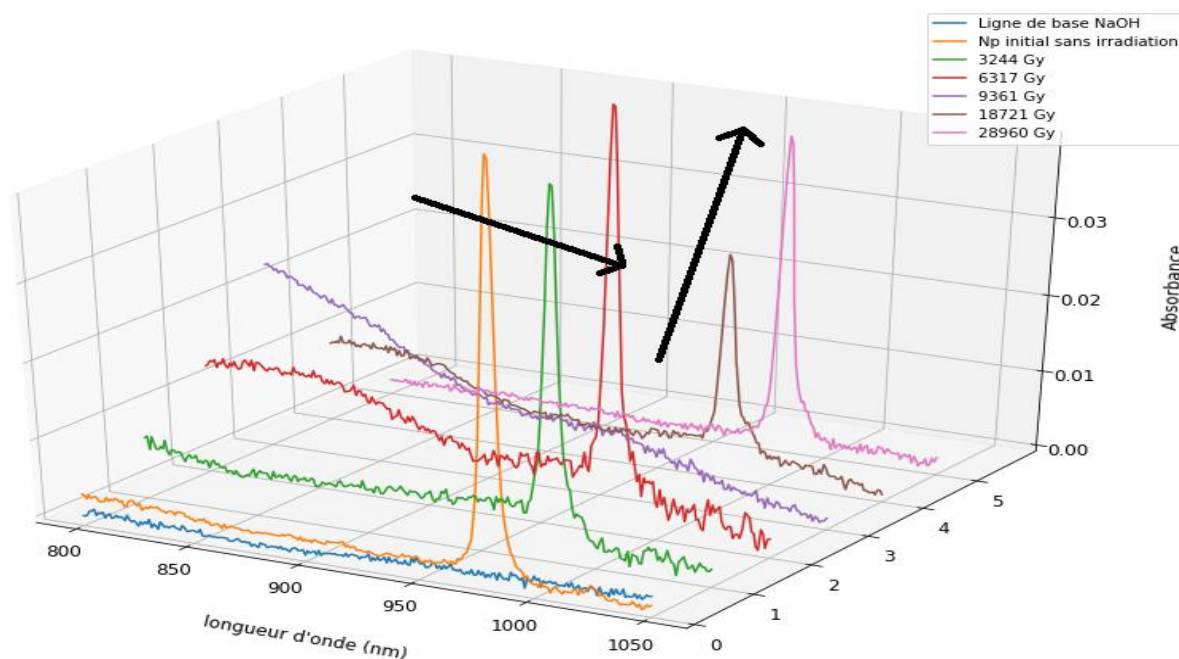
L'étude du milieu sous irradiation  $\alpha$  a permis de mettre en évidence la formation d'espèces moléculaires de façon plus importante que sous irradiation  $\gamma$ , laissant ainsi moins d'espèces radicalaires pouvant réagir avec le soluté. Ce déficit en radicaux notamment ceux participant à la réduction (tel que l' $e_{aq}^-$ ), peut impacter les mécanismes d'oxydo-réduction. Ainsi, il convient d'étudier le Np (+V) dans le milieu afin de déterminer l'influence des espèces en solution sur la spéciation du Np. À noter que la stabilité de l'état d'oxydation du Np (+V) a été vérifiée sur une période de 27 jours (*chapitre 3 section IV*) et que toutes les réactions décrites par la suite proviennent uniquement de la radiolyse. La gamme de dose étudiée est de 0 à  $29,0 \pm 2,3$  kGy. Les échantillons après irradiations ont été analysés par spectrophotométrie UV-Vis-NIR sur une gamme de longueur d'onde de 350-1350 nm avec des cuves ayant pour trajet

optique 10 mm avec un coefficient d'extinction molaire préalablement déterminé de  $147,3 \pm 15,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (Chapitre 3, section II).



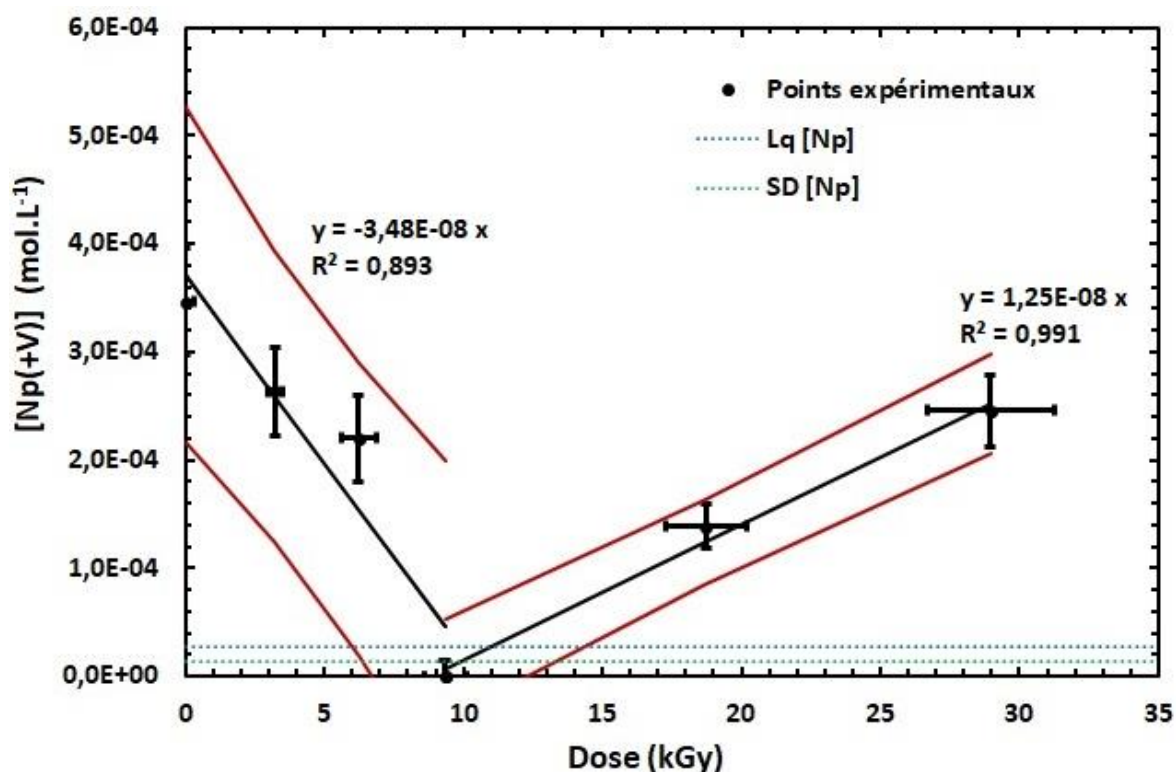
**Figure 85 : évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  au cours l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $DD = 0,8 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $\text{atm} = \text{Ar}$ ) pour une dose finale de  $29,0 \pm 2,3 \text{ kGy}$ .**

La Figure 85 montre les spectres obtenus pour chaque échantillon irradié sous faisceau  $\alpha$  sur une gamme de 0 à  $29,0 \pm 2,3 \text{ kGy}$ . Comme observé sous irradiation  $\gamma$ , une déviation de la ligne de base induite par la diffusion de la lumière est présente sur la gamme de 350 à 900 nm ce qui montre la formation de particule en suspension au cours de l'irradiation. Quant au signal se situant sur la gamme de 900 à 1350 nm, une variation de la bande du Np (+V) se trouvant à 981 nm est également visible (Figure 86).



**Figure 86 : agrandissement de l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  représentée en 3D en milieu eau  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $\text{DD} = 0,8 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $\text{atm} = \text{Ar}$ ) en fonction de la dose déposée.**

Sur la gamme de doses de  $0$  à  $6,2 \pm 0,6 \text{ kGy}$ , la bande à  $981 \text{ nm}$  diminue lentement passant d'une concentration de Np (+V) de  $3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à une concentration de  $2,2 \pm 0,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . A ce stade,  $63 \pm 8 \%$  du Np présent en solution est du Np (+V). Cependant, en poursuivant l'irradiation jusqu'à une dose de  $9,4 \pm 0,7 \text{ kGy}$ , la bande située à  $981 \text{ nm}$  disparaît tandis que la déviation de la ligne de base est de plus en plus intense. Ce résultat montre que le Np présent initialement en solution se retrouve essentiellement sous forme de précipité. Pour une gamme de doses au-delà de  $9,4 \pm 0,7 \text{ kGy}$ , la bande du Np (+V) à  $981 \text{ nm}$  réapparaît et augmente, indiquant ainsi une dissolution du précipité par une des espèces de la radiolyse. La concentration finale du Np (+V) obtenue après dépôt d'une dose totale de  $29,0 \pm 2,3 \text{ kGy}$  est de  $2,5 \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui représente  $71 \pm 10 \%$  de la concentration initiale en Np (Figure 87).



**Figure 87 :** évolution de la concentration du Np (+V) déterminée à 981 nm en milieu eau/NaOH pH = 9,0 ± 0,1 en fonction de la dose déposée au cours de l'irradiation  $\alpha$  (E = 62,6 MeV ; DD = 0,8 kGy.min<sup>-1</sup> ; I = 10 nA ; atm = Ar).

Au vu des résultats décrits ci-dessus, et en comparant à ceux obtenus lors de l'irradiation  $\gamma$  de la solution, il est possible d'émettre l'hypothèse que le Np (+V) se réduit puis se réoxyde au cours de l'irradiation. En effet, la formation d'un précipité et la variation de l'intensité de la bande à 981 nm montre bien un impact de la radiolyse sur le Np (+V). En faisant l'hypothèse d'un comportement similaire à celui observé en radiolyse  $\gamma$ , la diminution de la bande du Np correspondrait à la réduction de celui-ci par les  $e_{aq}^-$ , tandis que le passage en solution pourrait venir d'une réoxydation par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accumulé en solution. Pour vérifier cette hypothèse et ainsi déterminer l'état d'oxydation du solide formé, une analyse XANES de l'échantillon obtenu à une dose de 9,4 ± 0,7 kGy est effectuée sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Figure 88).

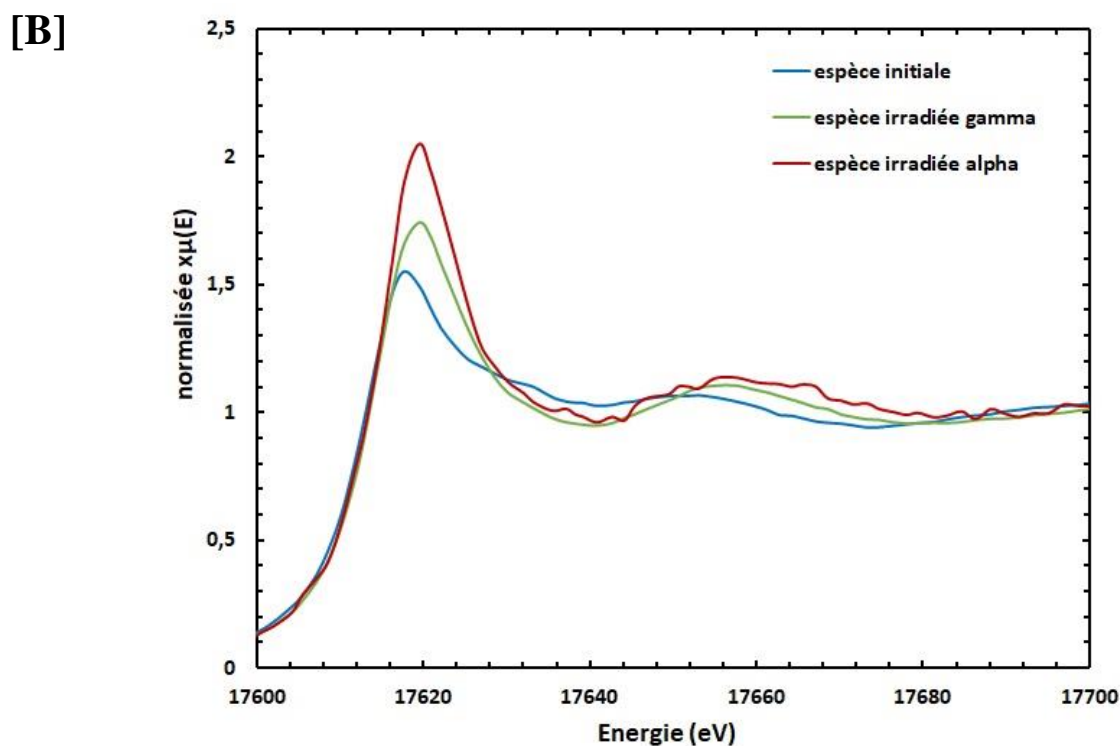
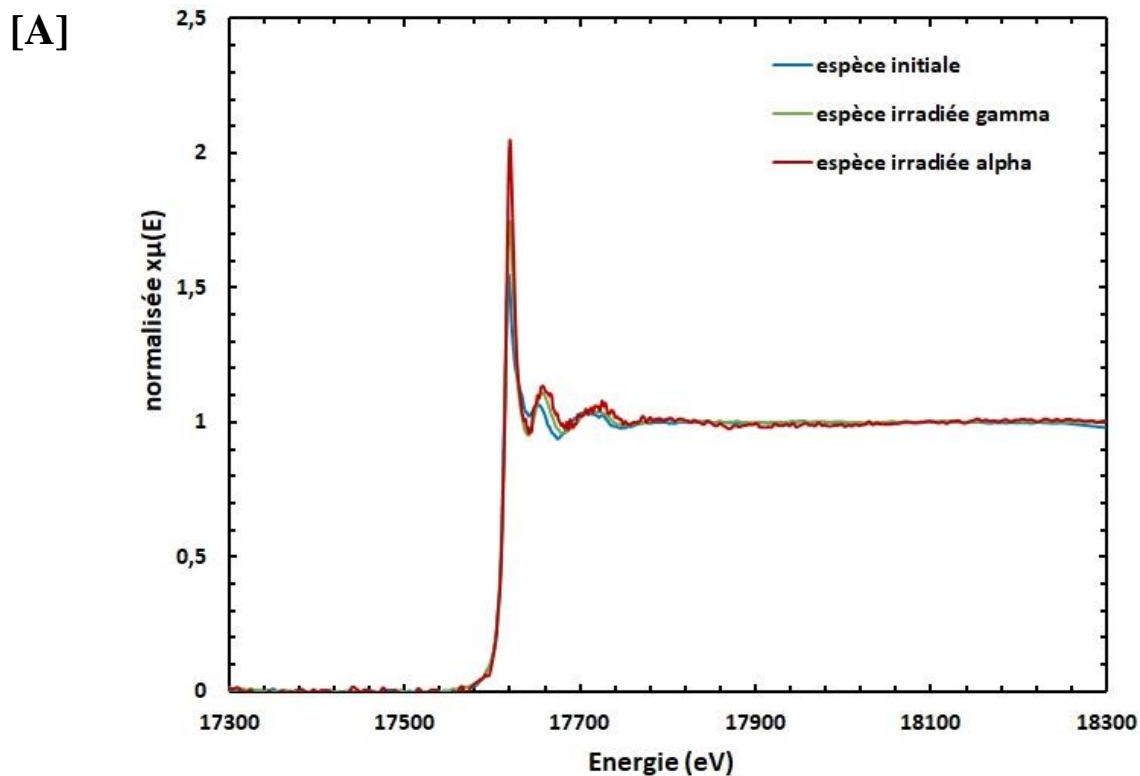


Figure 88 : [A]  $\rightarrow$  spectre XANES/EXAFS de l'espèce initiale de Np (+V) (bleu), de l'espèce réduite obtenue sous irradiation  $\gamma$  (vert) et de l'espèce formée sous irradiation  $\alpha$  (rouge) à une dose de  $9,4 \pm 0,7$  kGy ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA, atm = Ar). [B]  $\rightarrow$  zoom, sur l'intervalle d'énergie de 17600 à 17700 eV.

La Figure 88 montre les spectres XANES de l'espèce initiale (bleu), du Np irradié par des rayons  $\gamma$  (vert) et celui du Np soumis au faisceau  $\alpha$  (rouge). En comparant, les différentes allures de ces spectres, il est constaté que la courbe rouge et la courbe verte diffèrent sur la partie XANES du graphe. En revanche, si on compare la partie EXAFS des deux espèces irradiées, on constate que celles-ci se superposent bien que celle en rouge soit plus bruitée. Comme vu précédemment pour l'espèce irradiée en  $\gamma$ , la ligne blanche du composé irradié en  $\alpha$  augmente en intensité (+ 0,49 norm.absorption) et se décale également vers les hautes énergies ;  $\Delta E$  : +1,2 eV ( $MS_{\text{initial}}$  : 17617,5 eV  $\rightarrow$   $MS_{\alpha}$  : 17618,7 eV). Ce décalage montre un changement de degré d'oxydation du Np. Cependant, en regardant les valeurs obtenues avec celles de l'espèce irradiée en  $\gamma$ , aucun décalage n'est observé entre les maximum d'énergie de seuil ( $\Delta E = +0,0$  eV). Or, au niveau de l'intensité, une augmentation +0,29 norm.absorption est constatée. Ceci peut indiquer que la réduction du Np (+V) est légèrement plus conséquente sous irradiation  $\alpha$  et/ou que l'environnement chimique de l'espèce réduite est légèrement différent. Ainsi, en comparant avec la littérature[44], [45], les valeurs obtenues pour les MS et MD et l'allure de la courbe (Tableau 26), il est constaté que celles-ci sont proches. Ceci permet d'en déduire que le degré d'oxydation sous lequel se trouve le Np après l'irradiation  $\alpha$  se rapproche d'un état de valence +IV.

