



**HAL**  
open science

# CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE DISSOLUTION DE PHASES D'INTÉRÊT POUR L'AMONT ET L'AVANT DU CYCLE DUCOMBUSTIBLE NUCLÉAIRE.

Stephanie Szenknect

► **To cite this version:**

Stephanie Szenknect. CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE DISSOLUTION DE PHASES D'INTÉRÊT POUR L'AMONT ET L'AVANT DU CYCLE DUCOMBUSTIBLE NUCLÉAIRE.. Radiochimie. Université de Montpellier, 2018. <tel-04704055>

**HAL Id: tel-04704055**

**<https://hal.science/tel-04704055v1>**

Submitted on 25 Sep 2024

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.



HAL Authorization

# Habilitation à Diriger des Recherches

Délivrée par l'**Université Montpellier**

Préparée au sein de l'Ecole Doctorale : **Sciences Chimiques Balard**

Et de l'Unité de Recherche : **Institut de Chimie Séparative de Marcoule,**

**UMR 5257 - Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM**



**Stéphanie SZENKNECT**

**CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE DISSOLUTION DE PHASES D'INTÉRÊT POUR L'AMONT ET L'AVAL DU CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE.**

Soutenue le **31 janvier 2018** devant le jury composé de :

Mme Nathalie MONCOFFRE, DR, IP2I, Lyon

Présidente

M Stéphane GIN, DR, CEA/DES/DPME, Marcoule

Rapporteur

Mme Claire Le Naour, CR, IJClab, Orsay

Rapporteuse

M Kastriot SPAHIU, MdC (équivalent), SKB, Chalmers Univ, Suède

Rapporteur

M Jerzy ZAJAC, Pr, Univ Montpellier

Examineur

M Nicolas DACHEUX, Pr, Univ Montpellier

Examineur



**UNIVERSITÉ DE  
MONTPELLIER**





## Table des matières

I Curriculum Vitae .....	3
<b>I. 1. Coordonnées .....</b>	<b>3</b>
<b>I. 2. Poste actuel .....</b>	<b>3</b>
<b>I. 3. Diplômes obtenus .....</b>	<b>3</b>
<b>I. 4. Activités de Recherche .....</b>	<b>4</b>
I. 4. 1. Expériences professionnelles .....	4
I. 4. 2. Diffusion de la Recherche .....	4
I. 4. 3. Compétences associées .....	5
II Liste des Publications, Brevets, Communications et Rapports Internes.....	9
<b>II. 1. Publications dans des revues avec comités de lecture .....</b>	<b>9</b>
II. 1. 1. Bilan de la production scientifique .....	9
II. 1. 2. Liste des publications .....	9
<b>II. 2. Brevets .....</b>	<b>11</b>
<b>II. 3. Publications dans des actes de congrès .....</b>	<b>12</b>
<b>II. 4. Articles de vulgarisation .....</b>	<b>12</b>
<b>II. 5. Communications à des congrès internationaux.....</b>	<b>12</b>
II. 5. 1. Oraux (nom de l'orateur souligné) .....	12
II. 5. 2. Posters .....	16
<b>II. 6. Communications à des congrès nationaux ou des séminaires .....</b>	<b>16</b>
<b>II. 7. Rapports internes CEA.....</b>	<b>17</b>
III Activités d'Encadrement, Contrats de Recherche et Collaborations Productives	21
<b>III. 1. Activités d'encadrement .....</b>	<b>21</b>
III. 1. 1. Stagiaires Niveau Licence .....	21
III. 1. 2. Stagiaires niveau Master (M1 et M2) .....	21
III. 1. 3. Co-encadrement de thèses .....	22
<b>III. 2. Participation à des contrats de recherche et collaborations.....</b>	<b>23</b>
III. 2. 1. Contrats institutionnels sur financement public .....	23
III. 2. 2. Contrats sur financements industriels (responsabilité et participation) .....	23
III. 2. 3. Projets de collaboration scientifique internationale.....	24



III. 2. 4. Collaboration scientifique internationale non contractualisée .....	24
<b>IV Analyse des Travaux Scientifiques.....</b>	<b>27</b>
<b>IV. 1. Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>IV. 2. Méthodologie d'étude de la cinétique et de la thermodynamique de dissolution de phases uranifères et thorifères .....</b>	<b>31</b>
IV. 2. 1. Préparation des phases d'intérêt : vers la compréhension des mécanismes de formation	31
IV. 2. 2. Etude de la cinétique de dissolution : une approche multi-échelle.....	41
IV. 2. 3. Expériences de solubilité : l'intérêt des matériaux synthétiques .....	55
<b>IV. 3. Approches macroscopique et microscopique de la cinétique de dissolution : applications au recyclage des combustibles nucléaires.....</b>	<b>63</b>
IV. 3. 1. Influence de la composition des oxydes à base d'U(IV) et des paramètres du milieu lors de leur dissolution .....	66
IV. 3. 2. Mise en évidence de l'évolution microstructurale de l'interface solide/solution par une approche microscopique .....	76
<b>IV. 4. Thermodynamique de dissolution de phases uranifères et thorifères : applications pour l'amont et l'aval du cycle du combustible .....</b>	<b>89</b>
IV. 4. 1. La méta-torbernite : des mesures de solubilité à la remédiation de sites miniers.....	89
IV. 4. 2. La coffinite et les solutions solides d'uranothorites : des mesures de solubilité à l'impact en conditions de stockage .....	100
IV. 4. 3. La monazite : de la solubilité à l'évaluation du comportement à long terme d'une matrice de conditionnement .....	114
<b>IV. 5. Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>V Projet de recherche.....</b>	<b>151</b>
<b>V. 1. Cinétique de dissolution de combustibles modèles à base de UO<sub>2</sub> .....</b>	<b>151</b>
<b>V. 2. Acquisition de données thermodynamiques de phases uranifères et thorifères .....</b>	<b>157</b>
<b>VI Annexes .....</b>	<b>163</b>
<b>Liste des Figures.....</b>	<b>163</b>
<b>Liste de Tableaux.....</b>	<b>169</b>
<b>Publications significatives sélectionnées.....</b>	<b>171</b>

# I Curriculum Vitae

**Dr. Stéphanie SZENKNECT** : géochimiste, spécialiste des transferts de matière à l'interface solide/solution : dissolution, aspects cinétiques et thermodynamiques ; sorption ; transport en milieux poreux saturés et insaturés.

Née le 9 janvier 1978 à Nantes (44000)

Pacsée, 2 enfants

## I. 1. Coordonnées

**Institut de Chimie séparative de Marcoule, ICSM – UMR 5257 CEA/CNRS/UM/ENSCM**

Site de Marcoule, bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze cedex

Tél. : 04 66 79 52 12

Fax : 04 66 79 76 11

Mail : [stephanie.szenknect@cea.fr](mailto:stephanie.szenknect@cea.fr)

Page internet : [http://www.icsm.fr/szenknect\\_fr.html](http://www.icsm.fr/szenknect_fr.html)

## I. 2. Poste actuel

**Chercheur CEA à l'ICSM**, Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) depuis le 1<sup>er</sup> décembre 2009.

Directeur de l'Unité : Dr. Stéphane Pellet-Rostaing

Chef du laboratoire : Pr. Nicolas Dacheux

## I. 3. Diplômes obtenus

- **Doctorat en Sciences de la Terre et de l'Univers, Université Joseph Fourier (Grenoble I), 2003.**  
Titre : Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl.  
Directeur de thèse : Dr. Jean-Paul Gaudet (Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE – UMR 5564)  
Jury : Pr. Laurent Charlet (Université Grenoble I, président) ; Dr. Thierry Bariac (Université Paris VI, rapporteur) ; Dr. Dmitri Bugaï (Institute of Geological Science, Kiev, Ukraine, rapporteur) ; Dr. Michel Esteves (Université Grenoble I, examinateur) ; Dr. Jean-Paul Gaudet (Université Grenoble I, examinateur) ; Dr. Lionel Dewiere (Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire, invité) ; Laurent Le-Saout (EDF/DR&D, invité).
- **Diplôme d'Etudes Approfondies de Mécanique des Milieux Géophysiques et Environnement, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2000.**
- **Diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Hydraulique et de Mécanique de Grenoble** (Institut National Polytechnique de Grenoble), spécialité Ressources en Eau et Aménagements, **2000.**

## I. 4. Activités de Recherche

### I. 4. 1. Expériences professionnelles

**2010 -** : Chercheur CEA/DEN, membre du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution de l'ICSM (Marcoule). Activités de recherche dans le domaine de la dissolution de matériaux pour le nucléaire (amont et aval du cycle) : aspects thermodynamiques et cinétiques. Exemples de réalisation : Solubilité de phases minérales uranifères et thorifères, vitesse de dissolution et réactivité à l'interface solide/solution de matériaux oxydes, durabilité chimique de matériaux phosphates pour le conditionnement spécifique d'actinides.

**2005 - 2010** : Chercheur CEA/DRT au Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux (CEA Grenoble). Responsable des actions de R&D tripartites IRSN/CEA/EDF dans le cadre du thème « Transferts en Zone Non Saturée ». Exemples de réalisation : étude des transferts de polluants dans les sols des sites de centrales nucléaires : radioéléments, composés organiques et colloïdes ; étude du transfert et du dépôt de nanomatériaux dans les sols et les aquifères, développement d'outils de traçages à l'échelle de la zone non saturée des sols industrialisés.

**2003 – 2005** : Post-Doctorat au sein de la Section d'Applications des Traceurs (CEA Grenoble). Méthodologie de caractérisation et d'acquisition de données spécifiques aux transferts de polluants dans les sols des sites EDF. Expériences de laboratoire et simulations numériques en soutien aux équipes de démantèlement de la centrale nucléaire de Brennilis.

**2000 – 2003** : Thèse de Doctorat préparée au Laboratoire d'Etude des Transferts dans les Sols et le sous-sol, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (LETS/IRSN, Fontenay aux Roses), en collaboration avec le Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE, Université Joseph Fourier, Grenoble I) et la Section d'Applications des Traceurs (SAT/CEA, Grenoble).

### I. 4. 2. Diffusion de la Recherche

Facteur h : 12 (source Web of Science sur 34 publications répertoriées en mars 2017)

Nombre total de citations : 784

- 34 publications parues dans des journaux internationaux avec comité de lecture
- 4 publications dans des actes de congrès
- 1 article de vulgarisation
- 80 communications orales et posters dans des congrès (dont 64 dans des congrès internationaux)
- 4 brevets déposés ou en cours de dépôt
- 11 rapports internes CEA
- Encadrement de 16 stagiaires et 7 doctorants sur la période 2006 - 2017.
- Organisation d'ateliers thématiques (Surfaces et Nucléaire 2012 et 2015) et de congrès (Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium, Montpellier, 2015).

### I. 4. 3. Compétences associées

- Caractérisation des phases et des surfaces solides : morphologie, microstructure, structure et réactivité des interfaces.
- Techniques de traçages et compétences en génie chimique associées.
- Analyses chimiques des solutions (ICP-AES : responsable d'appareil à l'ICSM et ICP-MS) et mesures de radioactivité (gammamétrie, scintillation liquide).
- Outils numériques : géochimie-transport (PHREEQC, JCHESS), éléments finis (COMSOL Multiphysics), analyse d'images (FIJI, MEX).
- Elaboration, conduite et gestion de projets de recherche.



**Liste des Publications, Brevets,  
Communications et Rapports Internes**



## II Liste des Publications, Brevets, Communications et Rapports Internes

### II. 1. Publications dans des revues avec comités de lecture

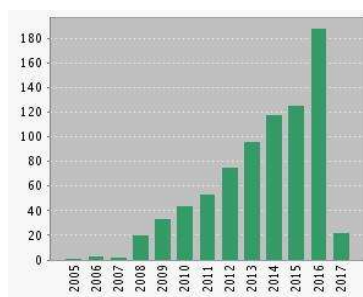
#### II. 1. 1. Bilan de la production scientifique

Nombre de publications répertoriées : **34** (source Web of Science en mars 2017)

Facteur h : **12** (source Web of Science en mars 2017)

Nombre total de citations : **784** (source Web of Science en mars 2017)

Évolution du nombre de citations annuelles depuis 2005 (source Web of Science en mars 2017) :



#### II. 1. 2. Liste des publications

1. Qin, D.; Gausse, C.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N., Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , TPHPH), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2017** on line, dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.01.003.
2. Mesbah, A.; Clavier, N.; Lozano-Rodriguez, M.J.; Szenknect, S.; Dacheux, N., Incorporation of Thorium in the Zircon Structure Type through the  $\text{Th}_{1-x}\text{Er}_x(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$  Thorite-Xenotime Solid Solution, *Inorganic Chemistry*, **2016** 55, 11273-11282.
3. Guo, X.F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Poinssot, C.; Wu, D.; Xu, H.W.; Dacheux, N.; Ewing, R.C.; Navrotsky, A., Energetics of a Uranothorite ( $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ ) Solid Solution, *Chemistry of Materials*, **2016** 28, 7117-7124.
4. Gausse, C.; Szenknect, S.; Qin, D.W.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Neumeier, S.; Bosbach, D.; Dacheux, N., Determination of the Solubility of Rhabdophanes  $\text{LnPO}_4\cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La to Dy), *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, doi: 10.1002/ejic.201600517.
5. Szenknect, S.; Mesbah, A.; Cordara, T.; Clavier, N.; Brau, H.-P.; Le Goff, X.; Poinssot, C.; Ewing, R.C. and Dacheux, N., First experimental determination of the solubility constant of coffinite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2016** 181, 36-53.
6. Clavier, N.; Cretaz, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Descostes, M. and Dacheux, N., Vibrational spectroscopy of synthetic analogues of ankoleite, chernikovite and intermediate solid solution. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, 156, 143-150.
7. Guo, X.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Labs, S.; Clavier, N.; Poinssot, C.; Ushakov, S.V.; Curtius, H.; Bosbach, D.; Ewing, R.C.; Burns, P.C.; Dacheux, N. and Navrotsky, A., Thermodynamics of formation of coffinite,  $\text{USiO}_4$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2015**, 112, 6551-6555.