**Tableau 26 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les degrés d'oxydation en Np (+IV), (+V) et (+VI) [44]. NC : non communiqué.**

Espèce	Ref :[45]		Spectres issus de [44]	
	MS(eV)	MD(eV)	MS (eV)	MD (eV)
<b>Np (+IV)</b>	17619	NC	17618,88	17615,6
<b>Np (+V)</b>	17618	NC	17617,6	17614,1
<b>Np (+VI)</b>	17620	NC	17619,8	17616,6

**Tableau 27 : valeurs des maximums de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) obtenues expérimentalement pour l'espèce initiale, l'espèce irradiée  $\gamma$  et l'espèce irradiée  $\alpha$ .**

Espèce	MS(eV)	MD(eV)
<b>Np initial</b>	17617,5	17613,8
<b>Np <math>\gamma</math></b>	17618,7	17614,5
<b>Np <math>\alpha</math></b>	17618,7	17615,3

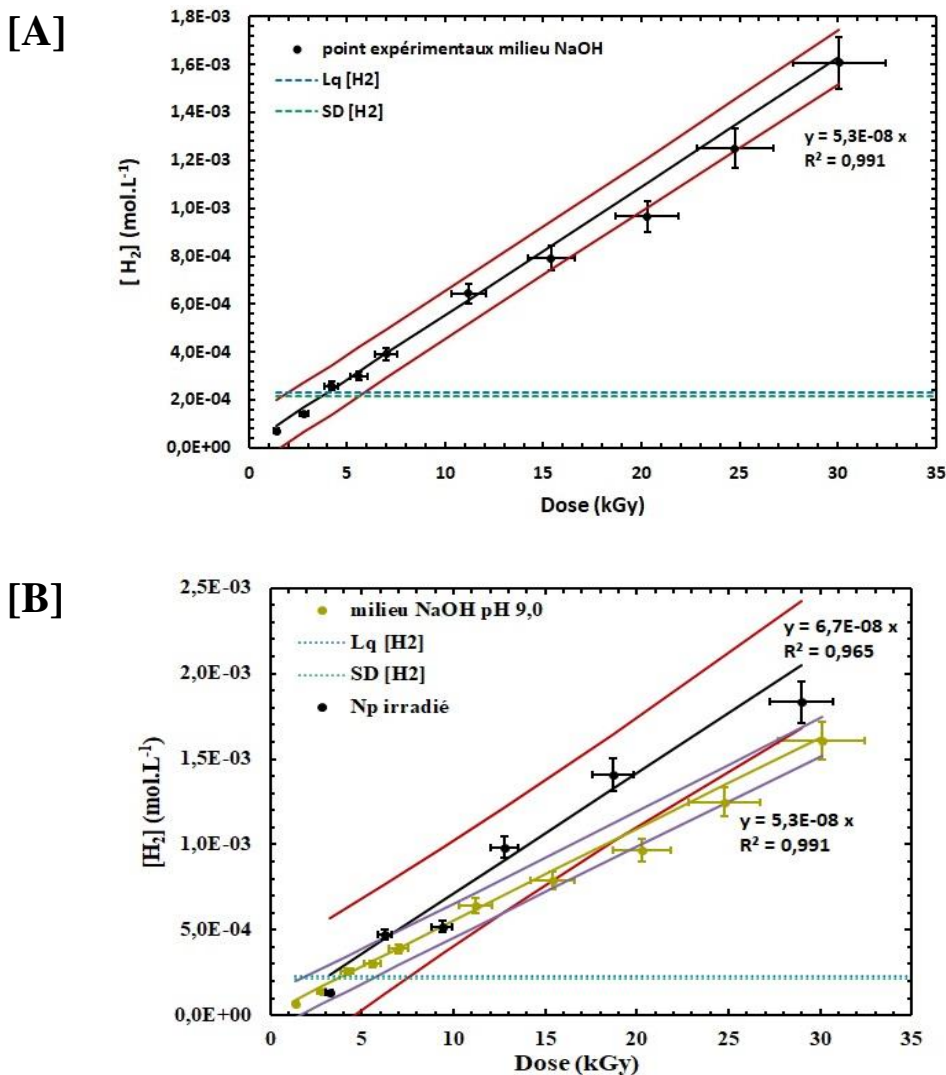
Pour cela, l'analyse par la « *linear combination fitting (LCF)* », décrite dans le Chapitre 2 est réalisée. Cette dernière montre que l'échantillon irradié sous faisceau d'hélium contient  $100 \pm 9\%$  de Np (+IV) et  $0 \pm 9\%$  de Np (+V), alors que sous rayonnement  $\gamma$ , la quantité de l'espèce obtenue était de  $80 \pm 3\%$  en Np (+IV) et  $20 \pm 3\%$  en Np (+V). Par conséquent, la légère différence en énergie entre les MS des deux espèces irradiées peut être expliquée en partie par la différence de quantité de l'espèce Np (+IV) présente dans l'échantillon. A noter que les valeurs obtenues par la LCF correspondent avec celles déterminées par l'analyse spectrophotométrie UV-Vis-NIR où le pourcentage de Np (+V) en solution restante était de  $0 \pm 10\%$  (Figure 87).

En résumé, sous rayonnement  $\alpha$ , comme ce qui a pu être observé sous rayonnement  $\gamma$ , le Np (+V) se réduit en précipité de Np (+IV) pour des doses de 0 à  $9,4 \pm 0,7$  kGy puis il va se ré-oxyder en Np (+V) à plus fortes doses ( $9,4 \pm 0,7$  à  $29,0 \pm 2,3$  kGy) (Figure 87). Ainsi, une étude des produits de la radiolyse de l'eau tels que le dihydrogène et le peroxyde d'hydrogène, ainsi que le suivi du pH, a été effectuée permettant de déterminer le mécanisme d'oxydo-réduction se produisant sous rayonnement.

### *II.C. Les produits de la radiolyse*

Contrairement aux rayonnements  $\gamma$  où le dépôt de dose dans l'eau se fait sur une distance importante (quelques dizaines de centimètres), dans le cas des particules  $\alpha$ , celui-ci se fait sur une faible distance (quelques millimètres). On parle alors de rayonnement à fort T.E.L (*chapitre 1, section III.A.1*). Les grappes d'ionisation ainsi produites se recouvrent et permettent préférentiellement la recombinaison des radicaux entre eux, favorisant la formation d'espèces moléculaires ( $H_2$  et  $H_2O_2$ ). La présence de ces dernières en grande quantité peut modifier les mécanismes d'oxydo-réduction. Par conséquent, l'étude de l'évolution de la

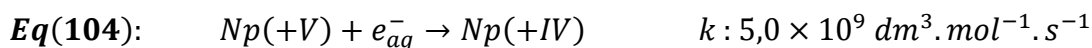
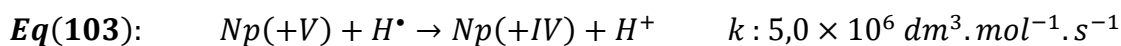
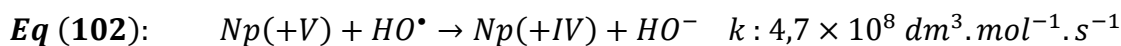
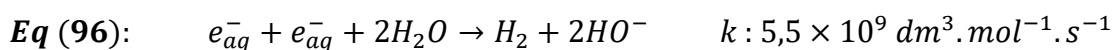
production de dihydrogène en fonction de la dose déposée en présence et en absence de Np est primordiale. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 89. Comme énoncé précédemment dans la *section II.A* de ce chapitre, le rendement radiolytique de formation de dihydrogène dans le milieu d'intérêt sur la gamme 0 à  $29,0 \pm 2,3$  kGy est de  $5,3 \pm 0,4 \times 10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup> (soit  $0,51 \pm 0,04$  molécule/100eV). En ajoutant le Np, le rendement reste stable et a pour valeur  $6,7 \pm 0,9 \cdot 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> (soit  $0,65 \pm 0,09$  molécule/100eV). Cependant sur la gamme de 10 kGy à 30 kGy, la concentration en H<sub>2</sub> est tout de même supérieure.



**Figure 89 : [A] → évolution de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée (0 à  $29,0 \pm 2,3$  kGy) sous irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir].**

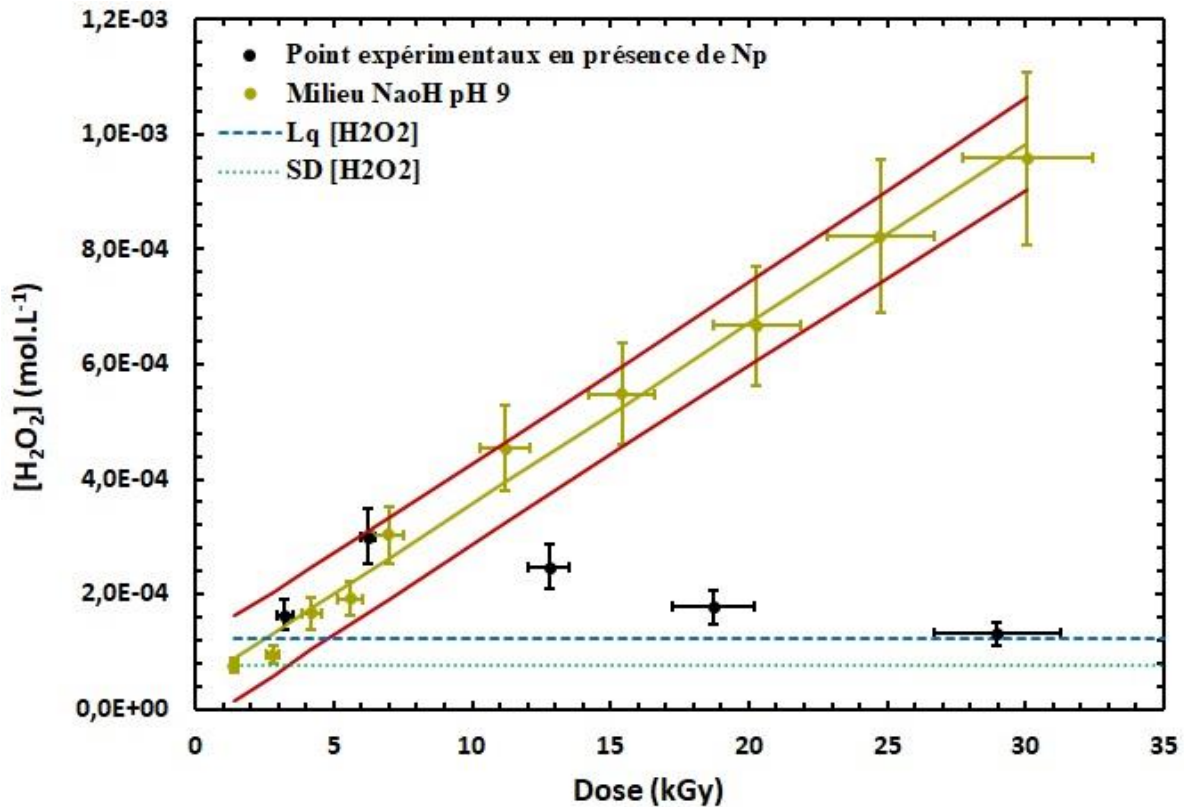
**\*Incertitude sur la pente : 13,4 %. [B] comparaison des rendements entre la présence [en noir] et en absence de Np [en vert].**

Pour des faibles doses (0 à  $9,4 \pm 2,3$  kGy), la quantité de  $H_2$  produit en présence de Np semble proche de celle du milieu tandis que pour des doses plus élevées ( $12,8 \pm 0,7$  à  $29,0 \pm 2,3$  kGy), la quantité de  $H_2$  est légèrement supérieure à celle du milieu. Cette évolution montre que les électrons aqueux ( $e^-_{aq}$ ) et les radicaux hydrogène ( $H^\bullet$ ) présents en solution vont, au lieu de se recombiner, réagir avec le Np (+V) en solution permettant sa réduction sur des faibles doses (**Eq (104)**). [**Eq (96) à Eq (104)**] $\rightarrow$ [4], [84], [146], [147], [150].



Pour des doses plus élevées ( $9,4 \pm 0,7$  à  $29,0 \pm 2,3$  kGy), la présence majoritaire du Np (+IV) va produire un bouleversement dans les mécanismes. En effet, celui-ci va réagir avec les radicaux  $HO^\bullet$  pour se réoxyder en Np (+V). Or, ces radicaux participent dans les réactions avec l'électron aqueux et le radical  $H^\bullet$  et donc ces réactions vont être inhibés. En conséquence, les électrons aqueux et les radicaux hydrogènes vont pouvoir se recombiner entre eux, ce qui induit une augmentation de la quantité d'hydrogène. Cette oxydation peut être également expliquée par l'accumulation d'un autre produit de la radiolyse qui est le peroxyde d'hydrogène. L'évolution de ce dernier au cours de l'irradiation est représentée sur la Figure 90. Comme énoncé précédemment dans la *section II.A*, le rendement radiolytique du peroxyde d'hydrogène dans le milieu d'intérêt, sur la gamme 0 à  $29,0 \pm 2,3$  kGy, est de  $3,7 \pm 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  (soit  $0,36 \pm 0,10$  molécule/100eV).

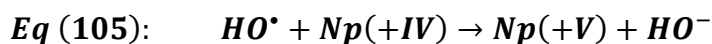
Sur la Figure 90, deux schémas réactionnels se produisent lorsque le Np est introduit dans le milieu. Le premier se situant sur la gamme 0 à  $9,4 \pm 0,7$  kGy, où la quantité formée de peroxyde d'hydrogène est identique au milieu montrant ainsi que les précurseurs et l'espèce finale n'interviennent pas dans le processus de réduction du Np (+V).



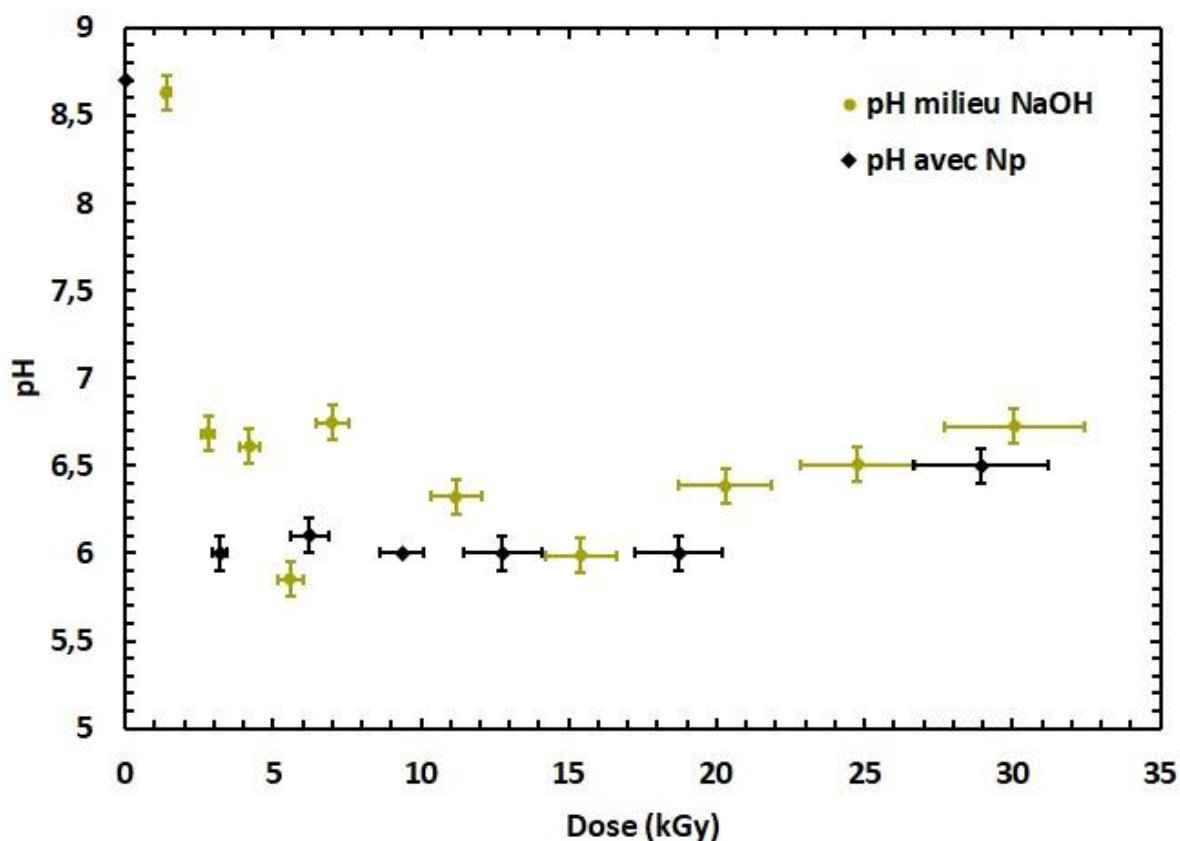
**Figure 90 :** évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose déposée (0 à  $29,0 \pm 2,3$  kGy) sous irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,8$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $Atm = Ar$ ) en présence de Np (+V) ( $[Np (+V)] = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) [en noir] et en absence de Np [vert jaune] dans le milieu NaOH à un pH =  $9,0 \pm 0,1$ .

Au-delà de  $9,4 \pm 0,7$  kGy, la quantité de peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu diminue considérablement, ce qui coïncide avec la ré-augmentation de la quantité de Np (+V) (Figure 87). Ce constat permet d'en déduire que les radicaux HO<sup>•</sup> et le peroxyde d'hydrogène formé interagissent avec le Np (+IV) pour le réoxyder en Np (+V) selon l'*Eq* (105) et l'*Eq*(106).

**Tableau 28 :** réactions d'oxydation du Np (+IV) avec les produits issus de la radiolyse du milieu.



Un suivi de pH au cours de l'irradiation (Figure 91) a également été effectué et montre que ce dernier diminue de  $9,0 \pm 0,1$  à  $6,5 \pm 0,1$ . Cette diminution est comparable à celle du milieu (pH =  $8,6 \pm 0,1$  à  $7,0 \pm 0,1$ ).



**Figure 91 : évolution du pH du milieu eau/NaOH ( $pH_{initial} = 9,0 \pm 0,1$ ) sous irradiation  $\alpha$  en présence de Np [noir] et en absence de Np [vert-jaune] sur une gamme de dose de  $0$  à  $29,0 \pm 2,3$  kGy.**

En comparant avec la spéciation du Np, il est constaté que l'acidification du milieu se fait essentiellement au moment de la réduction du Np (+V) en Np (+IV). Cette diminution de pH légèrement plus conséquente avec Np montre que les électrons aqueux réagissent avec les ions  $H_3O^+$  (*Eq (107)*).



Or, lorsque l'irradiation est poursuivie, le pH augmente de  $6,0 \pm 0,1$  à  $7,0 \pm 0,1$  ce qui signifie que l'*Eq (107)* est à nouveau possible, car l'électron aqueux ne réagit plus avec le Np (+V).

Ainsi, en conclusion, sous irradiation  $\alpha$ , la réduction du Np (+V) en Np (+IV) se fait essentiellement avec l'électron aqueux. Cette réaction va permettre d'augmenter la quantité de radicaux hydroxyles en solution et donc favoriser la recombinaison de ces derniers pour former le peroxyde d'hydrogène ce qui explique l'augmentation de son rendement. Cette recombinaison était déjà favorisée par la proximité des grappes d'ionisation.

Connaissant, les mécanismes se produisant sous irradiation  $\alpha$ , il serait intéressant de déterminer les espèces formées et voir si elles sont identiques à celles obtenues sous irradiation  $\gamma$ . Pour cela, une analyse EXAFS a été réalisée et est décrite dans la suite du chapitre.

### II.D. Structure du composé obtenu déterminée par EXAFS

L'espèce étudiée par EXAFS est l'échantillon irradié à une dose  $9,4 \pm 0,7$  kGy (Figure 92) dont le spectre EXAFS en  $k^3$  avec  $k = 2$  à  $8 \text{ \AA}$  (fenêtre Hanning), est représenté sur la Figure 93, tandis que la représente la transformée de Fourier de ce signal. Cet échantillon contient un seul degré d'oxydation de Np avec comme proportion  $100 \pm 9 \%$  de Np (+IV) et  $0 \pm 9 \%$  de Np (+V) (déterminée par LCF).

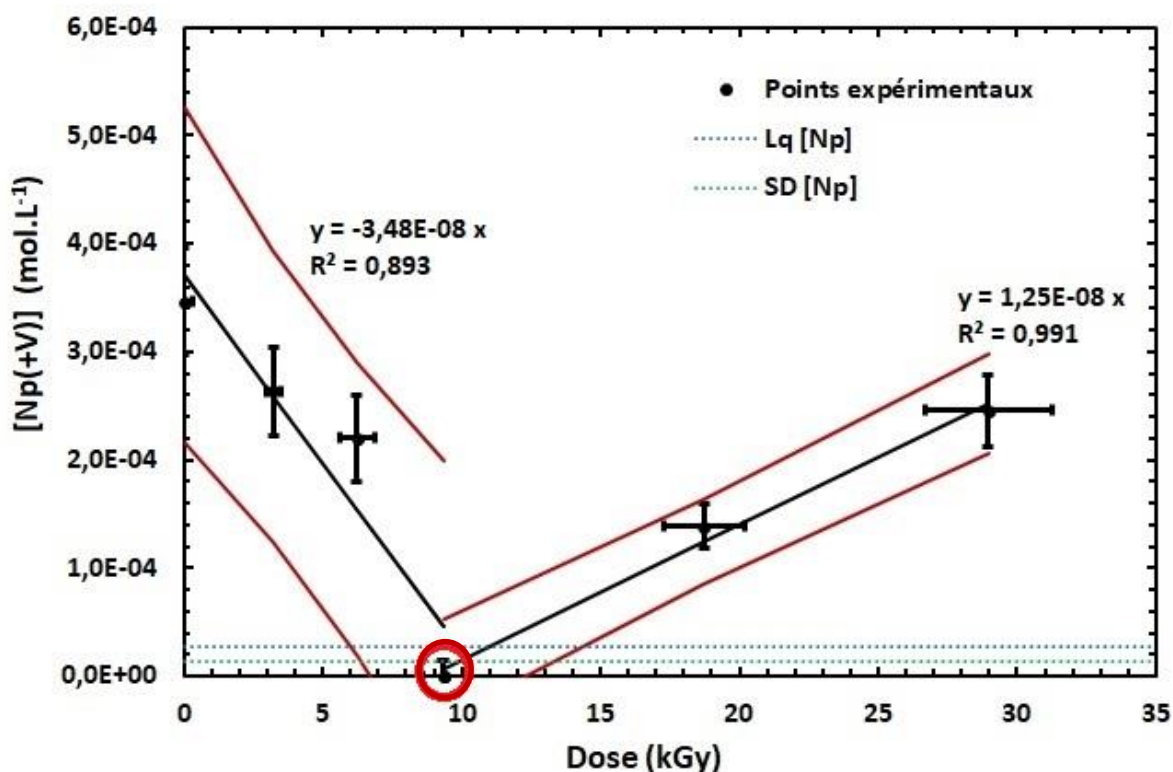
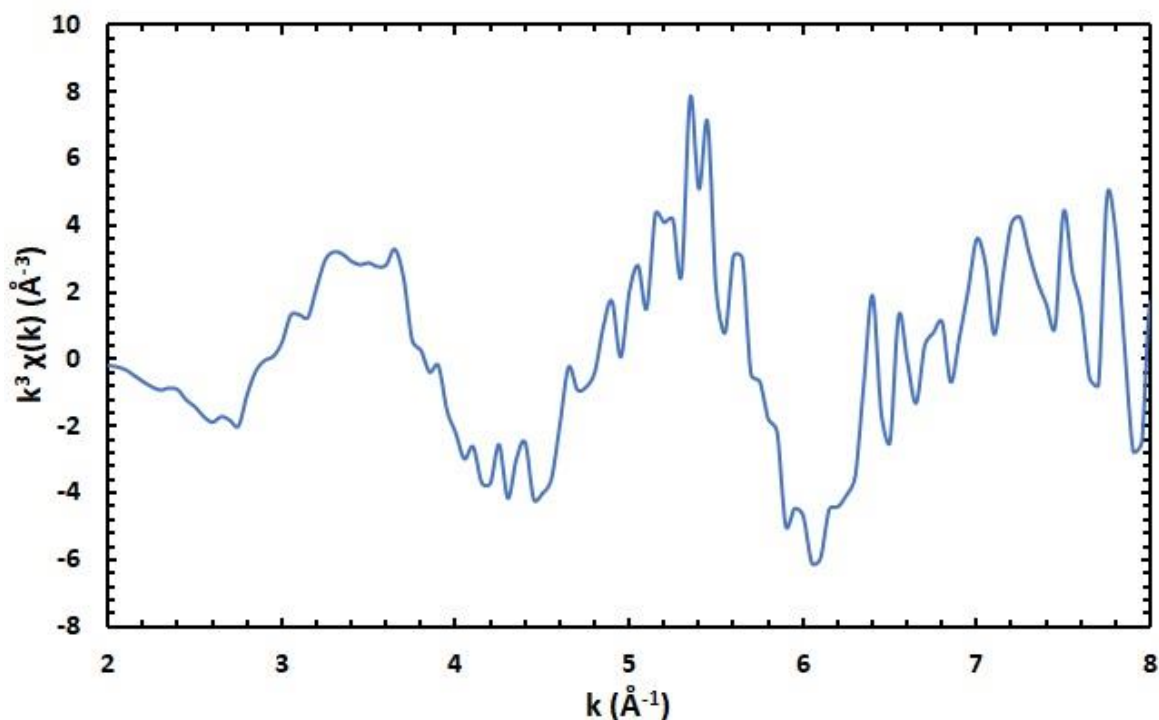


Figure 92 : évolution de la concentration du Np (+V) déterminée à 981 nm en milieu eau/NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  en fonction de la dose déposée au cours de l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $DD = 0,8 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $Atm = Ar$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ).



**Figure 93 : spectre EXAFS de l'échantillon obtenu sous irradiation  $\alpha$  à  $9,4 \pm 0,7$  kGy en milieu NaOH pH =  $9,0 \pm 0,1$  contenant  $100 \pm 9$  % Np (+IV) avec une fenêtre de fit  $k = 2$  à  $8 \text{ \AA}$ .**

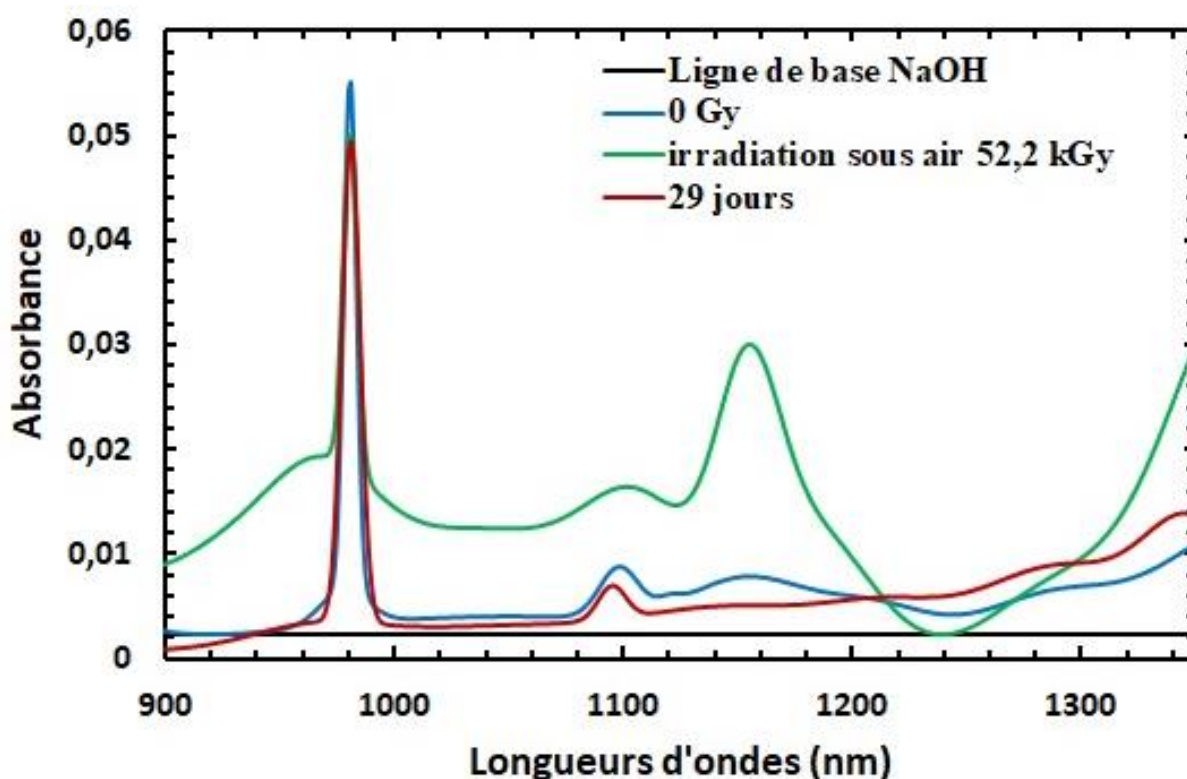
L'ajustement du spectre EXAFS de l'espèce irradié alpha a été effectuée, mais n'a pas donné de résultats probants en raison de la grande instabilité du signal.

### III. Irradiation du Neptunium (+V) sous rayonnement $\alpha$ sous atmosphère air

Au cours de l'étude précédente, il a été démontré que pour des doses allant des 0 à  $9,4 \pm 0,7$  kGy, le Np (+V) se réduisait par réaction avec l'électron aqueux en Np (+IV) puis en poursuivant l'irradiation de ce dernier, il se ré-oxydait en Np (+V) par interaction avec le peroxyde d'hydrogène sous atmosphère argon. Afin de comprendre l'impact de l'atmosphère sur la spéciation du Np (+V), une irradiation sous atmosphère air de l'espèce initiale, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, est entreprise avec un suivi *in situ* de l'évolution de la bande caractéristique du Np (+V) à 981 nm (Figure 94).

### III.A. Spéciation du neptunium après irradiation $\alpha$ sous atmosphère air

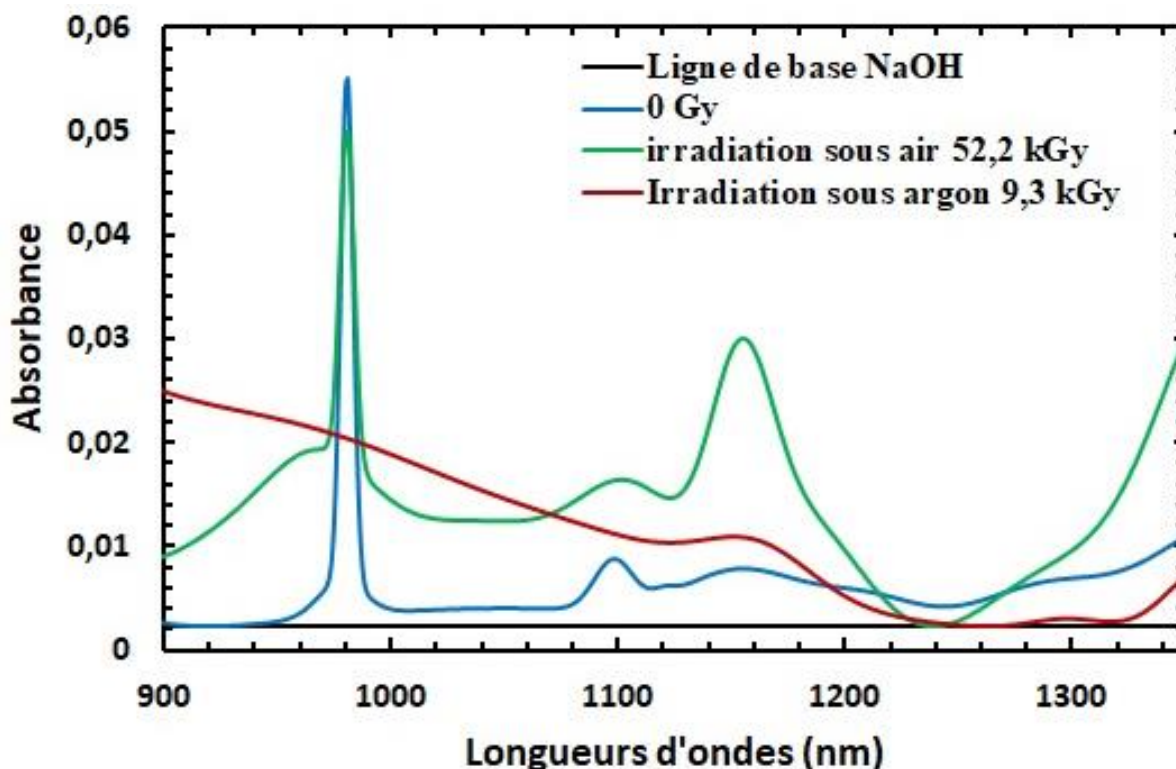
La Figure 94 montre l'impact du rayonnement sur la spéciation du Np (+V) sous atmosphère air. Au début de l'irradiation, la quantité de Np (+V) présent en solution est de  $3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , cette dernière diminue lentement jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre de  $2,2 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour une dose de  $52,2 \pm 1,2 \text{ kGy}$ , ce qui représente  $63 \pm 4\%$  de la quantité initiale de Np.



**Figure 94 :** spectre d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu eau  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  au cours de l'irradiation  $\alpha$  ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $\text{DD} = 0,9 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $\text{atm} = \text{Air}$ ) pour une dose finale de  $52,2 \pm 1,2 \text{ kGy}$  et spectre de cette solution au bout de 29 jours après l'arrêt de l'irradiation sous atmosphère air.

En parallèle, trois autres bandes apparaissent à 964 nm, 1154 nm, et une dernière au-delà de 1350 nm. Celle à 964 nm correspond à une espèce hydrolysée du Np (+IV). Les deux autres bandes varient de la même façon que celle à 964 nm, ce qui pourrait potentiellement correspondre à d'autres espèces hydrolysées du Np (+IV). Pour confirmer cette hypothèse des investigations supplémentaires sont nécessaires. Toutefois en comparant le spectre obtenu à une dose de  $52,2 \pm 1,2 \text{ kGy}$  sous atmosphère air et celui de l'espèce quasi réduite obtenue à une

dose de  $9,4 \pm 0,7$  kGy sous argon, les bandes à 1154 nm et celle au-delà de 1350 nm sont présentes également mais avec une intensité moindre que sous air.