8. Claparede, L.; Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Moisy, P. and Dacheux, N., Dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ : Effects of chemical composition and microstructure. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, *457*, 304-316.
9. Mesbah, A.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Lozano-Rodriguez, J.; Poinssot, C.; Den Auwer, C.; Ewing, R.C. and Dacheux, N., Coffinite,  $\text{USiO}_4$ , Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize? *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 6687-6696.
10. Baron, F.; Robin, V.; Beaufort, D.; Szenknect, S.; Dacheux, N. and Petit, S., Use of near infrared spectroscopy for the identification of coffinite and uranothorite. *Journal of near Infrared Spectroscopy* **2014**, *22*, 149-152.
11. Mesbah, A.; Clavier, N.; Elkaim, E.; Gausse, C.; Ben Kacem, I.; Szenknect, S. and Dacheux, N., Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds:  $\text{REPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 5090-5098.
12. Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N. and Dacheux, N., Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions. *Progress in Nuclear Energy* **2014**, *72*, 101-106.
13. Clavier, N.; Szenknect, S.; Costin, D.T.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Dacheux, N., From thorite to coffinite: A spectroscopic study of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$  solid solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *118*, 302-307.
14. Clavier, N.; Szenknect, S.; Costin, D.T.; Mesbah, A.; Ravau, J.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Purification of uranothorite solid solutions from polyphase systems. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *441*, 73-83.
15. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Vitorge, P.; Mesbah, A.; Descostes, M.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *442*, 195-207.
16. Szenknect, S.; Costin, D. T.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Vitorge, P., From uranothorites to coffinite : a solid solution route to the thermodynamic properties of  $\text{USiO}_4$ . *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6957-6968.
17. Virot, M.; Szenknect, S.; Chave, T.; Dacheux, N.; Moisy, P.; Nikitenko, S.I., Uranium carbide dissolution in nitric solution: Sonication vs. silent conditions. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *441*, 421-430.
18. Vitorge, E.; Szenknect, S.; Martins, J. M. F.; Gaudet, J. P., Size- and concentration-dependent deposition of fluorescent silica colloids in saturated sand columns: transport experiments and modeling. *Environmental Science Processes & Impacts* **2013**, doi: 10.1039/c3em30860j.
19. Vitorge, E.; Szenknect, S.; Martins, J.M.F.; Barthès, V.; Auger, A.; Renard, O.; Gaudet, J.-P., Comparison of three labeled silica nanoparticles used as tracers in transport experiments in porous media. Part I: Syntheses and characterizations. *Environmental Pollution* **2013**, doi: 10.1016/j.envpol.2013.07.031.
20. Vitorge, E.; Szenknect, S.; Martins, J.M.F.; Barthès, V.; Gaudet, J.-P., Comparison of three labeled silica nanoparticles used as tracers in transport experiments in porous media. Part II: Transport experiments and modeling. *Environmental Pollution* **2013**, doi:10.1016/j.envpol.2013.08.016.
21. Costin, D. T.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Ravau, J.; Brau, H. P., Preparation and characterization of synthetic  $\text{Th}_0.5\text{U}_0.5\text{SiO}_4$  uranothorite. *Progress in Nuclear Energy* **2012**, *57*, 155-160.
22. Horlait, D.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Dubois, V., Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (6), 3868-3878.
23. Horlait, D.; Tocino, F.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Szenknect, S., Multiparametric study of  $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  mixed oxides dissolution in nitric acid media. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, *429* (1-3), 237-244.
24. Marchat, D.; Bouet, G.; Ludeckgen, A.; Zymelka, M.; Malaval, L.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Bernache-Assollant, D.; Chevalier, J., Physico-chemical characterization and *in vitro* biological

- evaluation of pure SiHA for bone tissue engineering application. *Key Engineering Materials* **2012**, 529, 351-356.
25. Szenknect, S.; Mesbah, A.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dourdain, S.; Ravaux, J.; Dacheux, N., Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (22), 12027-12037.
  26. Claparede, L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Mesbah, A.; Martinez, J.; Szenknect, S.; Moisy, P., Multiparametric Dissolution of Thorium-Cerium Dioxide Solid Solutions. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50 (22), 11702-11714.
  27. Costin, D. T.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Szenknect, S.; Ravaux, J., How To Explain the Difficulties in the Coffinite Synthesis from the Study of Uranothorite? *Inorganic Chemistry* **2011**, 50 (21), 11117-11126.
  28. Horlait, D.; Claparede, L.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Podor, R., Stability and Structural Evolution of  $Ce_{1-x}^{IV}Ln_x^{III}O_{2-x/2}$  Solid Solutions: A Coupled  $\mu$ -Raman/XRD Approach. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50 (15), 7150-7161.
  29. Dacheux, N.; de Kerdaniel, E. D.; Clavier, N.; Podor, R.; Aupiais, J.; Szenknect, S., Kinetics of dissolution of thorium and uranium doped britholite ceramics. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, 404 (1), 33-43.
  30. Szenknect, S.; Ardois, C.; Dewiere, L.; Gaudet, J. P., Effects of water content on reactive transport of Sr-85 in Chernobyl sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **2008**, 100 (1-2), 47-57.
  31. Limousin, G.; Gaudet, J.P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* **2007**, 22, 249-275.
  32. Ardois, C. and Szenknect, S., Capability of the Kd model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow. *Radioprotection* **2005**, 40, 53-59.
  33. Szenknect, S.; Ardois, C.; Gaudet, J.-P.; Barthès, V., Reactive transport of  $^{85}\text{Sr}$  in a chernobyl sand column: static and dynamic experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* **2005**, 76, 139-165.
  34. Szenknect, S.; Gaudet, J.P.; Dewiere, L., Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents. *Journal de Physique IV* **2003**, 107, 1279-1282.

## II. 2. Brevets

1. Szenknect, S. ; Dacheux, N. ; Descostes M. ; Mesbah, A. ; Ahamed Maihatchi, A. ; Ziouane, Y., **2016**. Procédé d'immobilisation de l'uranium utilisant une hydroxyapatite dopée au cuivre et son procédé de préparation. Brevet n°E.N. : 16 58525, déposé le 13/09/2016.
2. Podor, R. ; Szenknect, S. ; Brau, H.P. ; Ravaux, J. ; Salacrou, J., **2015**. Cellule de suivi de réaction solide-liquide ou solide-gaz pour microscope électronique à balayage. N° E.N. : 1559465.
3. Fiquet, O.; Brothier, M. ; Szenknect, S. ; Saravia, A. ; Deschanel, X. ; **2014**. Procédé de préparation d'un carbure métallique par voie colloïdale, ledit carbure métallique ainsi préparé et ses utilisations. N° EN : 1457678.
4. Barthès, V.; Rudloff, D.; Getto, D.; Szenknect, S.; **2004**. Réacteur ouvert parfaitement agité à circulation alternée. Brevet français FR 2848474.

## II. 3. Publications dans des actes de congrès

1. Raccurt, O., J. Samuel, O. Poncelet, S. Szenknect, F. Tardif, **2008**. Advanced fluorescent nanotracers: a broad field of application. *NSTI NANOTECH 2008, Technical Proceedings - Materials, Fabrication, Particles, and Characterization*, 1, 704.
2. Szenknect, S., J. Nesbit, S. Motellier, **2007**. Cobalt Mobility in a Calcareous Soil As Affected By Catechol in Solution. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Science and Technology ICEST 2007*, 2, 276.
3. G. Limousin, S. Szenknect, V. Barthes, J.P. Gaudet, M. Krimissa, L. Charlet, **2006**. Stirred flow-through reactor: A powerful tool for studying adsorption and desorption kinetics of solutes on soils, *GEOC 37- Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 232.
4. Tardif, F., S. Szenknect, V. Barthes, S. Yahiaoui, O. Tillement, C. Louis, **2004**. Utilisation de nanotraceurs : intérêts et limitations pour l'étude du transport colloïdal en milieu poreux. *Milieus Poreux et Transferts Hydriques 2004. Bulletin du GFHN*, 50, 46-55.

## II. 4. Articles de vulgarisation

1. Barthes, V. et S. Szenknect, **2009**. Les méthodes de traçages pour étudier la migration des polluants dans les sols industriels. *Clefs CEA Terre et environnement*, 57 Hiver 2008-2009, 61-65.

## II. 5. Communications à des congrès internationaux

### II. 5. 1. Oaux (nom de l'orateur souligné)

**56 communications orales présentées dans des congrès internationaux dont :**

**18 présentés en propre,**

**12 présentés par des doctorants dont j'ai assuré l'encadrement.**

1. Szenknect S., D. Rudloff, J. Martins, C. André, and J. P. Gaudet. Transport and sorption of <sup>203</sup>Hg in columns of a french Guyana surface soil. In *EGS XXVI General Assembly*, Nice, (France), **2001**.
2. Szenknect S., J.P. Gaudet, L. Dewiere. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents. *12<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble (France), **2003**.
3. Szenknect S., G. Limousin, V. Barthès, M. Krimissa. [Prediction of distribution coefficient of cobalt using stirred flow-through reactor experiments and empirical modeling: effects of pH, cobalt concentration and contact time.](#) *9<sup>th</sup> International Conference on Soil-Water Systems, ConSoil 2005*, Bordeaux, (France), **2005**.
4. Szenknect S., T. Mourre and V. Barthes. Transport of soil colloidal particles and new colloidal tracers: study of particle mobilization by physicochemical perturbations. *2<sup>nd</sup> International Conference on Natural Aquatic Colloids and Nanoparticles Structure and Interactions with Pollutants and Pathogens, AQUANET 2006*, Plymouth (UK), **2006**.
5. Szenknect S., J. Nesbit, S. Motellier. Cobalt mobility in a calcareous soil as affected by catechol in solution. *3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, ICEST 2007*, Houston (USA), **2007**.

6. Raccurt O., J. Samuel, O. Poncelet, S. Szenknect, F. Tardif. Advanced fluorescent nanotracers: a broad field of application. *NSTI NANOTECH 2008*, Boston (USA), **2008**.
7. Szenknect S., E. Vitorge, V. Barthes, O. Renard, O. Poncelet, J.P. Gaudet. Transport of colloidal tracers in natural porous medium: impact of pore water velocity, size and zeta potential of nanoparticles on transport parameters and deposition rate. *NanoECO 2008 conference*, Monte Verita (Suisse), **2008**.
8. Vitorge E., S. Szenknect, J. P. Gaudet, O. Renard. Mechanisms of Transport and Retention of Silica Nano Particles in Saturated Soils. *International Conference on the Environmental Implications and Applications of Nanotechnology*, Amherst (USA), **2009**.
9. Vitorge E., S. Szenknect, V. Barthès, A. Auger, O. Renard, J.M.F. Martins, J. P. Gaudet. Synthesis, use and comparison of three silica nanotracers for studying transport in saturated soils. *2<sup>nd</sup> Conference NanoImpactNet*, Lausanne (Suisse), **2010**.
10. Claparede L.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Szenknect, S.; Moisy, P., Influence of microstructure parameters on the dissolution of (Ce<sup>IV</sup>,Ln<sup>III</sup>)O<sub>2</sub>, (Th<sup>IV</sup>,Ln<sup>III</sup>)O<sub>2</sub> and (Th<sup>IV</sup>,U<sup>IV</sup>)O<sub>2</sub> mixed oxides. *EUROMAT 2011*, Montpellier (France), **2011**.
11. Claparede, L.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Moisy, P.; Ravaux, J.; Podor, R.; Dacheux, N., Influence of microstructural parameters on the dissolution of Ce/Nd or Th/Nd mixed oxides. *E-MRS Spring Meeting 2011*, Nice (France), **2011**.
12. Horlait, D.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Podor, R., Structural study and dissolution test of (M<sup>IV</sup>,Ln<sup>III</sup>)<sub>2-x</sub> mixed oxides (M<sup>IV</sup> = Ce, Th). *EUROMAT 2011*, Montpellier (France), **2011**.
13. Horlait, D.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Podor, R.; Dacheux, N., Kinetics and thermodynamics aspects of vacancy-promoted dissolution of (M<sup>IV</sup>,Ln<sup>III</sup>)O<sub>2-x</sub> (with M<sup>IV</sup> = Ce, Th). *E-MRS Spring Meeting 2011*, Nice (France), **2011**.
14. Mesbah, A.; Costin, D. T.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Preparation and characterization of thorium-uranium(IV) silicate solid-solutions. *E-MRS 2011 Spring Meeting 2011*, Nice (France), **2011**.
15. Costin, D. T.; Mesbah, A.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Dacheux, C.; Poinssot, C.; Ravaux, J., Synthesis, characterization and solubility of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub> solid solutions. *EMRS Spring Meeting 2012*, Strasbourg (France), **2012**.
16. Cretaz, F.; Costin, D. T.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Descostes, M., Acquisition of solubility constants of relevant uranium bearing minerals. *Atalante 2012*, Montpellier (France), **2012**.
17. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Descostes, M., Acquisition of thermodynamic data associated with uranyl phosphates and vanadates: from synthetic analogues to natural samples. *EMRS Spring Meeting 2012*, Strasbourg (France), **2012**.
18. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Descostes, M., Solubility and dissolution kinetics of uranium phosphates and vanadates. *MRS Fall Meeting 2012*, Boston (USA), 2012.
19. Dacheux, N.; Claparede, L.; Horlait, D.; Mesbah, A.; Tocino, F.; Clavier, N.; Szenknect, S., Influence of structural and microstructural parameters on fluorite-type (An,Ln)O<sub>2</sub> mixed oxides. *EMR 2012*, Torremolinos (Espagne), **2012**.
20. Dacheux, N.; Claparede, L.; Horlait, D.; Mesbah, A.; Tocino, F.; Clavier, N.; Szenknect, S., Influence of structural and microstructural parameters on fluorite-type (An,Ln)O<sub>2</sub> oxides. *Atalante 2012*, Montpellier (France), **2012**.
21. Dacheux, N.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Claparede, L.; Horlait, D.; Mesbah, A.; Tocino, F., Influence of structural and microstructural parameters on fluorite-type (An,Ln)O<sub>2</sub> mixed oxides. *MRS Fall Meeting 2012*, Boston (USA), **2012**.
22. Dacheux, N.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Costin, D. T.; Mesbah, A.; Poinssot, C., Synthesis, characterization and evaluation of thermodynamic data of Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub> uranothorite solid solutions. *MRS Fall Meeting 2012*, Boston (USA), **2012**.