**Figure 95 : évolution des spectres d'absorption UV-Vis-NIR du Np (+V) avec  $[\text{Np (+V)}]_{\text{initial}} = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  [en bleu] en milieu eau  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  au cours l'irradiation  $\alpha$  [en vert] ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $\text{DD} = 0,9 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $\text{atm} = \text{Air}$ ) pour une dose finale de  $52,2 \pm 1,2 \text{ kGy}$  et l'irradiation  $\alpha$  [en rouge] ( $E = 62,6 \text{ MeV}$ ,  $\text{DD} = 0,8 \text{ kGy.min}^{-1}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $\text{atm} = \text{Ar}$ ) pour une dose de  $9,4 \pm 0,7 \text{ kGy}$ .**

La présence de l'état d'équilibre permet ainsi d'éviter la formation de précipité de Np (+IV). Ainsi lors de l'arrêt de l'irradiation, l'oxydation des espèces hydrolysées de Np (IV) se fait rapidement notamment grâce à la présence du peroxyde d'hydrogène en solution mais aussi par l'oxygène de l'air. L'analyse XANES de l'échantillon « 29jours après irradiation » est représentée sur la Figure 96.

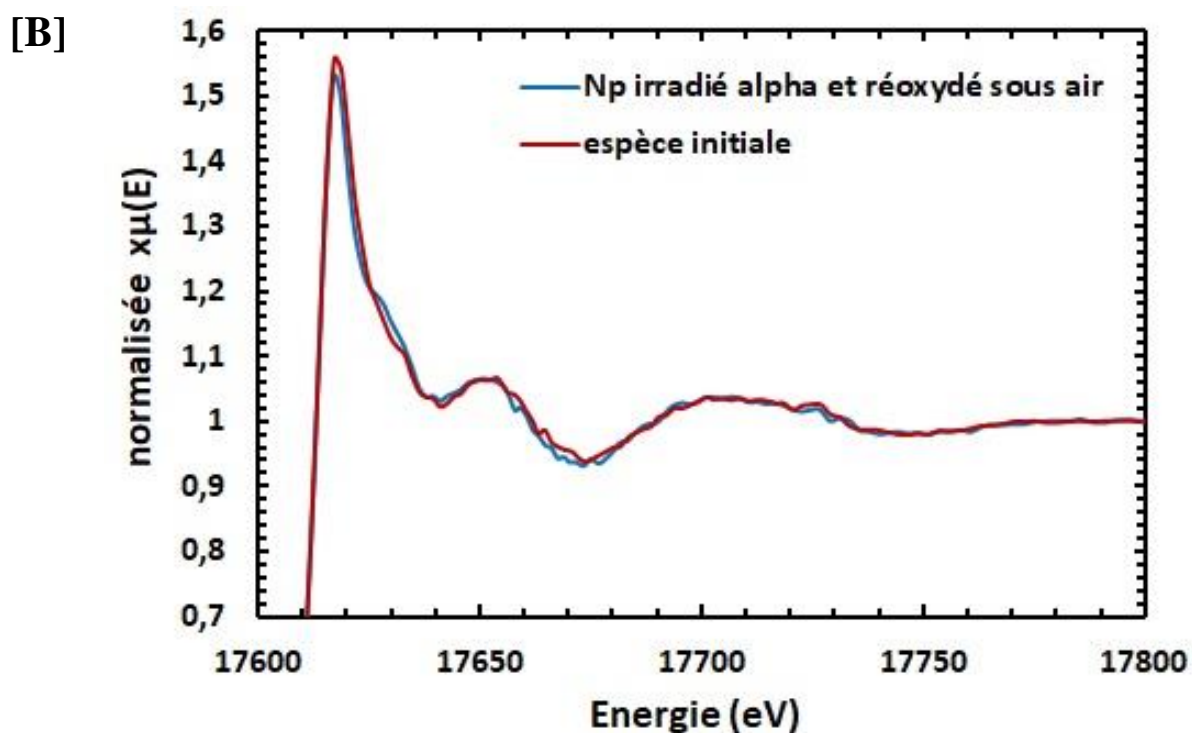
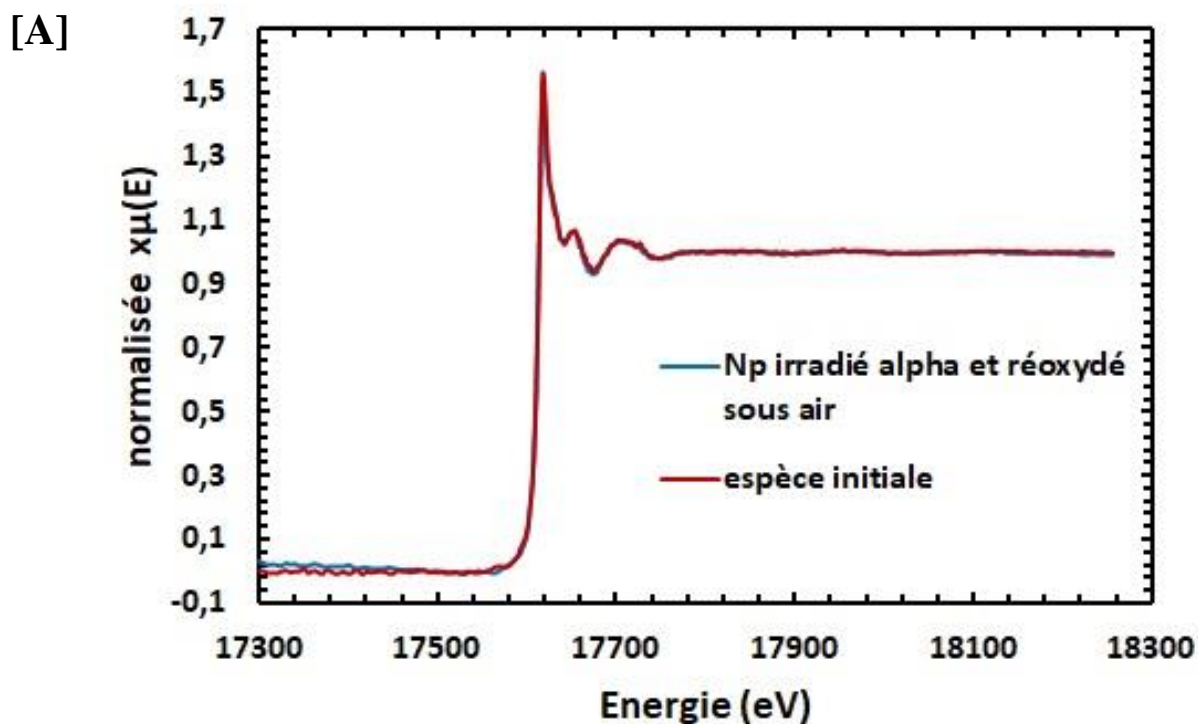


Figure 96 : [A] → spectre XANES/EXAFS de l'espèce initiale de Np (+V) (bleu) et de l'espèce formée sous irradiation  $\alpha$  (rouge) à une dose de  $52,2 \pm 1,2$  kGy ( $E = 62,6$  MeV,  $DD = 0,9$  kGy.min<sup>-1</sup>,  $I = 10$  nA, atm = Ar). [B] → zoom, sur l'intervalle d'énergie de 17600 à 17800 eV

La Figure 96 [A] montre le spectre XANES de l'espèce initiale (bleu) et le spectre XANES du Np réoxydé sous atmosphère air (rouge). En comparant, les différentes allures de ceux-ci, il est constaté que les courbes rouge et bleu se superposent. Dans le chapitre 3 « L'espèce initiale de Np (+V) », le maximum de la ligne blanche et le maximum de seuil du spectre initial ont été déterminés à une énergie de 17617,5 eV et 17613,8 eV respectivement. Dans le cas du Np réoxydé sous air, ces derniers ont pour valeurs 17617,7 eV et 17613,9 eV. Le décalage entre les deux espèces est de  $\Delta E = +0,2$  eV pour MS avec une différence d'intensité de -0,01 norm.absorption. Ainsi, en examinant les valeurs obtenues dans la littérature [44], [45], et celles des expériences précédentes, il est constaté que celles-ci sont proches des valeurs déterminées pour le degré d'oxydation +V. Ce constat permet d'en déduire que l'état d'oxydation du Np sous air après irradiation  $\alpha$  est identique à celui de l'espèce initiale c'est-à-dire un degré de valence +V.

**Tableau 29 : valeurs des maximum de seuil (MS: ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) issus de la littérature [45] et des spectres de référence dans l'eau pour les états d'oxydation en Np (+IV), (+V) et (+VI) [44].**

Espèce	Ref : [45]		Spectres issus de [44]	
	MS(eV)	MD(eV)	MS (eV)	MD (eV)
<b>Np (+IV)</b>	17619	NC	17618.88	17615.6
<b>Np (+V)</b>	17618	NC	17617.6	17614.1
<b>Np (+VI)</b>	17620	NC	17619.8	17616.6

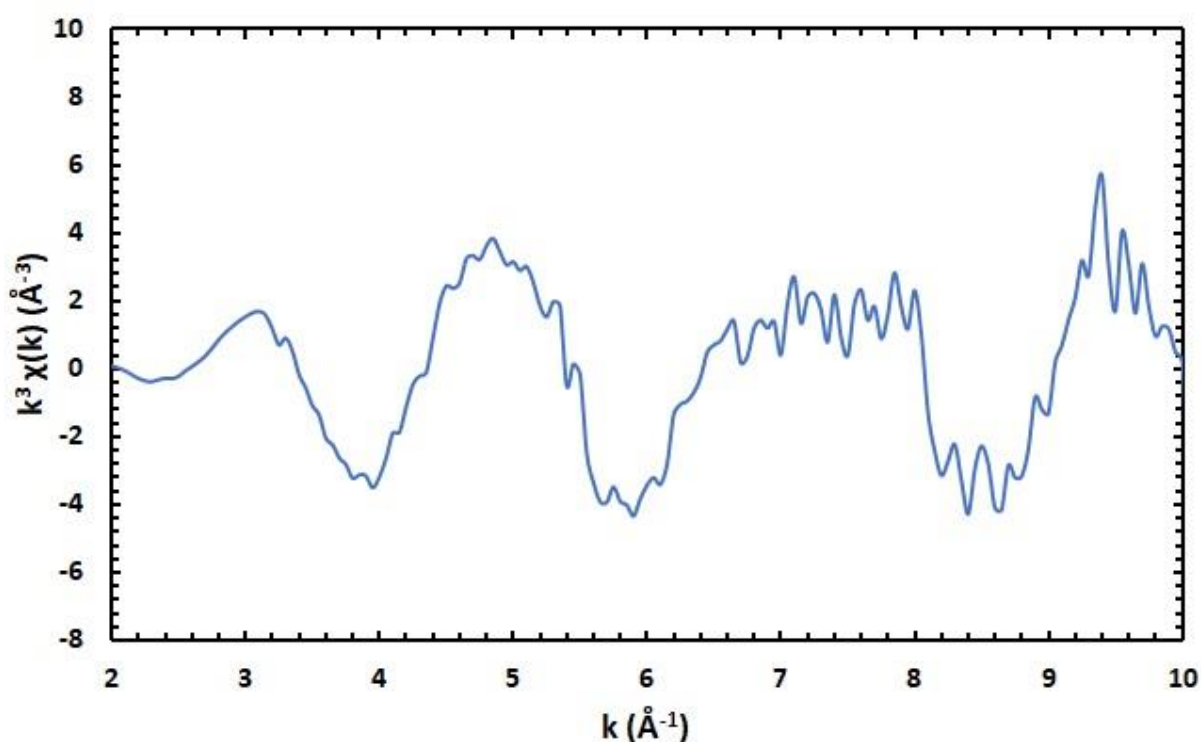
**Tableau 30 : valeurs des maximums de seuil (MS : ligne blanche) et des maximums de la dérivée (MD) obtenues expérimentalement pour l'espèce initiale, l'espèce irradiée  $\gamma$  et l'espèce irradiée  $\alpha$ .**

Espèce	MS (eV)	MD (eV)
<b>Np initial</b>	17617,5	17613,8
<b>Np <math>\gamma</math></b>	17618,6	17614,7
<b>Np <math>\alpha</math></b>	17618,9	17615,3
<b>Np réoxydé</b>	17617,7	17613,9

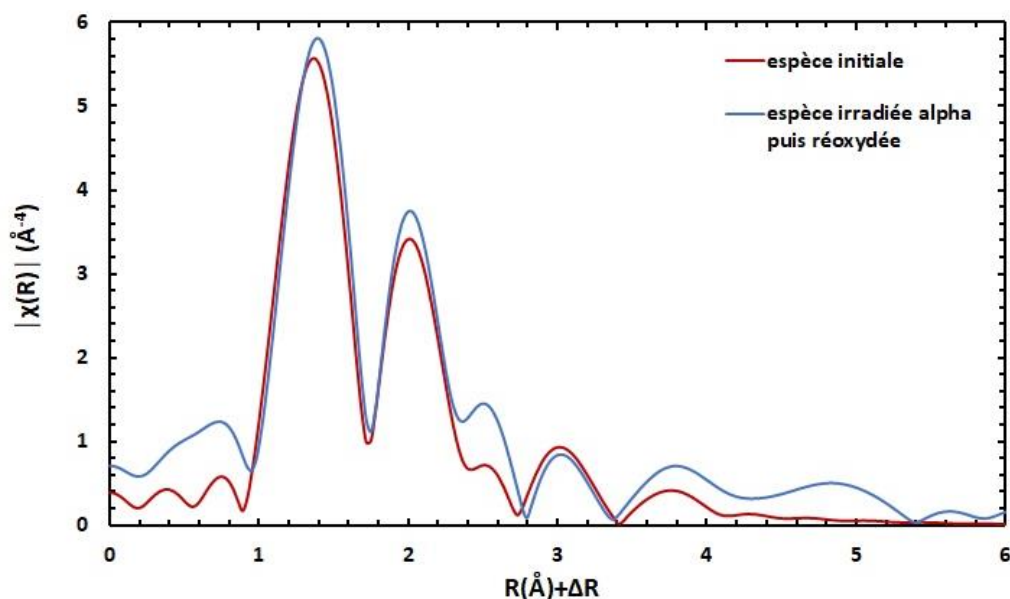
Une analyse par la « *linear combinaison fitting (LCF)* » vient compléter la caractérisation de l'état d'oxydation. Cette dernière montre que l'échantillon, qui a évolué sous air, contient  $93 \pm 2\%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  de Np (+IV).

### III.B. *Structure du composé déterminé par EXAFS*

La détermination de la structure du Np (+V) réoxydé sous air est réalisée par une analyse par EXAFS au seuil  $L_{III}$  en  $k^3$  avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . La Figure 98 représente la transformée de Fourier du signal EXAFS analysé avec comme fenêtre (Hanning :  $dk = 1$ ) d'analyse :  $\Delta R+R = 1$  à  $4 \text{ \AA}$ . Comme décrit dans la section précédente, cet échantillon contient deux états d'oxydation de Np avec comme proportion  $93 \pm 2\%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  de Np (+IV).

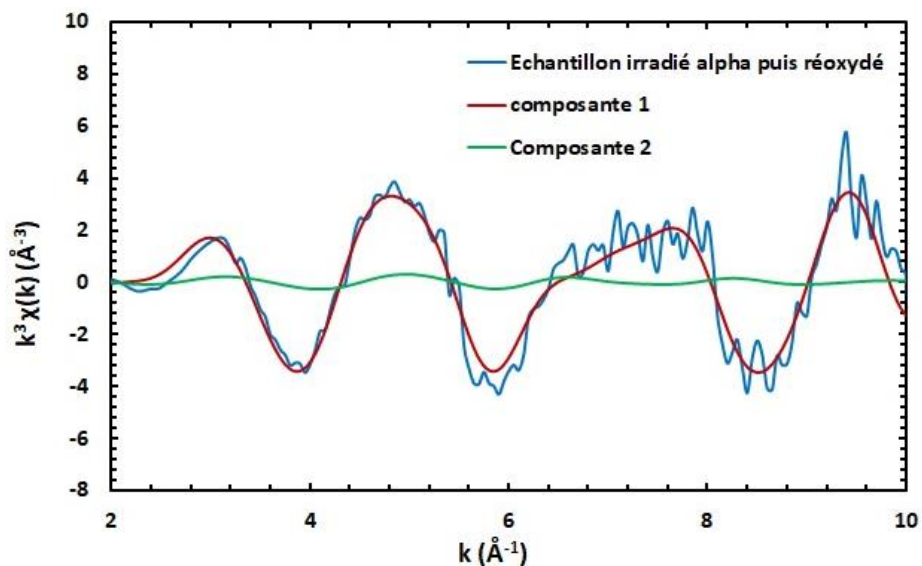


**Figure 97 : spectre EXAFS du mélange  $93 \pm 2\%$  Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\alpha$  en milieu NaOH  $\text{pH} = 9,0 \pm 0,1$  à une dose totale de  $52,2 \pm 1,2 \text{ kGy}$  puis réoxydé sous air avec une fenêtre de fit  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ .**



**Figure 98:** Transformée de Fourier du signal EXAFS du Np réoxydé [bleu] sous air après interruption de l'irradiation  $\alpha$  en milieu NaOH pH =  $9 \pm 0,1$  et la transformée de Fourier du signal EXAFS du Np initial [rouge].

Le signal obtenu est déconvolué grâce au logiciel « *iterative transformation factor analysis* : *ITFA* » développé par A.Roßberg dont le principe est détaillé dans le *chapitre 2, section II.D.4* [108]. Ce dernier a permis de mettre en évidence deux composantes principales qui sont représentées sur la Figure 99.



**Figure 99 :** spectre EXAFS du mélange  $93 \pm 2\%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2\%$  de Np (+IV) obtenu sous irradiation  $\alpha$  puis réoxydé sous air (en bleu) et les spectres EXAFS des composantes qui le constituent (en rouge et vert).

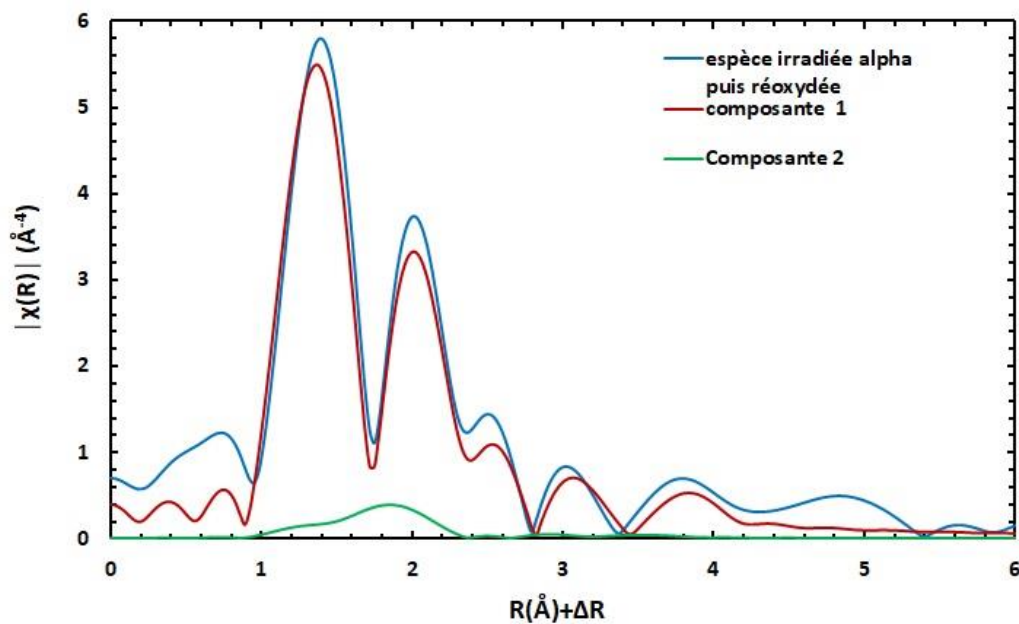
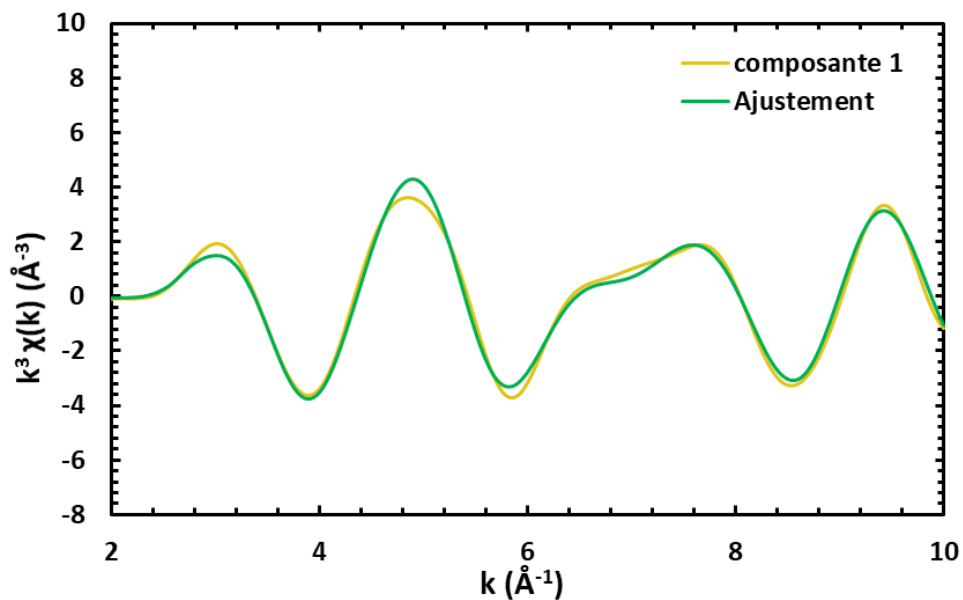


Figure 100 : Transformée de Fourier du signal EXAFS de l'espèce irradiée  $\alpha$  contenant  $93 \pm 2 \%$  de Np (+V) et  $7 \pm 2 \%$  de Np (+IV) [bleu] et les deux composantes qui le constituent [en vert et rouge].

### III.B.1. Analyse de la composante 1

La composante 1 représente une partie des  $93 \pm 2 \%$  de Np (+V) présent en solution.

[A]



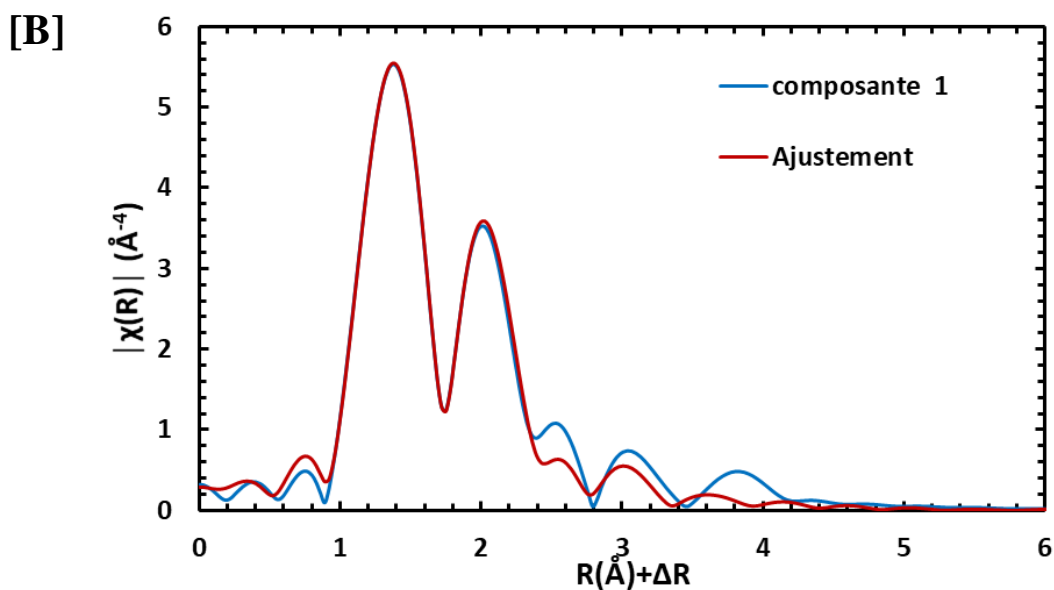


Figure 101 : [A] → spectre EXAFS de la composante 1 de l'espèce irradiée alpha à  $52,2 \pm 1,2$  kGy puis réoxydé sous air (jaune) et son ajustement (vert) avec  $k = 2$  à  $10 \text{ \AA}$ . [B] → transformée de Fourier du signal EXAFS de la composante 1 (bleu) et l'ajustement de la transformée de Fourier (rouge) en  $k^3$  avec R-range : 1 à 4  $\text{\AA}$ , R factor = 1,1 %,  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$  et  $\Delta E_0 = -0,60 \pm 0,73 \text{ eV}$ .

La transformée de Fourier du signal EXAFS du Np réoxydé met en évidence deux massifs situés entre  $R + \Delta R = 1$  et 8  $\text{\AA}$ . Le premier contient essentiellement la contribution liée aux oxygènes du neptunyle situés à une distance de  $1,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$  [43], [87]. Ces atomes sont en positions axiales et constituent la première couche entourant l'atome de Np. Le massif suivant contient d'autres atomes d'oxygène situés à  $2,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et sont positionnés dans le plan équatorial. Cette distance est attribuée aux atomes du groupement hydroxyles et les atomes d'oxygènes situés à  $2,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$  appartenant à des molécules d'eau [43].

**Tableau 31 : résultats de l'ajustement de la composante 1 de l'échantillon irradié en alpha à  $52,2 \pm 1,2$  kGy puis réoxydé à l'air, calculée à partir du FEFF 6 et de la structure cristalline connue ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ). R factor : 1,1%,  $\Delta E_0 = -0,60 \pm 0,73$  eV et  $S_0^2 = 1,0 \pm 0,1$ .**

Atome	N	R (Å)	$\sigma^2$	Liaison
<b>O<sub>1</sub></b>	2,0	$1,82 \pm 0,01$	0,0035	Np=O
<b>O<sub>2</sub></b>	2,0	$2,26 \pm 0,01$	0,0040	Np-OH
<b>O<sub>3</sub></b>	6,0	$2,48 \pm 0,01$	0,0055	Np-OH <sub>2</sub>
<b>Diffusion multiple liée aux atomes d'oxygène du neptunyle</b>				
<b>@O<sub>1</sub>@O<sub>1</sub></b>	6,0	$3,71 \pm 0,05$	0,0166	

La structure finale déterminée a donc pour structure :  **$\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$** .

### III.B.2. Analyse de la composante 2

La composante 2 représente une partie des  $7 \pm 3$  % de Np (+IV) présent en solution. Au vu, de sa faible amplitude (Figure 100), il n'a pas été possible de réaliser l'ajustement de la composante 2.

## IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il a été mis en évidence que sous rayonnement  $\alpha$ , le Np (+V) se réduit en Np (+IV) et précipite sous forme hydrolysée pour des doses de 0 à  $9,4 \pm 0,7$  kGy. En poursuivant l'irradiation au-delà de 10 kGy, comme ce qui a été observé sous rayonnement  $\gamma$ , le Np (+IV) se réoxyde en Np (+V).

L'analyse des produits de la radiolyse tels que le  $H_2$  et  $H_2O_2$  valide ces mécanismes. En effet, pour des faibles doses, la quantité de  $H_2$  et celle de  $H_2O_2$  sont identiques à celles obtenues pour le milieu. Cependant, une acidification du milieu est observée. Cette dernière est due à la capture des électrons aqueux réagissant avec les ions  $H_3O^+$  par le Np (+V) en solution. Le Np (+V) étant peu réactif vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène ce dernier s'accumule dans le système.

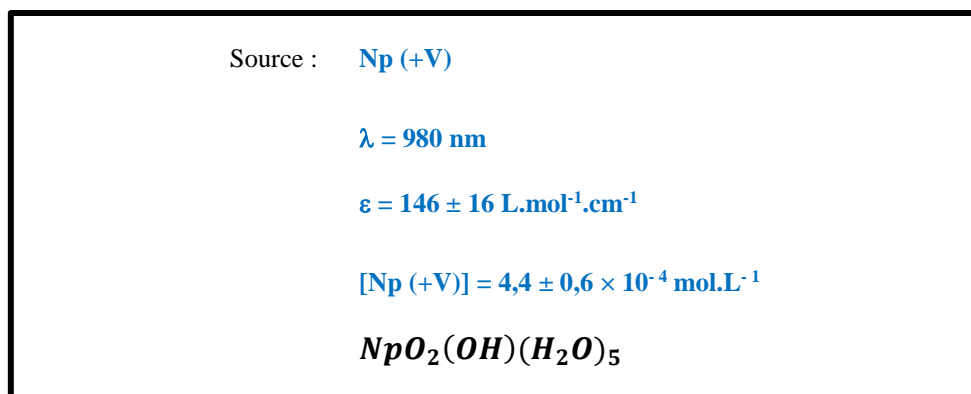
Au-delà de 10 kGy, la quantité de peroxyde d'hydrogène diminue car il réagit avec le Np (+IV) en solution tandis que la quantité d'hydrogène augmente. Il est également observé une augmentation du pH ce qui permet de conclure que les électrons aqueux ne réagissent plus avec le Np présent. Connaissant ainsi les mécanismes de réaction qui se produisent, la dernière étape était de déterminer la structure du composé obtenu.

Pour cela, l'EXAFS a été employé afin de définir au mieux cette structure ainsi que le logiciel ITFA permettant de discriminer chaque composante du signal. En effet, ayant un équilibre entre le Np (+V) et le Np (+IV), il aurait été difficile d'attribuer les contributions pour l'une ou l'autre espèce spécifiquement.

Cette analyse a permis de mettre en évidence un changement de structure à l'état d'oxydation du Np (+V) restant en solution au cours de la radiolyse. En effet, à  $9,4 \pm 0,7$  kGy, les composés présents en solution sont des espèces de Np (+IV).

L'étude de la réoxydation du Np sous air a montré que le Np (+IV) n'est pas stable en solution sous ces conditions atmosphériques et par conséquent, à tendance à se réoxyder sous forme  $NpO_2(OH)_2(H_2O)_6^-$

**Schéma Bilan du chapitre 5 : Influence de l'irradiation  $\alpha$  sur la spéciation du Np (+V)**



**Irradiation  $\alpha$**

**Irradiation  $\alpha$**

Sous Argon :

**0 à 9,4±0,7 kGy → réduction par l'électron aqueux**

**100 ± 9 % Np (+IV)**

Acidification du milieu

Sous Air :

**37 ± 4 % Np (+IV)**

**63 ± 4 % Np (+V)**



**Irradiation  $\alpha$**



**Arrêt irradiation  $\alpha$**

Sous Argon :

**9,4±0,1 à 29,0 ±0,1 kGy → Oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HO}^\bullet$**

**30 ± 14 % Np (+IV)**

**71 ± 14 % Np (+V)**

Légère augmentation du pH

Sous Air :

**7 ± 3 % Np (+IV)**

**93 ± 2 % Np (+V)**

**$\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^-$**

# Conclusion Générale

Au cours des dernières décennies, le besoin en électricité n'a pas cessé d'augmenter (voiture électrique, chauffage, téléphonie, informatique...), avant de se stabiliser depuis 2 ou 3 ans. En outre, cette demande en électricité va augmenter dans les années à venir ce qui impose la nécessité d'assurer des sources de production multiples pour satisfaire ce besoin. En France, la production de l'électricité est répartie selon quatre catégories : le nucléaire (67,1%), les énergies renouvelables (23,5%), le thermique fossile (7,5%), ou encore les bioénergies (1,9%). Parmi elles, le nucléaire nécessite l'utilisation de radioéléments fissiles, tels que le plutonium et l'uranium. Or ces derniers (constituants principaux du combustible) subissent, au sein des réacteurs, des captures neutroniques conduisant à la formation d'actinides mineurs ( $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ...) ou des produits de fission. Lors du retraitement, ces espèces formées sont séparées du plutonium et l'uranium, qui sont valorisés, tandis que celles-ci sont considérées comme des déchets et sont ensuite stockées. Depuis 2006, l'étude du stockage en couche géologique profonde conduit à de nombreuses interrogations et notamment la perméabilité de celui-ci. Ainsi de nombreuses études sur la chimie de ces radioéléments dans les conditions environnementales ont vu le jour, particulièrement sur le Neptunium. Celles-ci ont permis de mettre en lumière, la stabilité de l'espèce Np (+IV) sous forme d'espèce hydrolysée solide mais aussi que le Np (+V) pouvait former du Np (+IV) notamment dû à la présence de nombreuses espèces réductrices. Or la présence d'autres actinides induit des rayonnements ionisants qui peuvent impacter cette chimie.

L'objectif de ma thèse était de décrire le comportement du Np (+V) sous rayonnement et d'en déduire une modification potentielle de sa chimie.

De ce fait, dans un premier temps, il a fallu optimiser le protocole de préparation des solutions initiales de Np (+V) en milieu eau/NaOH pH  $\approx$  9. En effet, la source utilisée contenait trois états d'oxydation différents : Np (+V), Np (+IV) et Np (+VI) en milieu 4 mol.L<sup>-1</sup> HCl. Afin d'obtenir une seule de ces espèces en solution, de l'acide nitreux a été ajouté ce qui a conduit à une solution finale de Np (+V) en milieu HCl. Voulant se mettre dans des conditions plutôt alcalines, le Np (+V) a été précipité par de l'hydroxyde ammonium puis dissous dans le milieu d'intérêt. Afin de s'assurer que l'espèce initiale contenait très majoritairement l'espèce +V, une caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis-NIR et par spectroscopie XANES a été réalisée. Enfin, la détermination de la structure de cette dernière a été réalisée par EXAFS et a pour forme **NpO<sub>2</sub>OH.5H<sub>2</sub>O**.