23. Horlait, D.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Ravaux, J.; Podor, R., Multi-technique monitoring of  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$  dissolution in nitric acid media. In *EUROMAT 2013*, Seville (Espagne), **2013**.
24. Dacheux, N.; Claparede, L.; Horlait, D.; Mesbah, A.; Tocino, F.; Clavier, N.; Szenknect, S., Role of microstructure on fluorite-type  $(An,Ln)O_2$  oxides dissolution. *EUROMAT 2013*, Seville (Espagne), **2013**.
25. Saravia A., X. Deschanel, S. Szenknect, O. Fiquet, M. Brothier. Effects of the precursors on the physico-chemical properties of UC fuels. *EUROMAT 2013*, Seville (Espagne), **2013**.
26. Szenknect, S.; Costin, D.T.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Vitorge, P. and Dacheux, N., From uranothorite to coffinite: a solid-solution route to the thermodynamic properties of  $USiO_4$ . *MIGRATION 2013 conference*, Brighton (UK), **2013**.
27. Szenknect, S.; Cretaz, F.; Clavier, N.; Vitorge, P.; Mesbah, A.; Descostes, M.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Solubility properties of synthetic and natural metatorbernite. *MRS XXXVII Endorsed Meeting: Scientific Basis for Waste Management*, Barcelona (Espagne), **2013**.
28. Szenknect, S.; Costin, D.T.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Vitorge, P. and Dacheux, N., From uranothorite to coffinite: a solid-solution route to the thermodynamic properties of  $USiO_4$ . *MRS XXXVII Endorsed Meeting: Scientific Basis for Waste Management*, Barcelona (Espagne), **2013**.
29. Tocino, F.; Szenknect, S.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Ravaux, J.; Dacheux, N., Microstructural control of redox reactions at the solid/solution interface during the dissolution of uranium(IV)-based mixed oxides. *EMRS 2013 Spring Meeting*, Strasbourg (France), **2013**.
30. Dacheux N., F. Tocino, L. Claparede, D. Horlait, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect. Structural and microstructural effects during the dissolution of oxide-based ceramics: Consequences on evolving reactive surface. *REDUPP Final Meeting*, Stockholm (Suède), **2014**.
31. Szenknect S., N. Clavier, A. Mesbah, D.T. Costin, P. Vitorge, C. Poinssot, N. Dacheux. From uranothorites to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of  $USiO_4$ . *REDUPP Final Meeting*, Stockholm (Suède), **2014**.
32. Claparède L., F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux. Dissolution of  $Th_{1-x}U_xO_2$ : effects of chemical composition. *REDUPP Final Meeting*, Stockholm (Suède), **2014**.
33. S. Szenknect, N. Clavier, A. Mesbah, D.T. Costin, P. Vitorge, C. Poinssot, N. Dacheux. From uranothorite to coffinite: a solid solution route to the thermodynamic properties of  $USiO_4$ . *IUMRS-ICA 2014*, Fukuoka (Japon), **2014**.
34. Dacheux N., S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, C. Poinssot, R.C. Ewing. Synthesis and solubility of purified coffinite. *2014 Materials Science & Technology conference*, Pittsburgh (USA), **2014**.
35. Dacheux N., F. Tocino, L. Claparède, D. Horlait, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect. Structural and microstructural changes during the dissolution of oxide based ceramics: consequences on evolving reactive interface, *2014 Materials Science & Technology conference*, Pittsburgh (USA), **2014**.
36. N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, C. Gausse, A. Mesbah, S. Szenknect. Monazite for long-term specific conditioning: lessons coming from chemistry and geochemistry. *Materials Science & Technology conference*, Pittsburgh (USA), **2014**.
37. Dacheux N., F. Tocino, L. Claparède, D. Horlait, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect. Effet des paramètres structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes d'actinides : conséquences sur l'évolution de la surface réactive, *Matériaux 2014*, Montpellier (France), **2014**.
38. Szenknect S., A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, C. Poinssot, N. Dacheux. From the Preparation of Pure Coffinite Sample to the Experimental Determination of the Solubility Product. *MRS Fall Meeting 2014*, Boston (USA), **2014**.
39. Szenknect S., F. Cretaz, N. Clavier, A. Mesbah, M. Descostes, C. Poinssot, N. Dacheux. Kinetic and Thermodynamic Study of the Dissolution of Carnotite: Synthetic vs Natural Sample. *MRS Fall Meeting 2014*, Boston (USA), **2014**.
40. Tocino F., L. Claparede, D. Horlait, J. Ravaux, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux. Impact of the Microstructural Parameters on the Chemical Durability of Actinide Oxides during Dissolution

- and Leaching Tests: Consequences on the Reactive Surface Area Evolution. *MRS Fall Meeting 2014*, Boston (USA), **2014**.
41. Claparède L., F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux. Effect of chemical composition on the dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  solid solutions. *EMRS Spring Meeting 2015*, Lille (France), **2015**.
  42. Gausse C., S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach and N. Dacheux. Solubility of rhabdophane ( $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ): The hydrated form of monazite. *Goldschmidt 2015*, Prague (République Tchèque), **2015**.
  43. Claparède L., F. Tocino, D. Horlait, J. Ravaux, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux. Impact of the microstructural parameters on the chemical durability of actinides oxides during dissolution and leaching tests: consequences on the reactive surface area evolution. *EMRS Spring Meeting 2015*, Lille (France), **2015**.
  44. Szenknect S., A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, C. Poinssot, N. Dacheux. From the preparation of pure coffinite sample to the experimental determination of the solubility product. *EMRS Spring Meeting 2015*, Lille (France), **2015**.
  45. Dacheux N., C. Gausse, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect, R. Podor. Role of Monazites, Cheralites and Rhabdophanes in the Field of Lanthanide / Actinide Phosphates Chemistry. *Materials Science & Technology conference 2015*, Columbus (USA), **2015**.
  46. Dacheux N., N. Clavier, R. Podor. Ceramic Wasteforms for the Specific Immobilization of Actinides. *Materials Science & Technology conference 2015*, Columbus (USA), **2015**.
  47. Mesbah A., N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. Ben Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux. The monoclinic form of the rhabdophane compounds:  $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667 \text{H}_2\text{O}$ . *Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium*, Montpellier (France), **2015**.
  48. Gausse C., A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux. Study of dissolution of monazite: kinetic point of view. *Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium*, Montpellier (France), **2015**.
  49. Claparède L., F. Tocino, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Ravaux, N. Dacheux. Dissolution of the  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ceramics: impact of the cationic distribution homogeneity. *Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium*, Montpellier (France), **2015**.
  50. Szenknect S., A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, C. Poinssot, R.C. Ewing, N. Dacheux. From the preparation of pure coffinite sample to the experimental determination of the solubility product. *Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium*, Montpellier (France), **2015**.
  51. Mesbah A., N. Clavier, C. Gausse, D. Qin, S. Szenknect, N. Dacheux, Actinide incorporation in the phosphate low-temperature precursors: the case of rhabdophane and xenotime. *Atalante 2016*, Montpellier (France), **2016**.
  52. Gausse C., A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux. Kinetics and thermodynamics of monazite dissolution. *Atalante 2016*, Montpellier (France), **2016**.
  53. Cordara, T., L. Claparède, S. Szenknect, V. Trillaud, R. Podor, C. Lavalette, S. Grandjean, N. Dacheux. Effect of the fission products on the kinetics of dissolution of uranium dioxide. *Atalante 2016*, Montpellier (France), **2016**.
  54. Tocino F., P.H. Imbert, S. Szenknect, L. Claparède, N. Dacheux. The impact of  $\text{HNO}_2$  in the kinetics of dissolution of uranium based oxides. *Atalante 2016*, Montpellier (France), **2016**.
  55. Qin D., A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, C. Gausse, N. Dacheux. Synthesis and characterization of  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  rhabdophane type precursors to monazite. *ACS National Meeting 2016*, Philadelphie (USA), **2016**.
  56. Mesbah A., N. Clavier, C. Gausse, D. Qin, S. Szenknect, J. Lozano-Rodriguez, N. Dacheux. Thorium incorporation in phosphate matrices: the case of the rhabdophane and xenotime. *ACS National Meeting 2016*, Philadelphie (USA), **2016**.

## II. 5. 2. Posters

1. Limousin G., Szenknect, S.; Barthes, V., Gaudet, J.P., Competitive adsorption and desorption of strontium and cobalt on acid soils measured in batches and in stirred flow-through reactor. *MIGRATION 2005*, Avignon (France), **2005**.
2. Szenknect S., Dewiere, L.; Ardois, C.; Gaudet, J.P., Effects of water content on reactive transport of Sr in Chernobyl sand columns. *MIGRATION 2005*, Avignon (France), **2005**.
3. Mesbah A., D.T. Costin, N. Clavier, S. Szenknect, J. Ravaux, C. Poinssot, N. Dacheux, Preparation and characterization of thorium-uranium(IV) silicate solid-solutions, *E-MRS 2011 Spring Meeting*, Nice (France), **2011**. Best poster award.
4. Dacheux N., D.T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, C. Poinssot. How to explain the experimental difficulties in the coffinite preparation? Hints from the study of uranothorite solid solution. *GSA Annual Meeting 2011*, Minneapolis (USA), **2011**.
5. Gausse C., A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux. Synthèse, structure et solubilité de la rhabdophane  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en tant que précurseur de la monazite. *XIV<sup>ème</sup> journée Nationales radiochimie et de chimie nucléaire*, Orsay, **2014**.
6. Qin D., C Gausse, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Dacheux. Synthesis and characterization of  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x$  rhabdophane-type precursors to monazite. *Scientific basis for Nuclear Waste Management XXXIX, MRS/EMRS endorsed Symposium*, Montpellier (France), **2015**.
7. Estevenon P., E. Welcomme, S. Szenknect, A. Mesbah, P. Moisy, N. Dacheux, C. Poinssot. Hydrothermal synthesis of  $\text{CeSiO}_4$  and  $\text{ThSiO}_4$  from a nitric acid media. *Atalante 2016*, Montpellier (France), **2016**.
8. Estevenon P., E. Welcomme, S. Szenknect, A. Mesbah, P. Moisy, N. Dacheux, C. Poinssot. Optimisation de la synthèse de la thorite,  $\text{ThSiO}_4$  par voie hydrothermale en vue d'une transposition à  $\text{PuSiO}_4$ . *XV<sup>ème</sup> Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire*, Nice, **2016**.

## II. 6. Communications à des congrès nationaux ou des séminaires

**16 communications orales présentées dans des congrès nationaux ou des séminaires dont :**

**5 présentés en propre,**

**15 présentés par des doctorants dont j'ai assuré l'encadrement.**

1. Dacheux, N.; Clavier, N.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Podor, R.; Barré, N.; Roques, J.; Maynadié, J.; Genre, C.; Meyer, D.; Viro, M.; Nikitenko, S.; Claparede, L.; Horlait, D.; Demars, T., Impacts structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes d'actinides : comment appréhender le retraitement de combustibles nucléaires avancés ? *Journées de Restitution PIR Matériaux et Procédés de Remplacement / Substitution (MaProSu)*, Toulouse, **2010**.
2. Clavier, N.; Costin, D. T.; Cretaz, F.; Szenknect, S.; Ravaux, J.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Thermodynamique des phases uranifères d'intérêt pour le cycle électronucléaire. *Réunion de la Société Géologique de France*, Orsay, **2010**.
3. Clavier, N.; Claparede, L.; Horlait, D.; Szenknect, S.; Podor, R.; Dacheux, N.; Moisy, P., Influence des paramètres structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes d'actinides et de lanthanides. *Journées Plénières du GNR MATINEX*, Limoges, **2011**.
4. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Poinssot, C.; Descostes, M.; Dacheux, N., Acquisition des données thermodynamiques associées aux phosphates et vanadates d'uranyle : des analogues synthétiques aux échantillons naturels. *Réunion de la Société Géologique de France*, Orsay, **2011**.
5. Clavier, N.; Claparede, L.; Horlait, D.; Szenknect, S.; Dacheux, N.; Moisy, P., Influence des paramètres structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes de structure fluorine. *Journées Plénières du GNR MATINEX*, Lyon, **2012**.

6. Costin, D. T.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Poinssot, C., Synthèse, dissolution et solubilité de solutions solides de silicates d'uranium et de thorium. *Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 2012.*
7. Costin, D. T.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Dacheux, N., Synthèse, caractérisation et solubilité de solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ . *XIII Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Nantes, 2012.*
8. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Descostes, M., Etude de la solubilité et des cinétiques de dissolution de la méta-torbernite. In *XIII Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Nantes, 2012.*
9. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Descostes, M., Solubilité des phases uranifères d'intérêt pour l'amont du cycle électronucléaire : comparaison de matériaux synthétiques et d'analogues naturels. *Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 2012.*
10. Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Poinssot, C.; Descostes, M.; Dacheux, N., Cinétique et thermodynamique de dissolution de minéraux uranifères d'intérêt pour l'amont du cycle : application aux phosphates et vanadates d'uranyle. *Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 2013.*
11. Szenknect, S., A. Mesbah, N. Clavier, C. Poinssot, R. Ewing, N. Dacheux. Utilisation de composés synthétiques pour la détermination des propriétés thermodynamiques de phases uranifères : l'exemple de la coffinite. *Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 2014.*
12. Szenknect, S., A. Mesbah, N. Clavier, F. Cretaz, D.T. Costin, T. Cordara, J. Ravau, M. Descostes, C. Poinssot, N. Dacheux. Re-evaluation of the thermodynamic properties of meta-torbernite, carnotite, uranothorites and coffinite. Seminar AREVA on Uranium Chemistry in Aqueous Solutions, Avignon, **2014.**
13. Claparede L., F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux. Dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  solid solutions: effects of chemical composition and microstructure. *Congrès de la Société Chimique de France 2015, Lille, 2015.*
14. Szenknect S., A. Mesbah, N. Clavier, T. Cordara, C. Poinssot, N. Dacheux. Evaluation des propriétés thermodynamiques de phases uranifères d'intérêt par des expériences de solubilité. *Congrès de la Société Chimique de France 2015, Lille, 2015.*
15. Cordara T., S. Szenknect, L. Claparede, A. Mesbah, B. Corso, R. Podor, N. Dacheux, C. Lavalette, S. Grandjean. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium. *XV<sup>ème</sup> Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Nice, 2016.*
16. Gausse C., S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, R. Podor, J. Lautru, M. Odorico, S. Neumeier, D. Bosbach et N. Dacheux. Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure monazitique. *XV<sup>ème</sup> Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, Nice, 2016.*

## II. 7. Rapports internes CEA

1. Szenknect, S. ; V. Barthes ; G. Limousin ; D. Alincant ; P. Burghoffer ; C. Gombert ; D. Thoby ; S. Yahiaoui, **2004.** Rapport technique LITEN/DR/2004-074. *Méthodologie de caractérisation et d'acquisition de données spécifiques aux transferts de polluants dans les sols des sites EDF. Développement d'un réacteur ouvert opérationnel en inactif.*
2. Szenknect, S. ; V. Barthes ; G. Limousin ; P. Burghoffer ; D. Thoby ; S. Yahiaoui, **2005.** Rapport technique LITEN/DR/2005-027 : *Méthodologie de caractérisation et d'acquisition de données spécifiques aux transferts de polluants dans les sols des sites EDF. Développement d'un réacteur ouvert opérationnel en inactif.*



3. Szenknect, S. ; T. Mourre ; V. Barthes. ; S. Motellier ; O. Renard, **2006**. Rapport technique LITEN-DTNM/DR/2006-036 : Action CEA-EDF « Bugey-Colloïdes ». Etude du transport de particules dans un sol naturel : utilisation de nanotraceurs de silice.
4. Szenknect, S. ; S. Yahiaoui ; V. Barthes ; O. Renard ; O. Poncelet, **2007**. Rapport technique DTNM/DR/2007-057 : Fiche GGP-Environnement V1-colloïdes : Transport réactif et zone non saturée (ZNS). Impact du transport colloïdal.
5. Szenknect, S. ; V. Barthes ; O. Renard ; J. Samuel, **2008**. Rapport technique DTNM/DR/2008-109 : Fiche GGP-Environnement V1-colloïdes : transport réactif et zone non saturée (ZNS). Impact du transport colloïdal.
6. Rostaing, M. ; V. Barthes ; S. Szenknect, **2008**. Rapport technique DTNM/DR/2008-065 : Modélisation des panaches de dispersion de contaminants radionucléides dans le sous-sol de l'I.N.B. 20 Siloé du CEA-GRENOBLE.
7. Burghoffer, P. ; D. Getto ; S. Szenknect ; S. Motellier ; V. Barthès ; J. M. Côme ; S. Kaskassian ; F. Decung ; J. P. Gaudet ; R. Angulo-Jaramillo, **2009**. Rapport technique DTNM/DR/2009-032 : *Projet ANR PRECODD TRANSAT. Rapport final maquette.*
8. Getto, D. ; S. Szenknect ; V. Barthes ; R. Angulo-Jaramillo ; J.P.Gaudet, **2009**. Rapport technique DTNM/DR/2009-040 : *Projet ANR PRECODD TRANSAT – Mise en œuvre de l'infiltromètre grand diamètre sur le site CEA-M27.*
9. Kaskassian, S. ; J.P. Gaudet ; J. Chastanet ; F. Decung ; R. Angulo-Jaramillo ; S. Szenknect ; J.M. Côme ; D. Getto ; V. Barthes ; M. Krimissa, **2009**. *Projet ANR-PRECODD / TRANSAT (Evaluation des temps de transfert dans la zone non saturée des sols, de contaminants dissous ou particuliers), 2005-2009 : Guide technique, 95 p.*
10. Szenknect S. ; E. Vitorge ; O. Renard ; A. Auger ; V. Barthes, **2009**. Rapport technique DTNM/DR/2009-047. *Fiche GGP-Environnement V1-Colloïdes : Impact du transport colloïdal. Contribution du CEA-LCSN »*
11. Vitorge, E. ; S. Szenknect, **2009**. Rapport technique DTNM/DL/2009-048 : Etude bibliographique : transport de particules colloïdales en milieux poreux saturé.

**Activités d'Encadrement, Contrats de  
Recherche et Collaborations Productives**



# III Activités d'Encadrement, Contrats de Recherche et Collaborations Productives

## III. 1. Activités d'encadrement

### III. 1. 1. Stagiaires Niveau Licence

**Paul-Henri Imbert**, Etude de la cinétique de dissolution de phosphates et vanadates d'uranyle, **2013**. License Professionnelle CPACCN : Chimie et Procédés Appliqués au Cycle du Combustible Nucléaire, Université de Montpellier.

**Dylan Ferreira**, Synthèse d'oxydes d'uranium à différents rapports U : O, **2015**. License Professionnelle CPACCN : Chimie et Procédés Appliqués au Cycle du Combustible Nucléaire, Université de Montpellier.

### III. 1. 2. Stagiaires niveau Master (M1 et M2)

**Hélène Mas**, Etude de l'interaction entre polluants organiques et métalliques (radionucléides ou métaux lourds) dans les sols. Cas de pollutions mixtes d'origine urbaine ou industrielle, **2005**. Master 2 Océan, Atmosphère, Hydrologie, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

**Tristan Mourre**, Etude du transport de particules dans un sol naturel : utilisation de nanotraceurs de silice, **2006**. Master 2 Chimie et Sciences des Matériaux pour l'Energie et le Développement durable, ENSCM, Montpellier.

**Jimmy Nesbit**, Etude de l'interaction entre polluants organiques et métalliques (radionucléides ou métaux lourds) dans les sols. Cas de pollutions mixtes d'origine urbaine ou industrielle, **2006**. Master 2 Hydrologie, Hydrochimie, Sol et Environnement, ENSEEIHT, Toulouse.

**Franck Orrico**, Synthèse et étude de la dissolution des carbures (Zr, U) préparés à partir d'un mélange de sucres et d'oxydes, **2010**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Florent Tocino**, Etude de la dissolution d'oxydes mixtes : influence de la structure et de la microstructure, **2011**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Florian Dezord**, Dissolution de la méta-torbernite et de solutions solides d'uraniothorite : évaluation de grandeurs cinétiques et thermodynamiques, **2012**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Clémence Gausse**, Dissolution et solubilité de phases phosphates à base de lanthanides, de thorium et/ou d'uranium de structure monazite et rhabdophane, **2012**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Florent Tocino**, Dissolution d'oxydes mixtes MO<sub>2</sub> (M = U, Th, Ce) : Evolution de l'interface de combustibles modèles, **2012**. Master 2 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Théo Cordara**, Etude paramétrique de la cinétique de dissolution d'échantillons synthétiques d'uranorhénites, **2013**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Yannis Ziouane**, Etude de la précipitation de la méta-torbernite à la surface de matériaux phosphatés, **2014**. Master 2 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Ilyes Ben Kacem**, Synthèse et dissolution d'oxydes mixtes simulants de (U,Pu)O<sub>2</sub>, **2014**. Master 2 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier 2.

**Abdoulaye Ahamed Maihatchi**, Etude de la précipitation de la méta-torbernite à la surface de matériaux phosphatés, **2015**. Master 2 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier.

**Laura Bonato**, Etude de la précipitation de la méta-torbernite à la surface de matériaux phosphatés, **2016**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier.

**Malvina Massonnet**, Etude de la précipitation de la méta-torbernite à la surface de matériaux phosphatés, **2017**. Master 1 Chimie Séparative, Matériaux et Procédés, Université Montpellier.

### III. 1. 3. Co-encadrement de thèses

**Elsa Vitorge**, Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Expérimentations et modélisations, **soutenu le 11/10/2010**. Thèse de l'Université de Grenoble (co-encadrement, 50 %).

**Fanny Cretaz**, Etude de la solubilité et des cinétiques de dissolution des phosphates et vanadates d'uranium : implications pour l'amont du cycle électro-nucléaire, **soutenu le 6/12/2013**. Thèse de l'Université Montpellier II (co-encadrement, 25 %).

**Alvaro Saravia**, Synthèse de combustibles carbures à partir de précurseurs nanostructurés : impact sur la carboréduction et les propriétés physico-chimiques, **soutenu le 23/09/2015**. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (co-encadrement, 50 %).

**Florent Tocino**, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/ solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), **soutenu le 14/12/2015**. Thèse de l'Université Montpellier (co-encadrement, 30 %).

**Clémence Gousse**, Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure monazitique, **soutenu le 13/12/2016**. Thèse de l'Université Montpellier (co-encadrement, 25 %).

**Théo Cordara**, Impact de la présence de produits de fission sur la cinétique de dissolution du dioxyde d'uranium, **2014 - 2017**. Thèse de l'Université Montpellier (co-encadrement, 25 %).

**Paul Estévenon**, Synthèse et propriétés thermodynamiques du silicate de Pu, **2015-2018**. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

**Thomas 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, **2016-2019**. Thèse de l'Université Montpellier.

## III. 2. Participation à des contrats de recherche et collaborations

### III. 2. 1. Contrats institutionnels sur financement public

**ANR PRECODD TRANSAT** – Transferts en Zone Non Saturée, 2005-2009. Participation au projet, responsable d'une tâche. Budget alloué : 593 k€, dont 245 k€ pour CEA/ LCSN.

**GNR GUTEC** – Etude des paramètres physico-chimiques affectant le comportement de ThO<sub>2</sub> lors d'étapes de retraitement, 2011. **Porteur du projet.** Budget alloué : 9 k€.

- GRAND DEFI NEEDS – PF Ressources :

Solubilité de phases uranifères d'intérêt pour l'amont du cycle électronucléaire : comparaison de matériaux synthétiques et d'analogues naturels, 2012. **Porteur du projet.** Budget alloué : 9,5 k€.

Cinétique d'altération et solubilité des uranothorites : acquisition de données consolidées, 2012. Participant au projet. Budget alloué : 13,5 k€.

**SolMinUTH** - Solubilité de minéraux uranifères et thorifères d'intérêt pour l'amont du cycle électronucléaire : comparaison de matériaux synthétiques et naturels, 2013 et 2014. **Porteur du projet.** Budget alloué : 18 k€ / an.

**UTi** - Synthèses, caractérisations, cinétique et thermodynamique de dissolution de titanates d'uranium et de thorium, 2015. **Porteur du projet.** Budget alloué : 15 k€.

**UTILE** - Elaboration, Lixiviation et domaine stabilité des minéraux à base d'Uranium et Titane, 2016. **Co-porteur du projet.** Budget alloué : 50 k€, 7 partenaires.

- PROJET ADEME :

**PROJET VALORCO- ADEME** (2016-2018). VALOrisation et Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en industrie. Participant au WP3 : Étude de la dissolution, de la carbonatation d'olivine et de la valorisation des sous-produits (3 partenaires académiques sur cette tâche et un industriel coordinateur, Arcelor-Mittal). Budget alloué : 285 k€.

- PROGRAMMES DE RECHERCHE EUROPEENS :

**FP7-NMP-ENV-2009, collaborative project n° 247810 – NanoHouse.** Life Cycle of Nanoparticle-based Products used in House Coating, 2010-2013. Rédaction du projet en 2009 au sein de l'équipe coordinatrice (CEA/ LCSN). Budget alloué : 3,1 M€.

### III. 2. 2. Contrats sur financements industriels (responsabilité et participation)

- PROJETS DE COOPERATION R & D CEA/ EDF :

**Projet GGP-Environnement - Action CNPE du Bugey.** Etude du transport de particules dans un sol naturel : utilisation de nanotraceurs de silice, 2006. Budget alloué : 150 k€.