Cette espèce a ensuite été irradiée par deux sources de rayonnements externes ce qui permet de comprendre au mieux l'impact du rayonnement sur la chimie du Np mais également

d'éviter la modification des réactions d'oxydo-réduction induit par la présence d'un autre radioélément ce qui entrainerait une interprétation erronée des résultats. La première source externe utilisée est une source  $^{137}\text{Cs}$  produisant des rayonnements  $\gamma$ . Soumis à ceux-ci, l'espèce initiale se dégrade par effets indirects via les produits de la radiolyse. En effet, une diminution de la concentration en  $\text{Np (+V)}$  est observée pour des faibles doses ( $< 10$  kGy). En parallèle, une augmentation de la densité optique à faibles longueurs d'onde montre l'apparition d'une espèce solide en suspension dans la solution. L'analyse XANES réalisée au synchrotron Soleil à Orsay a permis de mettre en évidence que l'état d'oxydation des particules est +IV. Cette réduction est accompagnée d'une augmentation du rendement radiolytique en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tandis que celui du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) est identique par rapport au milieu seul. Ce constat montre que les espèces réductrices de la radiolyse  $e^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^\bullet$  réagissent avec le  $\text{Np (+V)}$ , favorisant l'inhibition de la chaîne d'Allen. Celle-ci conduit à l'accumulation en solution des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , qui vont se recombinaison pour former le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, au-delà de 10 kGy, la concentration en  $\text{Np (+V)}$  augmente à nouveau en solution. En comparant, les rendements radiolytiques du milieu et ceux obtenus en présence de  $\text{Np}$ , une augmentation de celui du  $\text{H}_2$  et une diminution de celui du  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont observées, ce qui indique une capture des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par le  $\text{Np (+IV)}$ .

Dans un second temps, l'étude de l'interaction du rayonnement  $\alpha$  sur l'espèce  **$\text{NpO}_2\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  a été réalisée par l'intermédiaire d'un faisceau de particules d'hélium de 67,7 MeV issus du cyclotron situé sur le site d'Arronax. Lors de cette expérience, il a été constaté les mêmes réactions que celles précédemment obtenues sous irradiation  $\gamma$ . Une diminution de la concentration en  $\text{Np (+V)}$  accompagné d'une augmentation de la densité optique mais également un rendement radiolytique en  $\text{H}_2$  identique à celui du milieu et un rendement radiolytique en  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus important ( $D < 10$  kGy). Au-delà-de cette dose, deux études ont été menées. La première a été de poursuivre l'irradiation et comme ci-dessus, la concentration en  $\text{Np (+V)}$  et le rendement en  $\text{H}_2$  augmentent à nouveau tandis que celui du peroxyde d'hydrogène diminue. La seconde était de récupérer la solution réduite et de la placer sous atmosphère air. Dans ce cas, le même constat est observé. La Figure 102 regroupe l'ensemble des constats observés durant ces travaux de thèse.

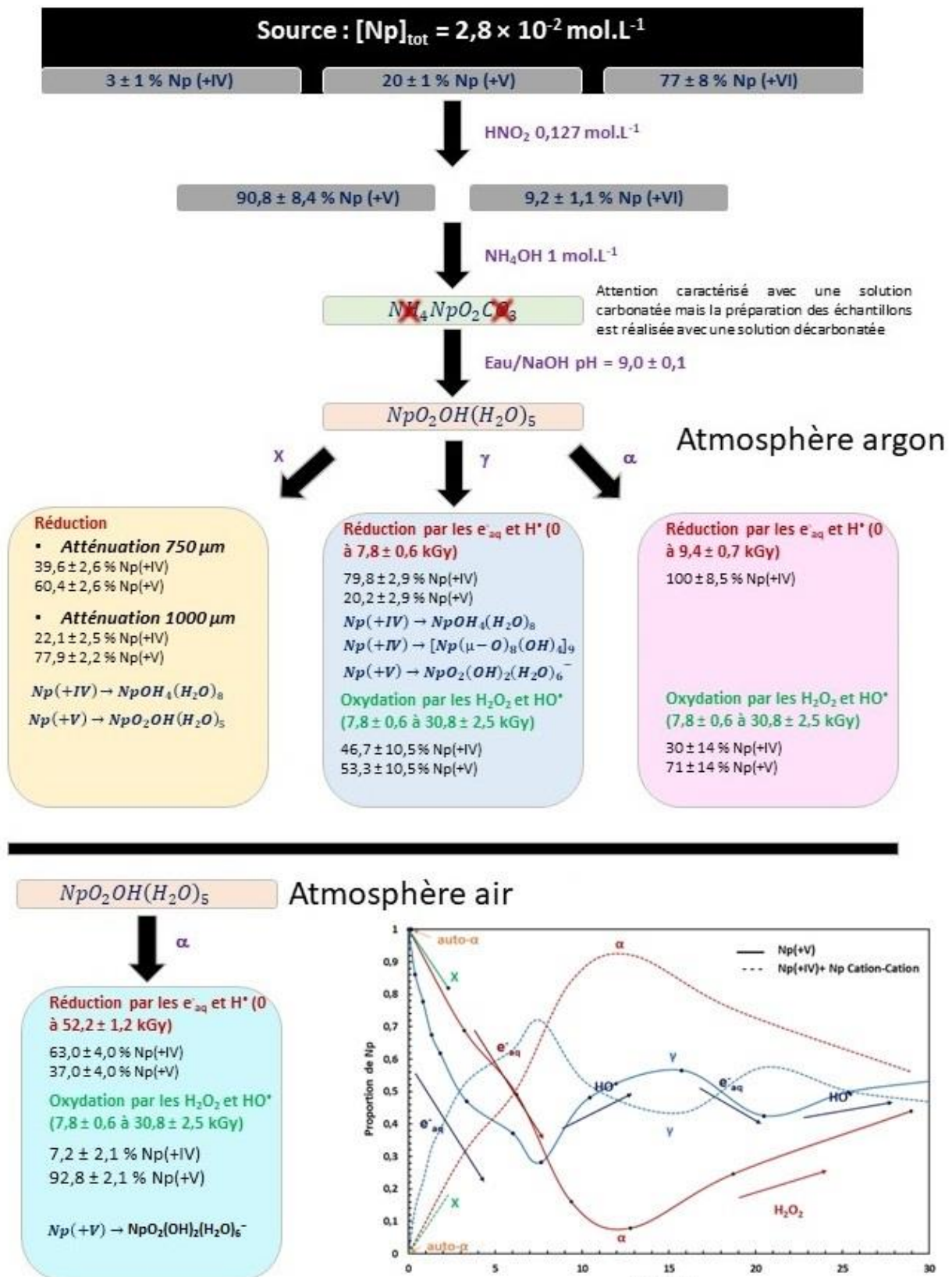


Figure 102 : Bilan des mécanismes et résultats obtenus au cours de ses travaux de thèse.

Toutefois, même si les espèces de Np (+IV) et Np (+V) obtenues sous les divers rayonnements ont été caractérisées par EXAFS, certaines incertitudes sur l'exactitude de leurs formes subsistent ce qui conduit à des mécanismes réactionnels non exhaustifs. En effet, une étude préliminaire de dosimétrie a été effectuée et a montré l'importance du débit de dose délivré par le faisceau X dans différentes conditions. Sans atténuation du faisceau à une énergie de 18 keV, le débit de dose est évalué à 24 Gy.min<sup>-1</sup> tandis que pour une atténuation à 1500 μm, le débit de dose diminue et déterminé à 3 Gy.min<sup>-1</sup>. Ce constat conduit à s'interroger sur les précautions à prendre lors de la caractérisation des actinides qui sont extrêmement sensibles aux rayonnements ionisants. De ce fait, afin d'éviter au maximum les modifications liées au faisceau sur la spéciation des radioéléments, il est conseillé de l'atténuer avec des feuilles d'aluminium mais également d'imposer un potentiel électrochimique afin de contraindre l'espèce à rester sous l'état d'oxydation souhaité. Dans le cas, où il y a un mélange, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer son potentiel d'oxydo-réduction.

Dans une seconde partie, une étude sur l'impact des rayonnements de l'espèce réduite obtenue au cours de cette étude pourrait être envisagée. Cette dernière se déroulera en deux étapes : la première caractérisation de l'espèce réduite, puis la seconde irradiation de celle-ci. Toutefois, au cours de ce travail de recherche, un début de réponse sur la forme de l'espèce réduite a été évoquée, notamment par la caractérisation EXAFS qui donne des informations sur les atomes voisins. Cependant, rien ne peut garantir la structure de l'espèce obtenue. Donc, pour cela, une expérience avec les mêmes conditions d'irradiation serait effectuée mais avec une concentration initiale en Np (+V) plus conséquente, afin de pouvoir récupérer l'espèce solide produite sous rayonnement. Ainsi, au moment où l'équilibre entre le Np (+V) et le Np (+IV) est atteint et montre une quantité plus importante en Np (+IV), l'irradiation est arrêtée. Ensuite, le solide sera séparé par centrifugation de la solution puis récupéré et séché, dans le but de pouvoir être caractérisé par différentes techniques telles que la spectroscopie Raman et infrarouge, la diffraction des rayons X sur poudre ou encore par EXAFS. Une fois, cette caractérisation effectuée et donc la connaissance exacte de la forme réduite du Np (+IV), il serait possible de remettre ce solide en solution dans le même milieu puis irradié à nouveau. Cette étude permettrait de détailler les mécanismes réactionnels notamment lors de la dissolution en observant l'oxydation de ce dernier en Np (+V) puis à nouveau la réduction, décrivant ainsi un mécanisme oscillant jusqu'à atteindre un état d'équilibre parfaitement stable entre le Np (+IV)/Np (+V).

La perspective suivante s'intéresse plus particulièrement à la complexation du Np en présence de ligands présents dans l'environnement, notamment les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . De nombreuses études récentes, sur la radiolyse de ceux-ci ont montré en plus des produits issus de la radiolyse de l'eau, la formation d'espèces organiques telles que formiate, acétate ou oxalate [154]. De nombreuses études sur la complexation du Np en présence de carbonate ou de ses produits radiolytiques (formiate :  $\text{HCOO}^-$ , acétate :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et oxalate :  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) sont présentes dans la littérature [155], [156]. Cependant aucune à notre connaissance ne s'intéresse à l'impact des rayonnements sur leurs comportements chimiques en solution.

Ce travail de thèse et les perspectives décrites ci-dessus sont une brique supplémentaire sur la compréhension de la chimie du Neptunium. Ils montrent ainsi l'intérêt de la radiolyse lorsqu'on souhaite étudier la chimie des radionucléides et en particulier des actinides. En d'autres termes, dans le cas où l'eau pénètre jusqu'aux déchets cela peut avoir un impact majeur sur la contamination de l'environnement. En effet, si le Np se retrouve sous l'état d'oxydation +V, sa migration sera facilitée car celui-ci reste en solution. A contrario, s'il est sous l'état d'oxydation +IV, il aura tendance à précipiter sous forme solide et pourra être contenu dans la roche argileuse ce qui traduit une contamination plus localisée autour du stockage. Tous ces phénomènes devront prendre en compte la radiolyse des nombreuses espèces chimiques présentes dans le milieu naturel (carbonate, sulfate, chlorure...).

# Bibliographie

- [1] B. Bouillis and J. Guidez, "Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium - Le cycle du combustible des réacteurs à neutrons rapides."
- [2] A. V. Gogolev, V. P. Shilov, and A. K. Pikaev, "Specific oscillations upon  $\gamma$ -radiolysis of alkaline aqueous solutions of neptunium and plutonium ions," *Mendeleev Communications*, vol. 7, no. 1, pp. 8–9, Jan. 1997, doi: 10.1070/MC1997v007n01ABEH000673.
- [3] C. H. , W. H. Delegard, "Radiolysis of actinides and technetium in alkaline media," Richland, WA, Jul. 1996. doi: 10.2172/328486.
- [4] A. K. Pikaev, A. V. Gogolev, and V. P. Shilov, "Redox reactions of neptunium and plutonium in alkaline aqueous solutions upon gamma radiolysis," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 483–491, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(99)00334-5.
- [5] E. McMillan and P. H. Abelson, "Radioactive Element 93," *Physical Review*, vol. 57, no. 12, pp. 1185–1186, Jun. 1940, doi: 10.1103/PhysRev.57.1185.2.
- [6] G. T. Seaborg, E. M. Mcmillan, J. W. Kennedy, and A. C. Wahl, "Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium," *Physical Review*, vol. 69, no. 7–8, pp. 366–367, Apr. 1946, doi: 10.1103/PhysRev.69.366.2.
- [7] A. C. Wahl and G. T. Seaborg, "Nuclear Properties of  $93^{237}$ ," *Physical Review*, vol. 73, no. 9, pp. 940–941, May 1948, doi: 10.1103/PhysRev.73.940.
- [8] L. B. Magnusson, S. G. Thompson, and G. T. Seaborg, "New Isotopes of Neptunium," *Physical Review*, vol. 78, no. 4, pp. 363–372, May 1950, doi: 10.1103/PhysRev.78.363.
- [9] C. Fry and M. Thoennessen, "Discovery of isotopes of the transuranium elements with  $93 \leq Z \leq 98$ ," *At Data Nucl Data Tables*, vol. 99, no. 1, pp. 96–114, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.adt.2012.04.001.
- [10] G. T. Seaborg and I. Perlman, "Table of Isotopes," *Rev Mod Phys*, vol. 20, no. 4, pp. 585–667, Oct. 1948, doi: 10.1103/RevModPhys.20.585.
- [11] H. M. Devaraja *et al.*, "Observation of new neutron-deficient isotopes with  $Z \geq 92$  in multinucleon transfer reactions," *Physics Letters B*, vol. 748, pp. 199–203, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.physletb.2015.07.006.
- [12] Z. Y. Zhang *et al.*, "New Isotope  $^{220}\text{Np}$ : Probing the Robustness of the  $N = 126$  Shell Closure in Neptunium," *Phys Rev Lett*, vol. 122, no. 19, p. 192503, May 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.122.192503.
- [13] L. Ma *et al.*, "Short-Lived  $\alpha$ -Emitting Isotope  $^{222}\text{Np}$  and the Stability of the  $N=126$  Magic Shell," *Phys Rev Lett*, vol. 125, no. 3, Jul. 2020, doi: 10.1103/PhysRevLett.125.032502.

- [14] M. D. Sun *et al.*, "New short-lived isotope  $^{223}\text{Np}$  and the absence of the  $Z = 92$  subshell closure near  $N = 126$ ," *Physics Letters, Section B: Nuclear, Elementary Particle and High-Energy Physics*, vol. 771, pp. 303–308, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.physletb.2017.03.074.
- [15] T. H. Huang *et al.*, "Identification of the new isotope  $\text{Np 224}$ ," *Phys Rev C*, vol. 98, no. 4, Oct. 2018, doi: 10.1103/PhysRevC.98.044302.
- [16] D. Albright and K. Kramer, "Neptunium 237 and Americium: World Inventories and Proliferation Concerns," 2005. Accessed: Apr. 04, 2023. [Online]. Available: [https://isis-online.org/uploads/isis-reports/documents/np\\_237\\_and\\_ameridium.pdf](https://isis-online.org/uploads/isis-reports/documents/np_237_and_ameridium.pdf)
- [17] D. R. Vondy, J. A. Lane, and A. T. Gresky, "Production of  $\text{NP}^{237}$  and  $\text{PU}^{238}$  in thermal power reactors," *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 3, no. 4, pp. 293–296, Oct. 1964, doi: 10.1021/i260012a002.
- [18] W. W. Schulz and G. E. Benedict, "Neptunium-237: PRODUCTION AND RECOVERY. AEC Critical Review Series.," U.S. Department of Energy, Jan. 1972. doi: 10.2172/4599712.
- [19] CEA Saclay, *Le conditionnement des déchets nucléaires*, Le Moniteur Editions. France: Hachette, 2008.
- [20] Coste J, Fournier W, and Moulin J.P, "TRAITEMENT DES EFFLUENTS ORGANIQUES D'USINES DE RETRAITEMENT DE COMBUSTIBLES NUCLEAIRES," in *Congress of the French Group of Process Engineering*, France, 1991.
- [21] Moulin J-P., "Perfectionnement du procédé PUREX et ses utilisations," WO/2006/072729, 2006 Accessed: Apr. 04, 2023. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/EP1831895B1/fr>
- [22] Commissariat à l'énergie atomique (CEA), *Le Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*, Le Moniteur Editions. 2008.
- [23] G. Bernier, C. Sorel, manuel Miguiriditchian, coralie Balaguer, and E. Ameil, "Procédé de traitement d'un combustible nucléaire usé comprenant une étape de décontamination de l'uranium(VI) en au moins un actinide(IV) par complexation de cet actinide(IV)," WO 2015/091791 A1, 2015
- [24] ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), "Projet Cigéo," 2020. Accessed: Apr. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.andra.fr/sites/default/files/2020-04/Projet%20Cig%C3%A9o%20-%20568%20F.pdf>
- [25] ANDRA (Agence nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), "Dossier 2005 argile - synthèse évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse," 2005. Accessed: Apr. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/266.pdf>
- [26] Runde W, "The Chemical Interactions of Actinides in the Environment," *Los Alamos Sci*, vol. 26, 2000.