**GGP-Environnement - Action V1-colloïdes.** Transport réactif et zone non saturée (ZNS). Impact du transport colloïdal, 2007-2009. Budget alloué : 150 k€ / an.

- PROJETS DE COOPERATION R & D CEA/AREVA NC :

**Projet NOPRA - Environnement des sites miniers.** Étude de la solubilité et des cinétiques de dissolution des phosphates et vanadates d'uranium, 2010-2013. Budget alloué : 40 k€/an. Précipitation de méta-torbernite à la surface de matériaux phosphatés en vue de l'immobilisation de l'uranyle en conditions environnementales, 2014 - 2017. Budget alloué : 40 à 45 k€/an.

**Projet PAREC** - Étude de la dissolution en milieu nitrique de composés à base d'UO<sub>2</sub> : approche microscopique et macroscopique, 2015-2017. **Responsable d'action.** Financement de la thèse de Théo Cordara et Thomas Dalger (à partir de 2016).

- **PROJET INTERNE CEA :**

**Projet PASSAGE – Action SILOE.** Modélisation des panaches de dispersion de contaminants radionucléides dans le sous-sol de l'I.N.B. 20 Siloé du CEA-GRENOBLE. Budget alloué : 50 k€.

**Projet RCHIM.** Durabilité chimique d'oxydes à base d'ions actinides, 2013-2015. Financement de la thèse de Florent Tocino. Suivi *in operando* de l'interface solide/solution d'oxydes en cours de dissolution, 2015-2017. Budget alloué : 29 k€.

### III. 2. 3. Projets de collaboration scientifique internationale

**Joint Research and Development Projects between CEA (France) and IFA (Roumanie) – HapDEPOL.** Development and characterization of solid apatite matrices capable of storing inorganic pollutants: structure and adsorption processes, 2012-2014. Accueil et encadrement d'une doctorante Roumaine à l'ICSM pendant 2x2 semaines.

**Berkeley-France fund:** collaborative research program between ICSM (France) and UC Davis, Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory (CA, USA). Acquisition of thermodynamic properties of actinides silicates and phosphates, dépôt prévu en 2018.

**ICSM/ SKB (Sweden)/ Amphos 21 (Spain) :** Dissolution of UO<sub>2</sub> in silicate solutions, impact of the coffinite phase, 2017-2019. Budget alloué : 150 k€.

### III. 2. 4. Collaboration scientifique internationale non contractualisée

Collaboration avec **FZ Jülich- Institute for Energy and Climate (Allemagne)**, équipe dirigée par le Pr. D. Bosbach. Accueil réciproque de chercheurs et doctorants à multiples reprises entre 2013 et 2016. 5 publications communes.

Collaboration avec **Pr. R. Ewing, Stanford University (USA)** depuis 2013. 2 publications communes.

Collaboration avec **Pr. A. Navrostky, UC Davis (USA)** depuis 2015. 2 publications communes.

## **Analyse des Travaux Scientifiques**





## IV Analyse des Travaux Scientifiques

### IV. 1. Introduction

Mon parcours scientifique a été marqué fin 2009 par une mutation géographique et thématique, lorsque quittant la Direction de la Recherche Technologique (DRT) du CEA de Grenoble, j'ai rejoint le Laboratoire d'étude des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) à l'ICSM en tant que chercheur CEA rattaché à la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN). Ce changement d'affectation survenant six ans après la soutenance de ma thèse de doctorat a eu un impact fort sur mes activités de recherche, non seulement sur le plan des sujets traités mais également sur l'organisation de mon travail et sur la répartition du temps consacré à l'encadrement, à la diffusion de la recherche ou à la rédaction de projets. Avant d'aborder l'analyse des travaux scientifiques qui me conduisent aujourd'hui à défendre mon habilitation à diriger des recherches, je souhaite dans cette introduction résumer brièvement mon parcours scientifique.

Lorsqu'en 2000, je m'engageais pour une thèse portant sur l'étude des transferts de radioéléments dans la zone non saturée des sols, je poursuivais une démarche initiée un an auparavant m'ayant poussée à associer un Diplôme d'Études Approfondies orienté vers les géosciences, à ma formation initiale d'ingénieur en hydrologie et environnement. Cette année de DEA m'avait notamment permis de compléter ma formation par des cours de géochimie, parfaitement complémentaires aux enseignements reçus en hydrogéologie portant sur la physique de l'écoulement de l'eau dans les milieux poreux naturels. J'ai alors choisi ce sujet traitant du transport d'espèces chimiques réactives dans le milieu poreux d'intérêt (la zone non saturée du site pilote de Tchernobyl), non seulement parce qu'il me permettait d'exercer une activité de recherche abordant la problématique de l'impact environnemental d'activités humaines, mais aussi parce qu'il associait à un important volet expérimental, un travail de terrain et de la simulation numérique. Un autre critère que je jugeais alors d'importance, était le co-financement par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire et par un industriel impliqué : EDF. Il me semblait que ce rapprochement garantissait l'intérêt des recherches que j'allais effectuer et la pertinence du sujet. Enfin, bien que n'ayant jamais reçu de formation en radiochimie, la perspective d'utiliser des éléments radioactifs pour la réalisation d'expériences originales stimulait mon imagination. Avec le recul, je peux dire que ces trois années de thèse ont comblé toutes mes attentes et aucun des aspects qui m'avaient orientée initialement vers ce sujet n'a été écarté.

Pour la première fois, des expériences de transferts de radioéléments ont été réalisées en colonne de sol non saturé en eau dans un dispositif original développé par le CEA. La mesure simultanée de profils de teneur en eau et de l'activité d'émetteurs gamma ( $^{85}\text{Sr}$  et  $^{134}\text{Cs}$ ) le long de la colonne étant rendue possible par l'utilisation d'un détecteur gamma collimaté et d'une source scellée d' $^{241}\text{Am}$  occultable. La modélisation du transfert des espèces réactives du Sr et du Cs a été possible en dissociant la caractérisation des processus chimiques de transfert à l'interface solide/solution, des processus de transport par l'eau. Pour découpler ces phénomènes, des expériences de sorption ont été menées en conditions statiques en utilisant les traceurs radioactifs ( $^{85}\text{Sr}$  et  $^{134}\text{Cs}$ ) afin de déterminer les cinétiques réactionnelles et les équilibres de sorption. En parallèle, l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux d'intérêt non saturé a été étudié en ayant recours à un traceur de l'eau : l'eau tritiée. Le principal résultat scientifique obtenu est que les mécanismes réactionnels à l'interface solide/solution ne sont pas modifiés dans le domaine des teneurs en eau testées. En particulier la totalité des sites de surface reste accessible mais la cinétique de transfert est influencée par la présence d'une fraction

d'eau immobile au sein de laquelle le transport des espèces réactives est diffusif. Ce travail a fait l'objet de quatre publications [1-4].

À l'issue de cette thèse soutenue en 2003, la Section d'Applications des Traceurs (SAT) du CEA Grenoble m'a recrutée dans le cadre d'un contrat post-doctoral ayant pour objectif l'étude des mécanismes de sorption du strontium et du cobalt sur le sol du site de la centrale nucléaire en démantèlement de Brennilis (Finistère). Ce sujet venait compléter le travail de thèse de Guillaume Limousin soutenu en 2006 [5]. Au cours de ce stage post-doctoral, j'ai notamment participé à la conception d'un dispositif expérimental de mesures des constantes cinétiques de sorption et de désorption ayant fait l'objet d'un brevet en 2004. Ce travail a également fait l'objet de deux publications [6, 7] et d'un rapport interne CEA destiné à EDF R&D.

Après 18 mois de post-doctorat, j'ai été recrutée en tant que chercheur CEA à la SAT nouvellement nommée Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux (LCSN). Ce changement de nom traduisait le début d'une inflexion dans l'ensemble des activités du laboratoire. Jusqu'alors la SAT exerçait une activité unique au niveau national consistant à développer des méthodes de traçage pour l'étude expérimentale de la dispersion de polluants dans l'environnement, qu'il s'agisse de solutés ou d'espèces gazeuses, à différentes échelles allant du laboratoire au terrain. Ces expériences de traçage pouvant notamment servir à définir la position optimale d'un rejet dans un fleuve ou l'emplacement de forages d'observation dans la nappe aquifère en aval d'un site pollué, à déterminer des temps de transferts de polluants par l'eau ou par l'air entre une source et un exutoire, à caractériser les propriétés hydrodynamiques et de rétention d'un aquifère, etc... Ces études étaient essentiellement commanditées par les différents partenaires de l'électronucléaire français, par des grands bureaux d'études privés (comme le BURGEAP), ou par des agences comme l'ADEME dans le cas de polluants « conventionnels ».

À partir de 2005, les nanomatériaux manufacturés ont été considérés comme des polluants potentiels et l'étude de l'exposition des travailleurs dans l'environnement de travail ainsi que de leur transfert dans les différents compartiments de l'environnement a été confiée au LCSN. C'est pourquoi une grande partie de mes travaux entre 2005 et fin 2009 a été consacrée à la conception et à l'utilisation de nanoparticules de silice marquées pour l'étude de leur transfert dans les sols et les aquifères. Cette thématique intéressant également EDF R&D, j'ai été responsable pendant quatre ans d'une action de R&D bipartite portant sur le développement d'une méthodologie d'étude du transport de polluants par voie colloïdale dans les sols des sites de CNPE. La plupart de ces travaux n'ont pas fait l'objet de publications, mais uniquement de rapports internes à diffusion restreinte compte tenu du caractère confidentiel des résultats obtenus. Néanmoins, ce développement méthodologique a fait l'objet de la thèse d'Elsa Vitorge (2007-2010) cofinancée par le CEA et le CNRS et intitulée : « Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Expérimentations et modélisations » [8]. Ce fut ma première expérience d'encadrement d'un travail de thèse. Ce travail a fait l'objet de trois publications portant sur la synthèse et la caractérisation des nanotraceurs de silice [9], et sur l'étude des mécanismes de transport par la solution et de dépôt dans un milieu poreux modèle [10, 11]. L'intérêt des nanotraceurs est de pouvoir moduler certains paramètres affectant les propriétés de transport, de dépôt et de remobilisation des nanoparticules en milieu poreux saturés en eau tels que leur taille et leur potentiel de surface, tout en facilitant leur détection et leur quantification. Ainsi, l'impact de ces paramètres ainsi que de la concentration des suspensions injectées dans le milieu poreux et de la force ionique de la solution percolante a pu être quantifié par des expériences menées en colonne de laboratoire et décrit dans un modèle. L'un des résultats principaux de la thèse est l'observation du dépôt des nanotraceurs dans des conditions dites

défavorables au dépôt d'après la théorie DLVO, du fait de la non prise en compte de l'hétérogénéité des propriétés physico-chimiques de la surface des grains constituant le milieu poreux naturel.

Au cours de cette période j'ai également participé au projet ANR PRECODD TRANSAT (2005-2009) porté par le LCSN. Dans ce cadre, j'ai été responsable d'une tâche visant à démontrer la faisabilité d'essais de traçage par infiltration de nanotraceurs dans la zone non saturée des sols de sites industriels. Plus largement, le projet TRANSAT avait pour objectif de développer au travers d'expériences réalisées à différentes échelles (colonne, maquette, site réel), de simulations numériques et du développement d'un outil de mesure (infiltromètre grand diamètre), une méthodologie permettant d'estimer les temps de transfert de différents types de polluants (métaux lourds, composés organiques, radioéléments, nanoparticules) dans la zone non saturée et leur atténuation à la surface libre de la nappe en termes de concentrations lors d'un épisode de déversement accidentel ou chronique localisé. L'un des livrables du projet est un guide méthodologique [12]. L'infiltromètre grand diamètre développé dans le cadre du projet et destiné à mettre en œuvre les expérimentations de traçages de terrain a été transféré au bureau d'études BURGEAP.

Cette période extrêmement riche d'un point de vue développement méthodologique s'est achevée pour moi en décembre 2009, avec la fin du projet ANR-TRANSAT et de la collaboration scientifique avec EDF R&D. Du fait des nombreux remaniements thématiques au sein de la DRT et plus particulièrement du département dont dépendait le LCSN, les sujets de recherche en lien avec le transport de polluants radioactifs ou conventionnels dans les sols et les nappes aquifères ont été abandonnés progressivement. J'ai saisi alors l'opportunité de rejoindre l'ICSM avec pour espoir d'y réaliser une recherche plus académique et moins contrainte sur le plan thématique. Cette mutation géographique s'est en effet, accompagnée d'un changement radical des sujets et du cadre de ma recherche. Mes activités de recherche depuis 2010 au sein du LIME portent sur l'étude de la cinétique et de la thermodynamique de dissolution de phases uranifères ou thorifères. S'il s'agit d'une période de longueur équivalente (7 ans) à celle séparant ma soutenance de thèse de mon recrutement au LIME, elle représente environ 75 % de ma production scientifique, c'est pourquoi j'ai choisi de défendre mon habilitation à diriger les recherches sur la base des travaux réalisés au sein du LIME. Avant d'aborder l'analyse d'une sélection de ces travaux, je tiens à mentionner le fait que, bien que les sujets paraissent disjoints, j'utilise bon nombre des compétences acquises auparavant. En particulier, mes connaissances portant sur l'évaluation des cinétiques de transferts réactionnels à l'interface solide/solution, mes connaissances en géochimie et notamment ma formation à l'utilisation d'outils numériques comme PHREEQC ou JCHESS ont été particulièrement utiles au développement de mes travaux actuels.

J'ai choisi de scinder la présentation de mes travaux de recherche en trois parties, la première présente la méthodologie d'étude de la cinétique et de la thermodynamique de dissolution de phases uranifères et thorifères développée au sein du LIME en utilisant plusieurs exemples extraits de mes travaux de recherche ou des travaux encadrés. La seconde partie présente l'approche macroscopique et microscopique de la cinétique de dissolution appliquée au recyclage des combustibles nucléaires. Pour illustrer cette approche des résultats issus de la thèse de Florent Tocino [13], soutenue en décembre 2015 et dont j'ai en partie assuré l'encadrement, seront détaillés. Enfin logiquement, la dernière partie illustre à travers plusieurs exemples d'intérêt pour l'amont et l'aval du cycle du combustible, les résultats obtenus concernant l'acquisition de données thermodynamiques de phases uranifères et thorifères. Certaines des publications d'où sont extraits ces différents résultats sont fournies en annexe de ce mémoire.



## IV. 2. Méthodologie d'étude de la cinétique et de la thermodynamique de dissolution de phases uranifères et thorifères

La détermination de grandeurs liées à la cinétique et à la thermodynamique de dissolution de phases uranifères est primordiale à la conception de nombreuses étapes clefs du cycle du combustible nucléaire. De façon évidente, ces grandeurs interviennent dans les procédés d'extraction et de purification de l'uranium contenu dans les minerais, de retraitement du combustible usé, ainsi que dans l'évaluation du comportement à long terme des déchets. De la même façon, l'étude de la dissolution des phases thorifères serait également d'intérêt dans l'optique d'un cycle thorium. Cette étude est plus fréquemment envisagée en considérant l'analogie entre la chimie du thorium et celle d'autres actinides tétravalents (notamment le plutonium) et dans l'optique d'une simplification, le thorium ne présentant qu'un degré d'oxydation dans les conditions d'intérêt pour ces études.

Depuis 2010 et les premières expériences « en actif » réalisées au LIME, notre équipe a développé et continuellement amélioré la méthodologie d'acquisition des grandeurs cinétiques et thermodynamiques liées à la dissolution de phases uranifères et thorifères. Ces développements ont été motivés d'une part par la nécessaire adaptation des moyens au cadre particulier de nos recherches, mais aussi par notre besoin de compréhension poussée des phénomènes observés. La méthodologie mise en œuvre au LIME passe par la synthèse des phases d'intérêt, leur caractérisation poussée, leur éventuelle densification par frittage, l'étude multiparamétrique de leur cinétique de dissolution, la détermination des constantes thermodynamiques par des expériences de solubilité menées en conditions de sous-saturation et de sur-saturation et le suivi de l'évolution des propriétés physico-chimiques de l'interface solide/solution en cours de dissolution par des techniques de caractérisation des surfaces.

La préparation des phases d'intérêt est donc la première étape de cette démarche. Il s'agit d'une étape clef dans ce processus car elle permet non seulement de disposer d'échantillons monophasés pour mener à bien les expériences de dissolution, mais aussi de cerner le domaine de stabilité des phases d'intérêt et le mécanisme de formation. Différentes stratégies de synthèse ont été mises en œuvre au LIME depuis 2010, elles sont illustrées ci-dessous à travers plusieurs exemples sélectionnés.

### IV. 2. 1. Préparation des phases d'intérêt : vers la compréhension des mécanismes de formation

#### *(a) Synthèse par précipitation directe : le cas de la métatorbernite*

Les phosphates d'uranyle hydratés, tels que la torbernite et la métatorbernite, composent le groupe le plus diversifié des minéraux d'uranyle [14]. Les phosphates étant communément présents dans les eaux souterraines, les phosphates d'uranyle sont des phases de forte occurrence associées à une grande diversité de dépôts uranifères d'altération [15]. La solubilité des phosphates d'uranyle est faible et ils peuvent ainsi précipiter dans une eau contenant une concentration en uranium comprise entre  $10^{-8}$  et  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>. Ces phases sont plus stables en milieu acide, typiquement à pH inférieur à 5, pour lequel la solubilité de l'apatite qui contrôle généralement la concentration en phosphore des eaux naturelles augmente. Les phosphates d'uranyle peuvent ainsi précipiter loin de toute source d'uranium et contrôler la concentration de l'uranium dans des eaux naturelles de compositions variées. La connaissance des grandeurs thermodynamiques associées aux phosphates d'uranyle est donc

nécessaire à la compréhension et à la description du comportement de l'uranium en conditions environnementales. Toutefois, compte tenu de la grande diversité de phases présentes, ces données sont partiellement disponibles dans la littérature et l'évaluation de leur qualité et de leur cohérence est nécessaire [16]. Cette évaluation circonstanciée est notamment l'objet du travail de l'OECD-NEA, dans le cadre des projets Thermochemical Database I et II [17, 18]. Concernant la méta-torbernite, aucune des données de solubilité publiées avant 2003 n'a été retenue par la NEA. Depuis, Ilton *et al.* [19] ont déterminé une valeur du produit de solubilité standard de cette phase en utilisant un échantillon naturel ( $\log K_{s,0}(298\text{ K}) = -52,7 \pm 0,1$ ). En 2013, dans le cadre de la thèse de Fanny Crétaç, notre équipe a réalisé une étude complète des propriétés thermodynamiques de cette phase ( $K_{s,0}$ ;  $\Delta_f G^\circ$ ;  $\Delta_f H^\circ$ ;  $\Delta_f S^\circ$ ) en ayant recours à la préparation d'un échantillon synthétique [20]. L'intérêt évident des échantillons synthétiques par rapport aux échantillons naturels réside dans la maîtrise de leurs propriétés physico-chimiques (composition, morphologie, état de cristallisation, absence de métamictisation). La reproductibilité de la synthèse, par opposition à la singularité des échantillons naturels, permet en outre l'inter-comparaison de résultats obtenus dans des expériences de solubilité menées par différentes équipes.

La méta-torbernite a été identifiée par AREVA Mines, commanditaire de la thèse de Fanny Crétaç [21], comme une phase d'intérêt primordial à la fois en tant que ressource potentielle d'uranium et en tant que piège pour l'uranium mobile dans l'environnement. La torbernite,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans un système quadratique (groupe d'espace P4/nnc) et perd facilement à température ambiante une partie des molécules d'eau faiblement liées au sein de la structure pour donner la méta-torbernite,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  également quadratique, la symétrie s'abaissant avec la déshydratation (groupe d'espace P4/n). La structure en feuillets de la méta-torbernite est parfaitement connue et a été décrite par Locock et Burns en 2003 [22] (Figure 1). Les feuillets sont constitués par les ions uranyle coordonnés par 4 atomes d'oxygène additionnels localisés dans le plan équatorial d'une bipyramide à base carrée et des groupements phosphate tétraédriques partageant les atomes d'oxygène équatoriaux de la bipyramide. La composition de ces feuillets dits de type autunite est donc  $(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)^-$ . Dans la méta-torbernite, deux feuillets de type autunite consécutifs sont décalés de  $a/2$  par translation le long de l'axe [100] et [010]. L'espace inter-feuillets contient les ions  $\text{Cu}^{2+}$  reliés à 4 molécules d'eau dans le plan équatorial et à 2 atomes d'oxygène correspondant aux sommets de la bipyramide communs avec les atomes d'oxygène axiaux de l'ion uranyle. Les autres molécules d'eau interstitielles sont reliées aux feuillets de type autunite par des liaisons hydrogène.

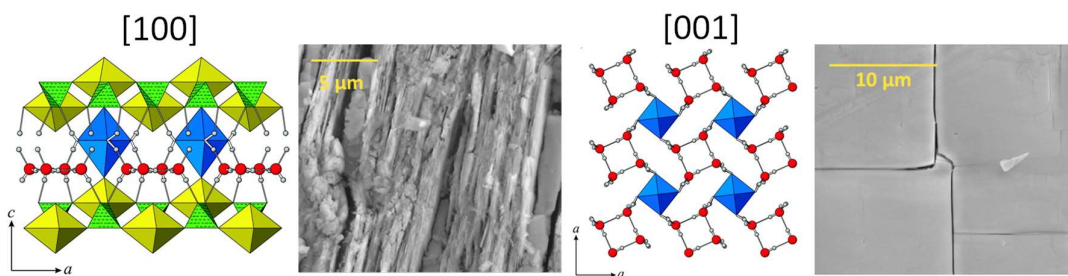


Figure 1 : Projection de la structure de la méta-torbernite selon l'axe [100] et selon l'axe [001] (extrait de [22]). Bipyramides à base carrée jaunes : polyèdres de coordination de l'uranium (VI), tétraèdres verts : phosphates, octaèdres bleus : cuivre, sphères rouges : molécules d'eau. Les liaisons O-H covalentes sont représentées par des traits épais, les liaisons hydrogène par des traits fins. Les micrographies MEB sont extraites de la thèse de Fanny Crétaç [21] et montrent respectivement les bords et les plans de bases des cristaux de méta-torbernite synthétisés.

Dans le cadre de la thèse de Fanny Crétaç, la méta-torbernite a été préparée par précipitation directe. Le protocole optimisé retenu résulte d'une étude multiparamétrique dans laquelle l'influence

de la température de synthèse et de la stœchiométrie du mélange des réactifs sur le rendement de synthèse, la composition finale et la morphologie des cristaux de méta-torbernite a été évaluée. Ce protocole consiste en un mélange en proportion stœchiométrique (U : P : Cu = 1 : 1 : 0,5) à 60°C d'une solution de nitrate d'uranyle en milieu acide nitrique (pH = 1,1, [U] = 0,2 mol.L<sup>-1</sup>) dans laquelle est dissous le sel de chlorure de cuivre dihydraté avec une solution d'acide phosphorique à 2 mol.L<sup>-1</sup>. Ce mélange est ensuite laissé sous agitation à 60°C pendant 3 jours. Le précipité de couleur verte obtenu est séparé du surnageant par centrifugation, puis lavé avec de l'eau distillée et séché à 60 °C dans une étuve. Le rendement de la synthèse a été déterminé par pesée du solide obtenu à l'issue de l'ensemble de ces étapes et atteint 87,5 ± 2,5 %. Il ne s'agit donc pas du rendement de la précipitation à proprement parlé, car il inclut également les pertes susceptibles de se produire au moment de la récupération du solide après séchage.

Le solide obtenu a été par la suite caractérisé du point de vue de sa structure, de sa composition chimique et de sa microstructure respectivement par DRX sur poudre associée à la spectroscopie Raman et par MEB couplé à l'analyse élémentaire par X-EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy). La Figure 2a présente le diagramme DRX sur poudre du composé synthétisé par précipitation directe. Cet échantillon est composé uniquement de la phase méta-torbernite. A titre de comparaison, le diagramme DRX sur poudre d'un échantillon de méta-torbernite naturel en provenance de la mine de Margabal est également représenté. Malgré les précautions prises pour récupérer uniquement les cristaux de méta-torbernite, les pics de diffraction de la roche hôte apparaissent (attribués notamment à la cristobalite, SiO<sub>2</sub> et à AlPO<sub>4</sub>).

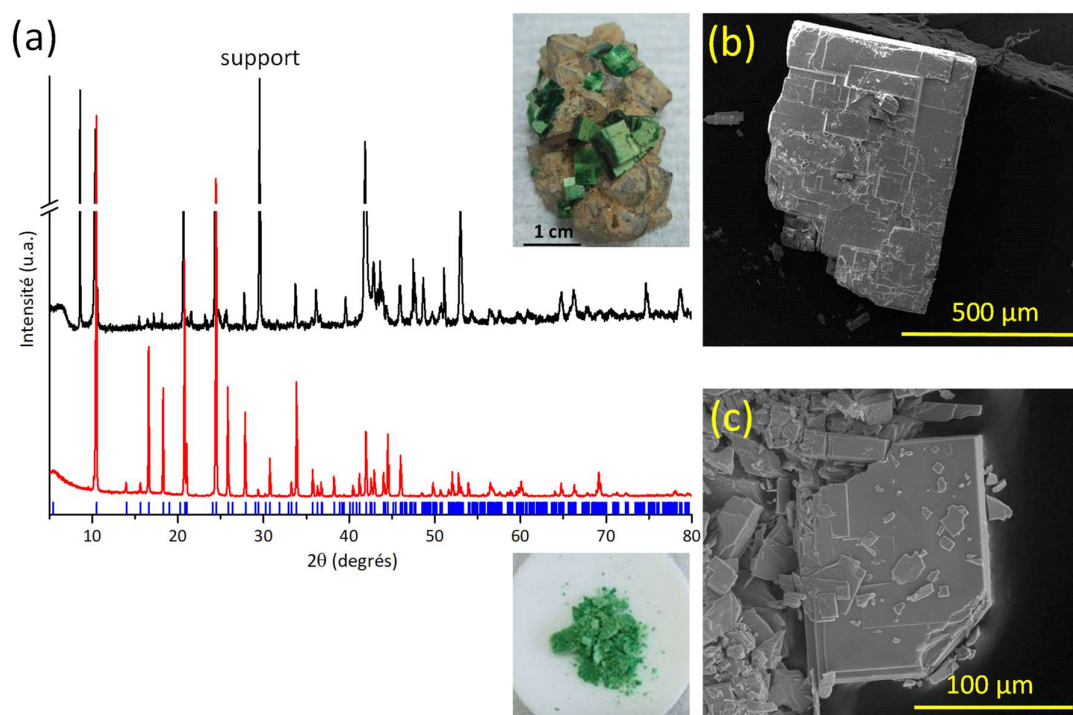


Figure 2 : (a) Diagrammes DRX des échantillons synthétique (rouge) et naturel (noir). Les positions théoriques des pics de Bragg de la méta-torbernite sont reportées en bleu (JCPDS #01-072-7383 [22]). Photos et micrographies MEB en mode SE de l'échantillon naturel (b) en provenance de la mine de Margabal (Aveyron) et de l'échantillon synthétisé par précipitation directe (c).