- [27] J. C. Hindman, L. B. Magnusson, and T. J. LaChapelle, "The Oxidation States of Neptunium in Aqueous Solution," *J Am Chem Soc*, vol. 71, no. 2, pp. 687–693, Feb. 1949, doi: 10.1021/ja01170a087.
- [28] J. Tits, X. Gaona, A. Laube, and E. Wieland, "Influence of the redox state on the neptunium sorption under alkaline conditions: Batch sorption studies on titanium dioxide and calcium silicate hydrates," *Radiochim Acta*, vol. 102, no. 5, pp. 385–400, May 2014, doi: 10.1515/ract-2013-2151.
- [29] M. Altmaier and T. Vercoouter, "Aquatic chemistry of the actinides: aspects relevant to their environmental behavior," in *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment*, Elsevier, 2012, pp. 44–69. doi: 10.1533/9780857097194.1.44.
- [30] D. W. Keogh, "Actinides: Inorganic & Coordination Chemistry," in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi: 10.1002/9781119951438.eibc0001.
- [31] G. A. Burney and R. M. Harbour, *Radiochemistry of Neptunium*. Washington, D.C.: National Academies Press, 1974. doi: 10.17226/20072.
- [32] Yoshida Z, Johnson S.G, Kimura T, and Krsul J.R, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Third Edition*, Springer Netherlands. 2008.
- [33] H. A. El-Naggar, M. R. Ezz El-Din, and R. R. Sheha, "Speciation of neptunium migration in under groundwater," *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 246, no. 3, pp. 493–504, 2000, doi: 10.1023/a:1006716301536.
- [34] S. Nagasaki, S. Tanaka, and Y. Takahashi, "Speciation and solubility of neptunium in underground environments by paper electrophoresis," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, vol. 124, no. 2, pp. 383–395, Oct. 1988, doi: 10.1007/BF02041329.
- [35] T. Fanghänel and V. Neck, "Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, no. 10, pp. 1895–1907, Jan. 2002, doi: 10.1351/pac200274101895.
- [36] R. Antonio, L. Soderholm, C. W. Williams, J.-P. Blaudeau, and B. E. Bursten, "Neptunium redox speciation," *Radiochim Acta*, vol. 89, no. 1, pp. 17–26, Jan. 2001, doi: 10.1524/ract.2001.89.1.017.
- [37] F. Jalilehvand and P. Frank, "EXAFS applications in coordination chemistry," 2021. doi: 10.1107/S1574870720004759.
- [38] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, "Investigation of Aquo and Chloro Complexes of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Np}^{4+}$ , and  $\text{Pu}^{3+}$  by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *Inorg Chem*, vol. 36, no. 21, pp. 4676–4683, Oct. 1997, doi: 10.1021/ic970502m.

- [39] 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," *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 1, pp. 665–671, Jan. 2015, doi: 10.1021/es503877b.
- [40] P. Zeh, J. I. Kim, C. M. Marquardt, and R. Artinger, "The Reduction of Np(V) in Groundwater Rich in Humic Substances," *Radiochim Acta*, vol. 87, no. 1–2, pp. 23–28, Sep. 1999, doi: 10.1524/ract.1999.87.12.23.
- [41] V. Neck *et al.*, "A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV)," *Radiochim Acta*, vol. 89, no. 7, pp. 439–446, Jul. 2001, doi: 10.1524/ract.2001.89.7.439.
- [42] D. L. Clark *et al.*, "EXAFS Studies of Pentavalent Neptunium Carbonato Complexes. Structural Elucidation of the Principal Constituents of Neptunium in Groundwater Environments," *J Am Chem Soc*, vol. 118, no. 8, pp. 2089–2090, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja9516423.
- [43] M. Denecke, K. Dardenne, and C. Marquardt, "Np(IV)/Np(V) valence determinations from Np L3 edge XANES/EXAFS," *Talanta*, vol. 65, no. 4, pp. 1008–1014, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.08.034.
- [44] R. Husar *et al.*, "X-ray absorption spectroscopy and actinide electrochemistry: a setup dedicated to radioactive samples applied to neptunium chemistry," *J Synchrotron Radiat*, vol. 29, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2022, doi: 10.1107/S1600577521011115.
- [45] T. Reich *et al.*, "The Rossendorf Beam Line ROBL – a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides," *Radiochim Acta*, vol. 88, no. 9–11, pp. 633–638, Sep. 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.9-11.633.
- [46] A. Paulenova, "Physical and chemical properties of actinides in nuclear fuel reprocessing," in *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, Elsevier, 2011, pp. 23–57. doi: 10.1533/9780857092274.1.23.
- [47] L. Rao, T. G. Srinivasan, A. Y. Garnov, P. Zanonato, P. Di Bernardo, and A. Bismondo, "Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10–85°C)," *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 68, no. 23, pp. 4821–4830, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.gca.2004.06.007.
- [48] V. G. Petrov *et al.*, "Solubility and hydrolysis of Np(V) in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions: formation of Na–Np(V)–OH solid phases at 22 °C," *Radiochim Acta*, vol. 105, no. 1, pp. 1–20, Jan. 2017, doi: 10.1515/ract-2016-2614.
- [49] V. Neck, "Comment on 'Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10–85°C)' by L. Rao, T.G. Srinivasan, A.Yu. Garnov, P. Zanonato, P. Di Bernardo, and A. Bismondo," *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 70, no. 17, pp. 4551–4555, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.gca.2006.02.031.
- [50] V. Neck, Th. Fanghänel, and J. I. Kim, "Mixed Hydroxo-Carbonate Complexes of Neptunium(V)," *Radiochim Acta*, vol. 77, no. 3, pp. 167–176, May 1997, doi: 10.1524/ract.1997.77.3.167.

- [51] V. Neck, J. I. Kim, and B. Kanellakopoulos, "Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V)," *Radiochim Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 25–30, Jan. 1992, doi: 10.1524/ract.1992.56.1.25.
- [52] S. Yang, Y. Zhao, and G. Tian, "Np(V) complexation with carbonate in aqueous solutions studied by spectrophotometric titration at various temperatures," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 6, pp. 2681–2685, 2016, doi: 10.1039/C5DT04447B.
- [53] P. G. VARLASHKIN, O. E. HOBART, G. M. BEGUN, and J. R. PETERSON, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Neptunium in Concentrated Aqueous Carbonate and Carbonate-Hydroxide Solutions," *Radiochim Acta*, vol. 35, no. 2, pp. 91–96, Feb. 1984, doi: 10.1524/ract.1984.35.2.91.
- [54] Riglet C, "Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate," Commissariat à l'énergie atomique, Fontenay-aux-Roses, 1990.
- [55] H. Bolvin *et al.*, "On the Structure of Np(VI) and Np(VII) Species in Alkaline Solution Studied by EXAFS and Quantum Chemical Methods," *J Phys Chem A*, vol. 105, no. 51, pp. 11441–11445, Dec. 2001, doi: 10.1021/jp0114283.
- [56] D. L. Clark *et al.*, "Chemical Speciation of Neptunium(VI) under Strongly Alkaline Conditions. Structure, Composition, and Oxo Ligand Exchange," *Inorg Chem*, vol. 52, no. 7, pp. 3547–3555, Apr. 2013, doi: 10.1021/ic3020139.
- [57] A. Ben Ali, "INTERACTION RAYONNEMENT – MATIERE," EI-OUED, 2017. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/311309582\\_INTERACTION\\_RAYONNEMENT\\_-\\_MATIERE](https://www.researchgate.net/publication/311309582_INTERACTION_RAYONNEMENT_-_MATIERE)
- [58] Yao W. M. *et al.*, "Review of Particle Physics," *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, vol. 33, no. 1, pp. 1–1232, Jul. 2006, doi: 10.1088/0954-3899/33/1/001.
- [59] E. Stahel and H. Ketelaar, "Interaction entre les rayons gamma et les noyaux atomiques," *Journal de Physique et le Radium*, vol. 4, no. 8, pp. 460–485, 1933, doi: 10.1051/jphysrad:0193300408046000.
- [60] P. Chevallier, "Interaction du rayonnement avec la matière," *Physique Chimie*, Feb. 1986, doi: 10.51257/a-v1-a214.
- [61] H. J. H. S. S. M. C. J. , C. J. S. S. R. , Z. D. S. , O. K. Berger M.J, "XCOM: Photon Cross Sections Database. NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)." 1998. doi: 10.18434/T48G6X.
- [62] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, "The Stopping and Range of Ions in Matter," in *Treatise on Heavy-Ion Science*, Boston, MA: Springer US, 1985, pp. 93–129. doi: 10.1007/978-1-4615-8103-1\_3.
- [63] Goodhead D.T. and Nikjoo H., "Radiation Track Structure," *Radioprotection*, vol. 32, 1997.
- [64] D. T. Goodhead, "Track Structure Considerations in Low Dose and Low Dose Rate Effects of Ionizing Radiation," 1992, pp. 7–44. doi: 10.1016/B978-0-12-035416-0.50006-9.

- [65] J. A. Laverne, "Track Effects of Heavy Ions in Liquid Water," *Radiat Res*, vol. 153, no. 5, pp. 487–496, 2000, doi: [https://doi.org/10.1667/0033-7587\(2000\)153\[0487:TEOHII\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1667/0033-7587(2000)153[0487:TEOHII]2.0.CO;2).
- [66] H. Nikjoo, S. Uehara, D. Emfietzoglou, and F. A. Cucinotta, "Track-structure codes in radiation research," *Radiat Meas*, vol. 41, no. 9–10, pp. 1052–1074, Oct. 2006, doi: [10.1016/j.radmeas.2006.02.001](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.02.001).
- [67] J.-P. Pouget and S. J. Mather, "General aspects of the cellular response to low- and high-LET radiation," *Eur J Nucl Med*, vol. 28, no. 4, pp. 541–561, Apr. 2001, doi: [10.1007/s002590100484](https://doi.org/10.1007/s002590100484).
- [68] R. Verlet, "Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium," Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, 2016. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-01310529>
- [69] F. Giesel, "Ueber Radium und radioactive Stoffe," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 35, no. 3, pp. 3608–3611, Jul. 1902, doi: [10.1002/cber.190203503187](https://doi.org/10.1002/cber.190203503187).
- [70] Ramsay W, "Experiments in radioactivity, and the production of helium from radium," *the Royal Society of London*, vol. 72, no. 477–486, pp. 204–207, Jan. 1904, doi: [10.1098/rspl.1903.0040](https://doi.org/10.1098/rspl.1903.0040).
- [71] M. Kernbaum, "Sur la décomposition de l'eau par les rayons  $\beta$  du radium et par les rayons ultra-violet," *Le Radium*, vol. 6, no. 8, pp. 225–228, 1909, doi: [10.1051/radium:0190900608022500](https://doi.org/10.1051/radium:0190900608022500).
- [72] M. A. Debiere, "Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau," *Ann Phys (Paris)*, vol. 9, no. 2, pp. 97–127, Apr. 1914, doi: [10.1051/anphys/191409020097](https://doi.org/10.1051/anphys/191409020097).
- [73] J. WEISS, "Radiochemistry of Aqueous Solutions," *Nature*, vol. 153, no. 3894, pp. 748–750, Jun. 1944, doi: [10.1038/153748a0](https://doi.org/10.1038/153748a0).
- [74] N. F. Barr and A. O. Allen, "Hydrogen Atoms in the Radiolysis of Water," *J Phys Chem*, vol. 63, no. 6, pp. 928–931, Jun. 1959, doi: [10.1021/j150576a037](https://doi.org/10.1021/j150576a037).
- [75] C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, "La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité," *Can J Chem*, vol. 77, no. 9, pp. 1542–1575, Sep. 1999, doi: [10.1139/v99-162](https://doi.org/10.1139/v99-162).
- [76] A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, and T. W. Davis, "Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and  $\gamma$ -Radiation," *J Phys Chem*, vol. 56, no. 5, pp. 575–586, May 1952, doi: [10.1021/j150497a007](https://doi.org/10.1021/j150497a007).
- [77] Spinks J.W.T and Woods R.J, *An introduction to radiation chemistry*, 3rd ed., no. 3645. New York: Wiley-Interscience, 1990. Accessed: Apr. 07, 2023. [Online]. Available: [https://www.wipp.energy.gov/library/CRA/2009\\_CRA/references/Others/Spinks\\_Woods\\_1990\\_Radiation\\_Sources\\_Interaction\\_of\\_Radiation\\_with\\_Matter.pdf](https://www.wipp.energy.gov/library/CRA/2009_CRA/references/Others/Spinks_Woods_1990_Radiation_Sources_Interaction_of_Radiation_with_Matter.pdf)
- [78] A. O. Allen, "Radiation Chemistry of Aqueous Solutions," *J Phys Colloid Chem*, vol. 52, no. 3, pp. 479–490, Mar. 1948, doi: [10.1021/j150459a009](https://doi.org/10.1021/j150459a009).

- [79] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}\cdot$ ) in Aqueous Solution," *J Phys Chem Ref Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [80] Trupin-Wasselin Virginie, "Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du Transfert d'Énergie Linéique sur la radiolyse de l'eau," Université de Paris-Sud, Paris, 2000.
- [81] A. Appleby and H. A. Schwarz, "Radical and Molecular Yields in Water Irradiated by  $\gamma$  Rays and Heavy Ions," *J Phys Chem*, vol. 73, no. 6, pp. 1937–1941, Jun. 1969, doi: 10.1021/j100726a048.
- [82] A. R. Anderson and E. J. Hart, "Molecular Product and Free Radical Yields in the Decomposition of Water by Protons, Deuterons, and Helium Ions," *Radiat Res*, vol. 14, no. 6, p. 689, Jun. 1961, doi: 10.2307/3571010.
- [83] M. Spothin-Maurizot, M. Mostafavi, T. Douki, and J. Belloni, *Radiation Chemistry : From Basics to Applications in Materials and Life Sciences*, 1ère. Les Ulis: EDP Sciences, 2008. doi: 10.1051/978-2-7598-0317-0.
- [84] S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, "Molecular Product Formation in the Electron Radiolysis of Water," *Radiat Res*, vol. 129, no. 3, p. 265, Mar. 1992, doi: 10.2307/3578025.
- [85] N. Getoff, "Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, no. 4, pp. 581–593, Apr. 1996, doi: 10.1016/0969-806X(95)00059-7.
- [86] V. P. Shilov, A. V. Gogolev, and A. K. Pikaev, "The formation of neptunium peroxo complexes upon reduction of neptunium(VI) by hydrogen peroxide in concentrated solutions of alkalis," *Mendeleev Communications*, vol. 8, no. 6, pp. 220–221, Jan. 1998, doi: 10.1070/MC1998v008n06ABEH000969.
- [87] A. K. Pikaev, V. P. Shilov, and A. V. Gogolev, "Radiation chemistry of aqueous solutions of actinides," *Russian Chemical Reviews*, vol. 66, no. 9, pp. 763–788, Sep. 1997, doi: 10.1070/RC1997v066n09ABEH000284.
- [88] A. K. Pikaev, V. P. Shilov, and A. B. Yusov, "Radiation chemistry of aqueous solutions of actinides," 1997.
- [89] E. Janata and R. H. Schuler, "Rate constant for scavenging  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  in  $\text{N}_2\text{O}$ -saturated solutions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 11, pp. 2078–2084, 1982, doi: 10.1021/j100208a035.
- [90] T. Fukasawa, C. Lierse, and J. I. Kim, "Radiolytic Oxidation Behavior of Neptunium in Sodium Chloride Solutions," *J Nucl Sci Technol*, vol. 33, no. 6, pp. 486–491, Jun. 1996, doi: 10.1080/18811248.1996.9731941.
- [91] K. BÜPPELMANN, J. I. KIM, and CH. LIERSE, "The Redox-Behaviour of Plutonium in Saline Solutions under Radiolysis Effects," *ract*, vol. 44–45, no. 1, pp. 65–70, May 1988, doi: 10.1524/ract.1988.4445.1.65.

- [92] K. Büppelmann, S. Magirius, C. Lierse, and J. I. Kim, "Radiolytic oxidation of americium(III) to americium(V) and plutonium(IV) to plutonium(VI) in saline solution," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 122, pp. 329–336, Aug. 1986, doi: 10.1016/0022-5088(86)90427-3.
- [93] K. Büppelmann, J. I. Kim, and CH. Lierse, "The Redox-Behaviour of Plutonium in Saline Solutions under Radiolysis Effects," *Radiochim Acta*, vol. 44–45, no. 1, pp. 65–70, May 1988, doi: 10.1524/ract.1988.4445.1.65.
- [94] K. Büppelmann, S. Magirius, C. Lierse, and J. I. Kim, "Radiolytic oxidation of americium(III) to americium(V) and plutonium(IV) to plutonium(VI) in saline solution," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 122, pp. 329–336, Aug. 1986, doi: 10.1016/0022-5088(86)90427-3.
- [95] Giffaut Eric, "Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides. Effets de la radiolyse et de la température," Université de Paris-Sud, Paris, 1994.
- [96] E.-S. A. Hegazy, T. Sasuga, M. Nishii, and T. Seguchi, "Irradiation effects on aromatic polymers: 1. Gas evolution by gamma irradiation," *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 14, pp. 2897–2903, Jan. 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90074-7.
- [97] H. Schönbacher and A. Stolarz-Lzycka, "Compilation of radiation damage test data. Index des résultats d'essais de radiorésistance," Geneva, 1979. doi: 10.5170/CERN-1979-004.
- [98] M. Tavlet and H. Van der Burgt, "Radiation resistance and other safety aspects of high-performance plastics by ERTA," in *International Workshop on Advanced Materials for High-precision Detectors*, 1994, pp. 157–167. doi: 10.5170/CERN-1994-007.157.
- [99] Sh. M. Mamedov, V. Ya. Gasanov, G. Z. Velibekova, and A. A. Garibov, "Radiolysis of a mixture of butadiene-nitrile rubber with polyvinyl chloride," *High Energy Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 268–271, Jul. 2010, doi: 10.1134/S0018143910040028.
- [100] F. Poirier *et al.*, "The C70 ARRONAX and Beam Lines Status," in *IPAC2011*, San Sebastián, Spain: 2nd Int. Part. Accel. Conf., 2011, pp. 2661–2663. [Online]. Available: <https://hal.science/hal-01378849>
- [101] L. Medeiros Romao *et al.*, "IBA C70 CYCLOTRON DEVELOPMENT," *Cyclotrons and Their Applications 2007*, Eighteenth International Conference, 2007. Accessed: Apr. 11, 2023. [Online]. Available: <https://epaper.kek.jp/c07/PAPERS/54.PDF>
- [102] H. Fricke and E. J. Hart, "The Oxidation of Fe<sup>++</sup> to Fe<sup>+++</sup> by the Irradiation with X-Rays of Solutions of Ferrous Sulfate in Sulfuric Acid," *J Chem Phys*, vol. 3, no. 1, pp. 60–61, Jan. 1935, doi: 10.1063/1.1749558.
- [103] R. W. Matthews, "Aqueous chemical dosimetry," *Int J Appl Radiat Isot*, vol. 33, no. 11, pp. 1159–1170, Nov. 1982, doi: 10.1016/0020-708X(82)90241-1.
- [104] N. V Klassen, K. R. Shortt, J. Seuntjens, and C. K. Ross, "Fricke dosimetry: the difference between G(Fe<sup>3+</sup>) for <sup>60</sup>Co -rays and high-energy x-rays," *Phys Med Biol*, vol. 44, no. 7, pp. 1609–1624, Jul. 1999, doi: 10.1088/0031-9155/44/7/303.