La micrographie MEB présentée sur la Figure 2c montre la précipitation de cristaux en plaquettes dont les dimensions atteignent 100 μm. Cette morphologie caractéristique liée à la



structure cristallographique de la méta-torbernite est aussi observée dans l'échantillon naturel (Figure 2b). La dimension des cristaux est cependant nettement supérieure. Les analyses réalisées par X-EDS révèlent que la composition de l'échantillon synthétisé présente un défaut en cuivre de 15 % mol. Cette sous-stœchiométrie a également été observée par Locock et Burns [22], ces derniers ayant suggéré le remplacement des cations  $\text{Cu}^{2+}$  par des protons au sein de la structure. En suivant cette hypothèse, la stœchiométrie de la phase synthétisée correspond à  $(\text{H}_3\text{O})_{0,3\pm 0,1}\text{Cu}_{0,85\pm 0,05}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$ .

La synthèse de la phase méta-torbernite s'est donc révélée particulièrement aisée, des échantillons monophasés ayant été systématiquement obtenus par précipitation directe rapide en milieu acide, pour un mélange en quantité stœchiométrique des réactifs, à basse température, sous air et à pression atmosphérique. En outre, les cristaux obtenus dans ces conditions présentent une morphologie comparable à celle des cristaux naturels et une taille élevée (de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ). Les données disponibles dans la littérature soulignent la forte occurrence de la méta-torbernite dans des contextes géochimiques variés, en lien avec la faible solubilité de cette phase et son large domaine de stabilité. Ces éléments se traduisent également dans la facilité d'obtention d'échantillons synthétiques purs par précipitation directe dans des conditions « douces ». L'exemple suivant permet d'illustrer un cas contraire, pour lequel la préparation d'échantillons purs a été un véritable challenge.

#### *(b) Synthèse par voie hydrothermale : le cas des silicates d'U(IV) et de Th*

La préparation de la phase coffinite,  $\text{USiO}_4$  de structure type zircon ( $I4_1/amd$ ) a été envisagée pour la première fois au LIME en 2009 dans le cadre de la thèse de Dan Tiberiu Costin [23]. Bien que découverte tardivement [24], la coffinite est une phase de forte occurrence dans les gisements uranifères. En effet, après l'uraninite, la coffinite est le plus important minerai d'uranium [14]. Les mécanismes de formation de la coffinite ont été particulièrement étudiés dans des sites constituant des analogues naturels de sites de stockage de déchets nucléaires, tels que Cigar Lake (Canada), Oklo (Gabon), ou Palamottu (Finlande) [25-30], mais également pour le site de Grants Uranium Region (Nouveau Mexique) [31, 32]. Les observations réalisées sur ces sites montrent que la coffinite se forme en tant que phase secondaire, intimement associée d'un point de vue textural à la phase uraninite primaire. Ce phénomène, dit de coffinitisation, est décrit comme le résultat de l'altération de l'uraninite au contact de fluides hydrothermaux (130 °C à 300 °C) en conditions réductrices et légèrement alcalines (pH compris entre 6 et 9,5).

Par analogie, la possibilité de former la coffinite par altération du combustible nucléaire utilisé en conditions de stockage en formation géologique profonde a donc été envisagée. En effet, dans ces conditions, la matrice  $\text{UO}_{2+x}$  qui compose principalement le combustible utilisé est placée au contact d'une eau souterraine réductrice, riche en espèces silicatées et dont le pH, proche de la neutralité, peut atteindre des conditions alcalines du fait de la présence de barrières ouvragées en béton à proximité des colis de déchets. Dans ce contexte, il est apparu nécessaire de déterminer les grandeurs thermodynamiques de formation de la coffinite afin d'établir les domaines de stabilité relative des phases  $\text{USiO}_4$  et  $\text{UO}_{2+x}$ . La taille des cristaux de coffinite naturels est généralement comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ , leur reconnaissance et leur isolement est difficile. La synthèse de cette phase au laboratoire a donc été envisagée ce qui fut l'une des motivations du travail de thèse de Dan Tiberiu Costin entre 2009 et 2012. Pendant ces trois années, de nombreux résultats ont été obtenus portant sur la synthèse des solutions solides d'uranothorites ( $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ ,  $x \leq 0,8$ ) et la compréhension des mécanismes de formation de ces phases [33, 34]. L'obtention de phases pures pour  $x \leq 0,5$  a également permis la détermination des grandeurs thermodynamiques de formation [35]. En revanche, la synthèse du pôle pur coffinite n'a été possible qu'en 2014, suite à la mise en place d'une étude multiparamétrique

complète du protocole de synthèse par voie hydrothermale ce qui a permis de souligner le rôle déterminant de certains paramètres jusqu'alors ignoré.

En effet, bien que la synthèse de composés isostructuraux tels le zircon, la thorite ou l'hafnon ne présente aucune difficulté particulière, relativement peu d'auteurs sont parvenus à préparer la coffinite [36-39]. Fuchs et Hoekstra [37] furent les premiers à décrire un protocole de synthèse de la coffinite par précipitation en conditions hydrothermales. Ce protocole s'inspirant des conditions de formation de la coffinite en milieu naturel, consiste en un mélange sous atmosphère inerte de tétrachlorure d'uranium (IV) et de métasilicate de sodium dont le pH est tamponné à 8,7 par ajout d'hydrogénocarbonate de sodium avant traitement hydrothermal dans une enceinte autoclave à 250 °C sous pression autogène pendant un jour. Depuis cette première description en 1959, Pointeau *et al.* en 2009 [39], puis Labs *et al.* en 2014 [38] ont reporté la synthèse de coffinite en suivant un protocole semblable. Cependant, Pointeau *et al.* ont obtenu des nanocristaux de coffinite avec un très faible rendement, soit une quantité insuffisante pour réaliser une étude thermodynamique. Labs *et al.* ont utilisé un très large excès d'ions silicate dans le mélange des réactifs (rapport molaire initial Si/U = 6) et ont obtenu des échantillons polyphasés (contenant de la silice et une phase à base d'uranium (VI)). En 2015, notre équipe a publié une étude multiparamétrique complète d'un protocole adapté de Fuchs et Hoekstra ayant permis d'obtenir des échantillons contenant jusqu'à 90 % mol. de coffinite dans la fraction cristallisée et 10 % mol. d'UO<sub>2</sub> sous forme de nanoparticules avec un rendement de précipitation de l'uranium élevé [40]. Les principaux paramètres ayant été étudiés ont été : le pH initial du mélange des réactifs (compris entre 8,7 et 12), la stœchiométrie de ce mélange (rapport molaire Si/U compris entre 1 et 2), la température (de 25 °C à 250 °C) et la durée du traitement thermique (de 5 à 792 h).

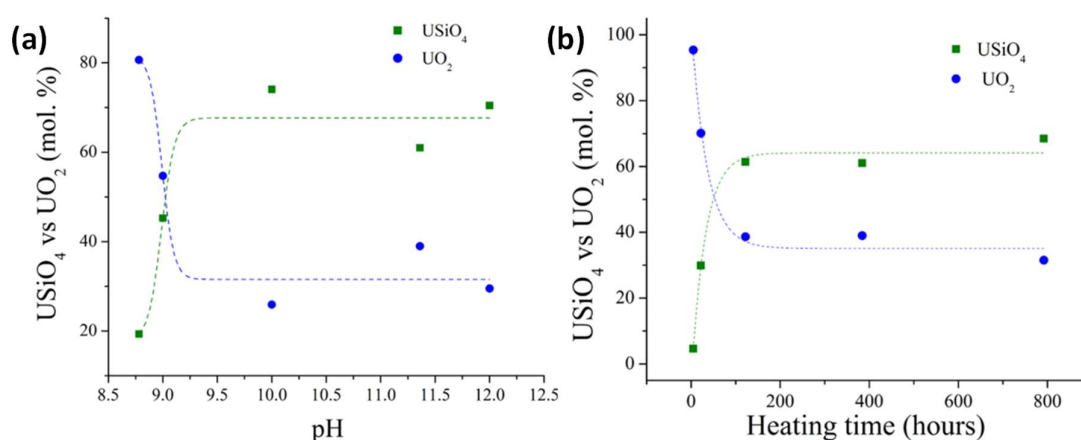
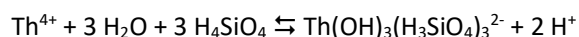


Figure 3 : (a) Variation du pourcentage molaire de USiO<sub>4</sub> et de UO<sub>2</sub> déterminé par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX sur poudre des composés synthétisés en fonction du pH initial du mélange de réactifs avant ajout du tampon NaHCO<sub>3</sub> (384 h de traitement hydrothermal, Si/U = 1,1) et (b) en fonction de la durée du traitement hydrothermal à 250 °C et pression autogène (pH initial = 11,3 ± 0,1 et Si/U = 1,1).

La Figure 3a montre que le pH du mélange des réactifs constitue l'un des paramètres clés contrôlant le rendement de précipitation de la phase coffinite. L'ensemble des essais réalisés pour pH < 8,5 et pH > 12,0 n'ont pas abouti à la précipitation de coffinite. Pour un pH compris entre 10 et 12, la fraction molaire de coffinite au sein des phases cristallisées est maximale (comprise entre 61,0 et 74,1 %). De même, la Figure 3b indique que la durée du traitement hydrothermal doit atteindre 200 h pour maximiser le rendement de précipitation de la phase coffinite. Au-delà de 200 h, la fraction molaire de coffinite au sein des phases cristallisées demeure constante. L'effet du pH dans le mélange initial des précurseurs sur le rendement de formation de coffinite avait été pressenti par l'analyse de

la littérature. Néanmoins, ce paramètre n'avait jamais été étudié et son effet n'était pas expliqué. Nous avons réalisé un calcul de spéciation de l'uranium au degré d'oxydation (IV) et des silicates dans les conditions exactes du mélange des précurseurs en utilisant le logiciel PHREEQC-2 [41], associé à la base de données thermodynamiques recommandée par la NEA [18]. Nous avons complété cette base de données en supposant la formation d'un complexe de type  $U(OH)_3(H_3SiO_4)_3^{2-}$  dont la constante de formation a été estimée par analogie avec celle reportée pour le thorium. En effet Rai *et al.* [42], ont montré que la solubilité apparente de  $ThO_2$  était élevée en milieu riche en silicates et à pH basique. Leurs résultats indiquent la présence en solution dans ces conditions d'un hydroxosilicate de thorium de formule  $Th(OH)_3(H_3SiO_4)_3^{2-}$ . La valeur de la constante d'équilibre pour la réaction suivante a été calculée par ces auteurs ( $\log K^\circ(298 K) = -18,5 \pm 0,7$ ) et montre que les espèces silicatées en solution forment des complexes stables avec le thorium :



Par analogie entre U(IV) et Th, et en prenant en compte la différence de solubilité entre  $UO_2(am)$  et  $ThO_2(am)$ , la constante d'équilibre de la réaction analogue pour l'uranium atteint  $\log K^\circ(298 K) = -18,39 \pm 1,7$ , ce qui conduit aux diagrammes de spéciation présentés sur la Figure 4.

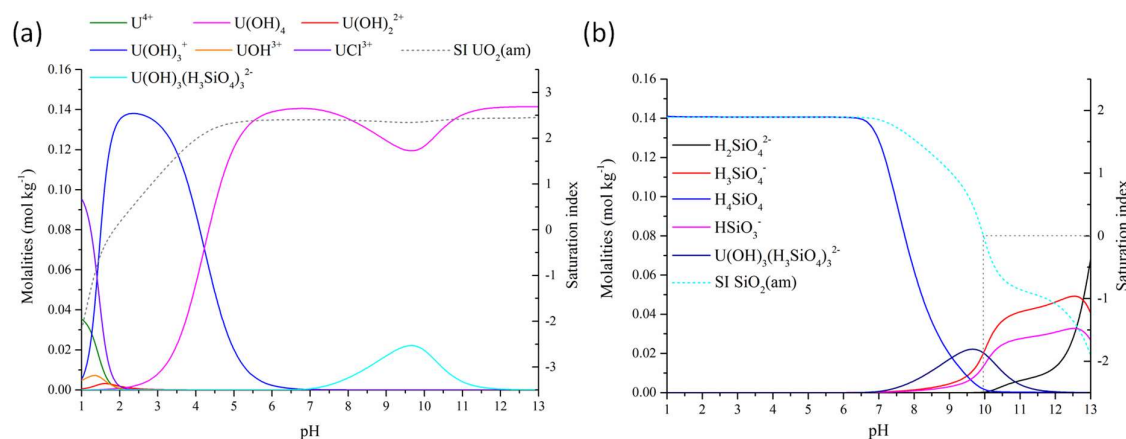


Figure 4 : (a) Spéciation de l'U(IV) en fonction du pH du mélange des réactifs et (b) spéciation du Si dans les mêmes conditions. Les traits pointillés indiquent la variation de l'indice de saturation (SI) de  $UO_2(am)$  et  $SiO_2(am)$ .