- [105] C. Costa, J. Vandendorpe, F. Crumière, G. Blain, R. Essehli, and M. Fattahi, "Chemical Dosimetry during Alpha Irradiation: A Specific System for UV-Vis in Situ Measurement," *Am J Analyt Chem*, vol. 03, no. 01, pp. 6–11, 2012, doi: 10.4236/ajac.2012.31002.
- [106] P. Rotureau, "Etude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux," Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, 2004.
- [107] E. Simoni and C. Den Auwer, *Spéciation des actinides au moyen du rayonnement synchrotron*. Techniques de l'Ingénieur, 2005. Accessed: May 09, 2023. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/chimie-organique-et-minerale-42108210/speciation-des-actinides-au-moyen-du-rayonnement-synchrotron-af6520/>
- [108] A. Roßberg, T. Reich, and G. Bernhard, "Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid-application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy," *Anal Bioanal Chem*, vol. 376, no. 5, pp. 631–638, Jul. 2003, doi: 10.1007/s00216-003-1963-5.
- [109] B. Pastina, "Etude sur la radiolyse de l'eau en relation avec le circuit primaire de refroidissement des réacteurs nucléaires à eau sous pression," Université de Paris-Sud, Paris, 1997.
- [110] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford: International Union of Crystallography, 1995.
- [111] A. Darque, O. Girard de Vasson, G. Bataller, and R. Fottorino, "Revue des principales caractéristiques du  $^{237}\text{Np}$ ," *Radioprotection*, vol. 32, no. 4, pp. 451–465, Oct. 1997, doi: 10.1051/radiopro:1997113.
- [112] P. Thakur and G. P. Mulholland, "Determination of  $^{237}\text{Np}$  in environmental and nuclear samples: A review of the analytical method," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, no. 8, pp. 1747–1778, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.apradiso.2012.02.115.
- [113] P. Cauchetier, C. Guichard, and J. F. Wagner, "Spectrophotometry of transuranium elements in reprocessing," in *International conference on analytical chemistry in nuclear technology5*, Karlsruhe, Jun. 1985.
- [114] I. G. Tananaev, "Hydrated oxides, hydroxides and peroxides of transuranium elements," in *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*, S. V. Krivovichev and P. C. Burns, Eds., Elsevier, 2007, pp. 67–93. doi: 10.1016/B978-044452111-8/50004-1.
- [115] B. Singh, J. K. Tuli, and E. Browne, "Nuclear Data Sheets for A=233," *Nuclear Data Sheets*, vol. 170, pp. 499–705, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.nds.2020.11.002.
- [116] F. Courtine, "Etalonnage d'un spectromètre gamma en vue de la mesure de la radioactivité naturelle. Mesures expérimentales et modélisation par techniques de Monte-Carlo," Université Blaise Pascal, Clermond-Ferrand, 2007.
- [117] P. Ros, "Etude d'un dosage automatique du neptunium dans le procédé industriel de séparation neptunium  $^{237}$ -plutonium  $^{238}$ ," *Mémoire présenté au Conservatoire National des Arts et Métiers*. Commissariat à l'énergie atomique, pp. 1–125, 1973.

- [118] N. A. Budantseva, G. B. Andreev, A. M. Fedosseev, A. A. Bessonov, M. Yu. Antipin, and J.-C. Krupa, "Synthèse et propriétés de composés de neptunium(V) formés avec le ligand polyazoté Tptz," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 8, no. 1, pp. 91–95, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.crci.2004.09.006.
- [119] P. Pochon, P. Moisy, and P. Blanc, "Etude de la complexation du neptunium+VI par les ions nitrate : approche chimiométrique," Chusclan, 1999. Accessed: Apr. 25, 2023. [Online]. Available: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/35/078/35078644.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/078/35078644.pdf)
- [120] R. Sjoblom and J. C. Hindman, "Spectrophotometry of Neptunium in Perchloric Acid Solutions," *J Am Chem Soc*, vol. 73, no. 4, pp. 1744–1751, Apr. 1951, doi: 10.1021/ja01148a091.
- [121] H. Escure, "Contribution à l'étude de la dismutation du neptunium pentavalent en solution acide," Centres d'études nucléaires, Fontenay-aux-Roses, 1974.
- [122] J. C. Sullivan, D. Cohen, and J. C. Hindman, "Kinetics of Reactions Involving Neptunium(IV), Neptunium(V) and Neptunium(VI) Ions in Sulfate Media," *J Am Chem Soc*, vol. 79, no. 15, pp. 4029–4034, Aug. 1957, doi: 10.1021/ja01572a019.
- [123] C. Rostang, B. Dinh, C. Hill, D. Guillaneux, and M. Miguiriditchian, "Le traitement recyclage du combustible nucléaire usé. Les cycles du futur. Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible du futur." Accessed: Apr. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.cea.fr/Documents/monographies/Cycles-du-futur.pdf>
- [124] M. Precek and A. Paulenova, "Kinetics of reduction of hexavalent neptunium by nitrous acid in solutions of nitric acid," *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 286, no. 3, pp. 771–776, Dec. 2010, doi: 10.1007/s10967-010-0724-0.
- [125] C. Gregson *et al.*, "Neptunium (V) Oxidation by Nitrous Acid in Nitric Acid," *Procedia Chem*, vol. 7, pp. 398–403, 2012, doi: 10.1016/j.proche.2012.10.062.
- [126] J.-P. Moulin, "Cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du Neptunium en solution nitrique. Oxydation du Neptunium (IV) en Neptunium (V), oxydation du Neptunium (V) en Neptunium (VI) par l'acide nitrique, catalysées par l'acide nitreux," Commissariat à l'énergie atomique, Fontenay-aux-Roses, 1977.
- [127] Y. Wang, Z. Zhang, and R. J. Abergel, "Hydroxypyridinone-based stabilization of Np(IV) enabling efficient U/Np/Pu separations in the Adapted PUREX process," *Sep Purif Technol*, vol. 259, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118178.
- [128] T. Dalger, "Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes à base d'uranium (IV) : Mécanisme et suivi operando de l'interface solide/solution," Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Chusclan, 2020. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02939580>
- [129] D. Fellhauer *et al.*, "Np(V) solubility, speciation and solid phaseformation in alkaline CaCl<sub>2</sub> solutions. Part I: Experimental results," *Radiochim Acta*, vol. 104, no. 6, pp. 355–379, Jun. 2016, doi: 10.1515/ract-2015-2489.

- [130] R. J. Lemire, NEA Data Bank., and OECD Nuclear Energy Agency., *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium. Volume 4 de Chemical Thermodynamics*, vol. 4. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [131] M. Maloubier *et al.*, "Impact of Natural Organic Matter on Plutonium Vadose Zone Migration from an  $\text{NH}_4\text{Pu(V)O}_2\text{CO}_3(\text{s})$  Source," *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 5, pp. 2688–2697, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b05651.
- [132] M. Basile, E. Cole, and T. Z. Forbes, "Impacts of Oxo Interactions on Np(V) Crown Ether Complexes," *Inorg Chem*, vol. 57, no. 10, pp. 6016–6028, May 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b00488.
- [133] R. S. Krishnan, "Raman spectrum of ammonium chloride and its variation with temperature," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 26, no. 6, p. 432, Dec. 1947, doi: 10.1007/BF03170900.
- [134] R. J. P. Driscoll *et al.*, "A Raman spectroscopic study of uranyl minerals from Cornwall, UK," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 103, pp. 59137–59149, 2014, doi: 10.1039/C4RA09361E.
- [135] J. D. Frantz, "Raman spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulations," *Chem Geol*, vol. 152, no. 3–4, pp. 211–225, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0009-2541(98)00058-8.
- [136] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, "Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, no. 9, pp. 892–899, Sep. 2006, doi: 10.1002/jrs.1518.
- [137] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J Synchrotron Radiat*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, Jul. 2005, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- [138] J. M. Combes *et al.*, "EXAFS spectroscopic study of neptunium(V) sorption at the .alpha.-iron hydroxide oxide (.alpha.-FeOOH)/water interface," *Environ Sci Technol*, vol. 26, no. 2, pp. 376–382, Feb. 1992, doi: 10.1021/es00026a020.
- [139] K. E. Knope and L. Soderholm, "Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products," *Chem Rev*, vol. 113, no. 2, pp. 944–994, Feb. 2013, doi: 10.1021/cr300212f.
- [140] John. H. Baxendale and F. Busi, *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. doi: 10.1007/978-94-009-7852-2.
- [141] R. J. Shalek, W. K. Sinclair, and J. C. Calkins, "The Relative Biological Effectiveness of 22-Mevp X-Rays, Cobalt-60 Gamma Rays, and 200-Kvcp X-Rays: II. The Use of the Ferrous Sulfate Dosimeter for X-Ray and Gamma-Ray Beams," *Radiat Res*, vol. 16, no. 3, p. 344, Mar. 1962, doi: 10.2307/3571164.

- [142] M. O’Leary *et al.*, “Observation of dose-rate dependence in a Fricke dosimeter irradiated at low dose rates with monoenergetic X-rays,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 4735, Mar. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21813-z.
- [143] H. Yamaguchi, “A spur diffusion model applied to estimate yields of species in water irradiated by monoenergetic photons of 50 eV–2 MeV,” *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 801–807, Jan. 1989, doi: 10.1016/1359-0197(89)90288-9.
- [144] R. Essehli *et al.*, “H<sub>2</sub> production by  $\gamma$  and He ions water radiolysis, effect of presence TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14342–14348, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.136.
- [145] F. Crumière, J. Vandenborre, R. Essehli, G. Blain, J. Barbet, and M. Fattahi, “LET effects on the hydrogen production induced by the radiolysis of pure water,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 82, pp. 74–79, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.07.010.
- [146] G. Baldacchino *et al.*, “Importance of radiolytic reactions during high-LET irradiation modalities: LET effect, role of O<sub>2</sub> and radiosensitization by nanoparticles,” *Cancer Nanotechnol*, vol. 10, no. 1, p. 3, Dec. 2019, doi: 10.1186/s12645-019-0047-y.
- [147] B. Pastina and J. A. LaVerne, “Effect of Molecular Hydrogen on Hydrogen Peroxide in Water Radiolysis,” *J Phys Chem A*, vol. 105, no. 40, pp. 9316–9322, Oct. 2001, doi: 10.1021/jp012245j.
- [148] M. Spothem-Maurizot, M. Mostafavi, T. Douki, and J. Belloni, *Radiation chemistry : from basics to applications in material and life sciences*. EDP Sciences, 2008.
- [149] A. J. Elliot and D. M. Bartels, “The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 deg to 350 deg C based on information available in 2008,” 2009.
- [150] B. J. Mincher, M. Precek, S. P. Mezyk, G. Elias, L. R. Martin, and A. Paulenova, “The redox chemistry of neptunium in  $\gamma$ -irradiated aqueous nitric acid,” *Radiochim Acta*, vol. 101, no. 4, pp. 259–266, Apr. 2013, doi: 10.1524/ract.2013.2013.
- [151] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and C. Hennig, “Formation of Soluble Hexanuclear Neptunium(IV) Nanoclusters in Aqueous Solution: Growth Termination of Actinide(IV) Hydrated Oxides by Carboxylates,” *Inorg Chem*, vol. 51, no. 3, pp. 1336–1344, Feb. 2012, doi: 10.1021/ic201482n.
- [152] C. Den Auwer, A. C. Grégoire-Kappenstein, and Ph. Moisy, “Np(V) cation–cation interactions. A new contribution from EXAFS spectroscopy?,” *Radiochim Acta*, vol. 91, no. 12, pp. 773–776, Dec. 2003, doi: 10.1524/ract.91.12.773.23419.
- [153] M. Ghalei *et al.*, “Speciation of technetium in carbonate media under helium ions and  $\gamma$  radiation,” *Radiochim Acta*, vol. 107, no. 2, pp. 105–113, Feb. 2019, doi: 10.1515/ract-2018-2939.

- [154] J. Vandenborre *et al.*, "Carboxylate anion generation in aqueous solution from carbonate radiolysis, a potential route for abiotic organic acid synthesis on Earth and beyond," *Earth Planet Sci Lett*, vol. 564, p. 116892, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.epsl.2021.116892.
- [155] W. A. Mulac, S. Gordon, K. H. Schmidt, D. Wester, and J. C. Sullivan, "Reactions of uranium(V), neptunium(V), and plutonium(V) with the carbonate radical ion," *Inorg Chem*, vol. 23, no. 12, pp. 1639–1641, Jun. 1984, doi: 10.1021/ic00180a003.
- [156] D. W. Luerkens, "Neptunium (IV) oxalate solubility," Washington, 1983.

**Titre :** Interactions des espèces issues de la radiolyse du milieu eau/NaOH pH  $\approx$  9 avec le Np (+V) :  
Spéciation et Hydrolyse

**Mots clés :** Radiolyse, Spéciation, Neptunium, Hydrolyse, Gamma, Alpha

**Résumé :** Le Neptunium (Np) est l'un des actinides mineurs présents dans le combustible usé issu des centrales nucléaires. Ce dernier est majoritaire et considéré comme un déchet ultime qui, à l'avenir, sera stocké en couche géologique profonde. Cependant, pour réduire les incertitudes sur la fiabilité du projet, notamment sur la possibilité d'une pénétration de l'eau jusqu'au colis, des investigations semblent nécessaires. La présence de radionucléides au sein des déchets nucléaires conduit à un phénomène de radiolyse provoquant la production d'espèces radicalaires ou moléculaires. L'eau et ces espèces peuvent interagir avec les actinides présents et ainsi jouer sur leurs comportements chimiques (spéciation, hydrolyse, complexation...). Selon ce contexte, le but des travaux de recherche décrits dans ce manuscrit est d'étudier de manière fondamentale, l'impact des rayonnements ( $\gamma$  et  $\alpha$ ) sur la chimie du Np notamment en milieu alcalin.

Tout d'abord, l'élaboration d'un protocole de préparation des solutions de Np a dû être établi afin d'obtenir une seule espèce en solution. Ensuite, l'étude du milieu eau/NaOH pH  $\approx$  9 a permis de déterminer les rendements radiolytiques en  $H_2$  et  $H_2O_2$  pour chaque type de rayonnement. La comparaison de ces derniers avec ceux obtenus en présence de Np a conduit à la déduction de mécanismes d'oxydo-réduction. Ainsi, à faibles doses (<10 kGy), le Np (+V) est réduit en Np (+IV) puis lors de la poursuite de l'irradiation (>10 kGy), il se réoxyde en Np (+V). Les caractérisations des espèces obtenues par UV-Vis-NIR, XANES et EXAFS sont également menées et permettent de mettre en évidence le rôle de la radiolyse dans la spéciation du Np en conditions de stockage des déchets nucléaires.

**Title :** Interactions of species formed by water/NaOH solutions radiolysis at pH  $\approx$  9 with Np (+V):  
Speciation and Hydrolysis

**Keywords :** Radiolysis, Speciation, Neptunium, Hydrolysis, Gamma, Alpha

**Abstract:** Neptunium (Np) is one of the minor actinides present in the spent fuel from nuclear power plants. Np is the main species and considered as an ultimate waste, which, in the future, will be stored in a deep geological repository. However, to reduce uncertainties on the reliability of the project, particularly the possibility of infiltration of water into the waste package, further investigations are required. Presence of radionuclides inside the package leads to radiolysis phenomenon, inducing the production of radicals and molecular species. Water and these new formed species can interact with actinides and thus change their chemical behavior (speciation, hydrolysis, complexation...). In this context, the goal of the researches described in this report is to study fundamentally the impact of radiation ( $\alpha$  and  $\gamma$ ) on the Np chemistry, especially in alkali medium.

First of all, the elaboration of a protocol to prepare Np solutions was developed in order to obtain only one species in solution. The study of water/NaOH pH  $\approx$  9 solutions radiolysis allowed to determine radiolytic formation yields of  $H_2$  and  $H_2O_2$  for each type of radiation. Comparison of these yields with those obtained with the presence of Np led to deduce redox mechanisms involved in the system. Thus, at low doses (<10 kGy), Np (+V) is reduced to Np (+IV), then the irradiation is continued (> 10 kGy), Np(+IV) is oxidized to Np (+V). The characterization of these Np species by UV-VIS-Nir, XANES and EXAFS allowed to better understand the role of radiolysis on Np speciation in the conditions of nuclear waste storage.