Les calculs de spéciation montrent la stabilisation du complexe hydroxosilicate d'U(IV) dans un intervalle de pH compris entre 8 et 11, soit l'intervalle de pH optimum pour la formation de coffinite après traitement hydrothermal. De façon concomitante, la solution devient sous-saturée par rapport à  $SiO_2(am)$  pour  $pH > 10$ , les silicates introduits en quantité stœchiométrique sont donc solubilisés en totalité pour réagir avec l'uranium (IV). À la suite de cette étude, et en nous appuyant également sur les travaux de Dreissig *et al.* [43], nous avons proposé un mécanisme de formation de la coffinite impliquant la formation de complexes hydroxosilicates d'U(IV) pouvant polymériser sous forme de colloïdes nanométriques de type  $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$  semblables à ceux caractérisés par Dreissig *et al.* en spectroscopie EXAFS et DLS dans des conditions similaires et à température ambiante. L'existence de ces colloïdes hydroxosilicatés dont la stabilité en conditions environnementales est remarquable, a également été prouvée pour d'autres actinides tétravalents tels que le thorium et le neptunium [44-46]. Dans le cas de l'uranium (IV), nous pensons que ce type de colloïdes constituerait un précurseur à basse température dont la structure cristalline et la taille évolueraient au cours du traitement hydrothermal pour former les cristaux de coffinite. En absence de ce précurseur dans le milieu réactionnel, la formation de coffinite ne semble pas favorisée thermodynamiquement, ou bien est

limitée cinétiquement comme semble l'indiquer l'étude réalisée auparavant par Costin *et al.* [33] au sujet de la synthèse des solutions solides d'uranothorites.

Ce type de mécanisme de formation est compatible avec les conditions géochimiques siégeant dans les gisements contenant de la coffinite et le mécanisme de formation supposé de la coffinite en tant que phase secondaire suite à l'altération de l'uraninite au contact de fluides hydrothermaux (130 °C à 300 °C) réducteurs, alcalins (pH compris entre 6 et 9,5) et riches en espèces silicatées. En effet, l'étude menée par Mesbah *et al.* [40] montre l'apparition de cristaux de coffinite dès 150 °C. À température ambiante en revanche, l'analyse des micrographies MEB et des diagrammes DRX sur poudre a montré la seule formation de silice amorphe et de nanoparticules d' $\text{UO}_2$ . Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour mettre en évidence l'éventuelle formation des colloïdes précurseurs à température ambiante.

Certains résultats restent cependant inexplicables. En particulier, toutes les tentatives réalisées ont conduit à l'obtention de mélange de phases contenant de la coffinite et de l'oxyde d'uranium. L'étude de l'influence du rapport stœchiométrique du mélange initial des réactifs montre qu'un très fort excès de silicates conduit à l'obtention de la seule coffinite en tant que phase cristalline, mais une grande quantité de silice amorphe accompagne la précipitation de ces cristaux (Figure 5). Lorsque le rapport initial Si/U est inférieur à 2, les cristaux de coffinite coexistent avec des nanoparticules d' $\text{UO}_2$  et de la silice amorphe en proportion variable. Ce résultat semble indiquer que la coffinite est une phase métastable par rapport au mélange binaire des oxydes  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$ , ou bien que sa cinétique de formation est lente. Le caractère métastable paraît en contradiction avec le fait que la coffinite persiste dans la géosphère à l'échelle de plusieurs centaines de millions d'années. Seule la détermination des grandeurs thermodynamiques associées à la formation de la coffinite permettra de trancher entre ces deux hypothèses.

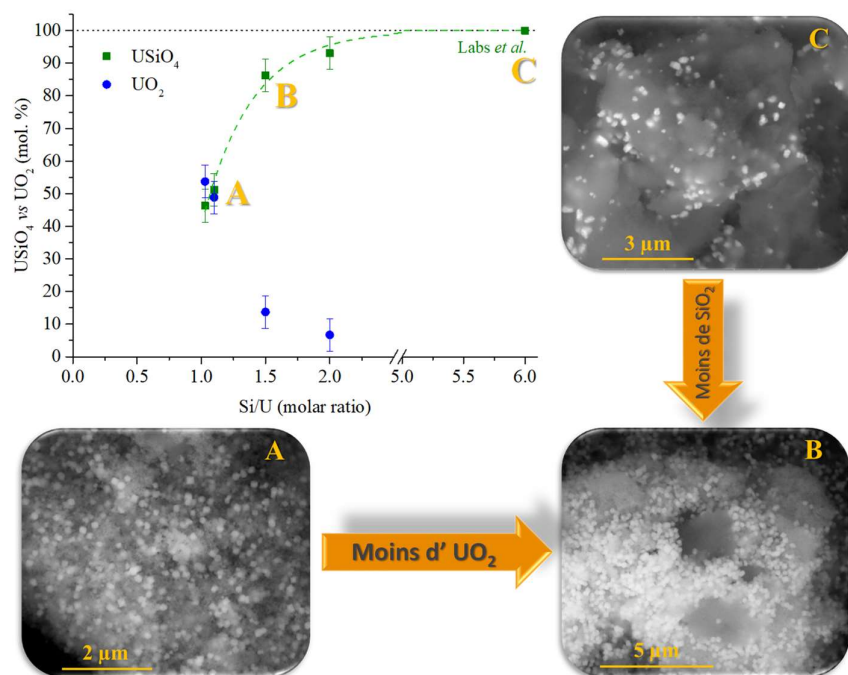


Figure 5. Variation du pourcentage molaire de  $\text{USiO}_4$  et de  $\text{UO}_2$  déterminé par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX sur poudre des composés synthétisés en fonction de la stoechiométrie du mélange initial des réactifs avant traitement hydrothermal et micrographies MEB des composés formés pour  $\text{Si}/\text{U} = 1,1$  (A) ;  $1,5$  (B) et  $6$  (C). Le point figuré à  $\text{Si}/\text{U} = 6$  correspond au protocole publié dans Labs *et al.* [38].

*(c) Synthèse par conversion thermique d'un précurseur obtenu à basse température : le cas des oxydes mixtes à base d'U(IV)*

La synthèse de certaines phases par voie humide à basse température ou en conditions hydrothermales n'est pas toujours possible. En revanche, le recours à la synthèse de précurseurs obtenus à basse température, puis convertis par traitement thermique pour obtenir la phase d'intérêt présente un certain nombre d'avantages. En premier lieu, les synthèses par voie sèche, ou métallurgie des poudres, nécessitent généralement d'enchaîner plusieurs étapes de broyage et de calcination. Dans le cas de réactifs à base d'uranium ou de thorium ces étapes sont particulièrement pénalisantes du fait du risque de contamination lié à la manipulation de poudres fines et de la perte de matière qu'elles génèrent. D'autre part, les synthèses par coprécipitation quantitative d'un précurseur de type solution solide permettent généralement d'améliorer l'homogénéité des phases obtenues après calcination. Enfin, le recours à ce type de voie de synthèse permet également dans certains cas, de moduler la morphologie et la taille des grains afin de leur conférer des propriétés plus intéressantes par exemple en vue de leur utilisation dans un procédé de densification par frittage [47].

La synthèse par coprécipitation oxalique est particulièrement utilisée au sein du LIME en vue de la synthèse d'oxydes mixtes à base d'actinides et/ou de lanthanides. Ces oxydes mixtes sont considérés ici comme des composés modèles simulant certaines propriétés du combustible nucléaire pour les réacteurs de générations III et IV. L'une des propriétés importantes à respecter est la microstructure du combustible telle qu'envisagée pour (U,Pu)O<sub>2</sub> dans certains concepts de réacteurs de génération IV. Le combustible envisagé notamment dans le réacteur à neutrons rapides à caloporteur Na (RNR-Na) est enrichi en plutonium par rapport au MOX actuel. Cette évolution nécessite une homogénéité accrue de la répartition des actinides au sein de la pastille de combustible. La coprécipitation oxalique constitue l'une des méthodes envisagées pour améliorer la distribution cationique au sein et entre les grains d'oxyde mixte. C'est pourquoi la coprécipitation d'oxalates mixtes d'actinides et/ou de lanthanides a été largement étudiée en vue de la formation d'oxydes d'actinides tels que U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2±y</sub> mais aussi ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, d'oxydes de lanthanides comme CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>, ou encore d'oxydes mixtes (actinides et lanthanides) tels que U<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> [48-56].

Cette voie de synthèse a notamment été employée dans le cadre de la thèse de Florent Tocino [13]. Les différents oxydes d'intérêt, à savoir U<sub>0,75</sub>Th<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>, U<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>O<sub>2-y</sub> et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> ont été préparés en procédant au mélange à température ambiante d'une solution en milieu acide chlorhydrique contenant les cations trivalents et/ou tétravalents stabilisés en proportion stœchiométrique, avec une solution d'acide oxalique en excès. La précipitation des oxalates mixtes est rapide et quantitative. La caractérisation de ces oxalates montre la présence de plusieurs phases de structure et morphologie différentes (Figure 6b). Les précurseurs de type oxalate ont ensuite été convertis en oxydes par traitement thermique à 500 °C pendant 4 h sous atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub> dans le cas des systèmes à base d'uranium (IV). Les caractérisations réalisées sur les poudres synthétisées montrent que la conversion est isomorphe, la morphologie du précurseur de type oxalate est conservée lors du traitement thermique (Figure 6a et 6d). Les diagrammes DRX sur poudre enregistrés présentent uniquement les pics caractéristiques de la structure fluorine (Figure 6e), cependant à cette étape, un mélange de solutions solides d'oxydes est obtenu pour les systèmes U<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub> et Th<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>O<sub>1,875</sub>.

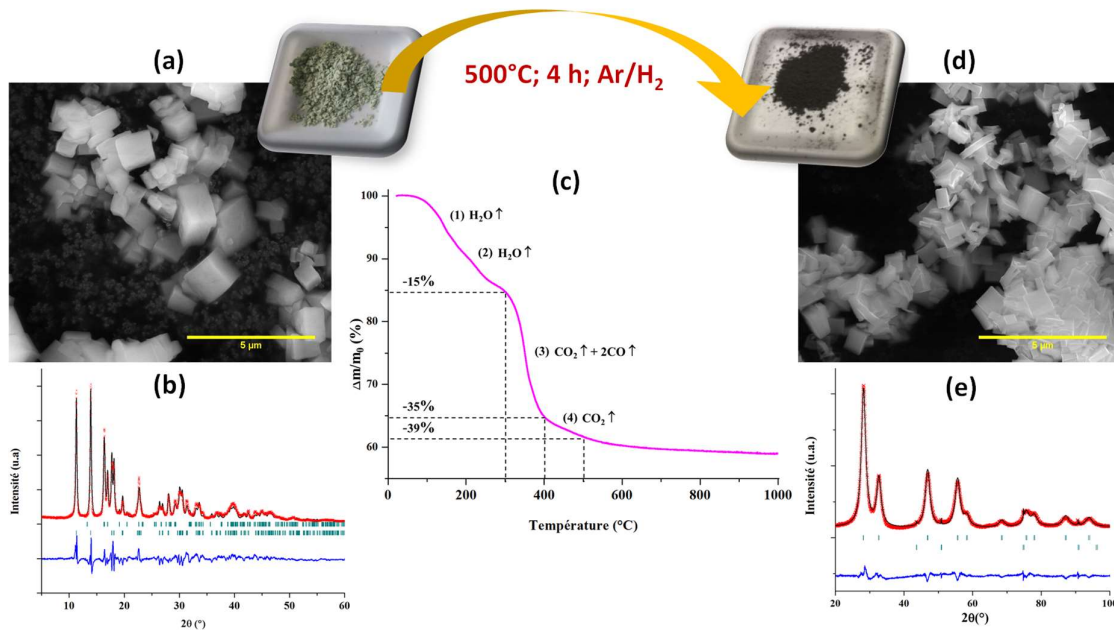


Figure 6. (a) Photo et micrographie MEB en mode SE du précurseur  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ . (b) Diagrammes DRX du précurseur  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  (× : données expérimentales, – : diagramme calculé par méthode Rietveld, – : résidus). (c) Analyse thermogravimétrique obtenue lors de la conversion thermique du précurseur en oxyde. (d) Photo et micrographie MEB en mode SE de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ . (e) Diagrammes DRX de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (× : données expérimentales, – : diagramme calculé par méthode Rietveld, – : résidus).

Pour s'approcher de la microstructure d'un combustible nucléaire de type oxyde mixte, une étape de densification par frittage des poudres doit être réalisée. L'étape de calcination décrite précédemment conduit à l'obtention de poudres d'oxydes dont la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote et la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) atteint 5 à 10  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Ces poudres ont été ensuite mises en forme par pressage uniaxial à température ambiante sous une pression de 500 MPa dans une matrice tricoque de 5 mm de diamètre. La densification des comprimés obtenus a été effectuée par traitement thermique dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub>. Après une montée en température de 200°C par heure, la densification est opérée au cours d'un palier isotherme de 8 h à 1550°C. Ce protocole résulte d'une étude par dilatométrie du processus de frittage des systèmes d'intérêt.

La Figure 7 présente les micrographies obtenues en microscopie électronique en mode environnemental (MEBE) et les distributions centrées sur la valeur moyenne de la fraction molaire en actinide (IV) obtenues par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (a),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (b),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c). La microstructure des frittés obtenus pour les quatre systèmes d'intérêt est différente malgré un protocole de densification identique. La porosité totale varie entre 14 % ( $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ) et 27 % ( $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ ) avec une faible proportion de porosité fermée (déterminée par mesures géométriques et pycnométrie He). La taille des grains est également variable d'un système à l'autre et de l'ordre de 1 à 5  $\mu m$ . La variabilité microstructurale observée est partiellement prise en compte dans la détermination de la vitesse de dissolution par l'évaluation de la surface développée par chaque pastille frittée au contact de la solution.



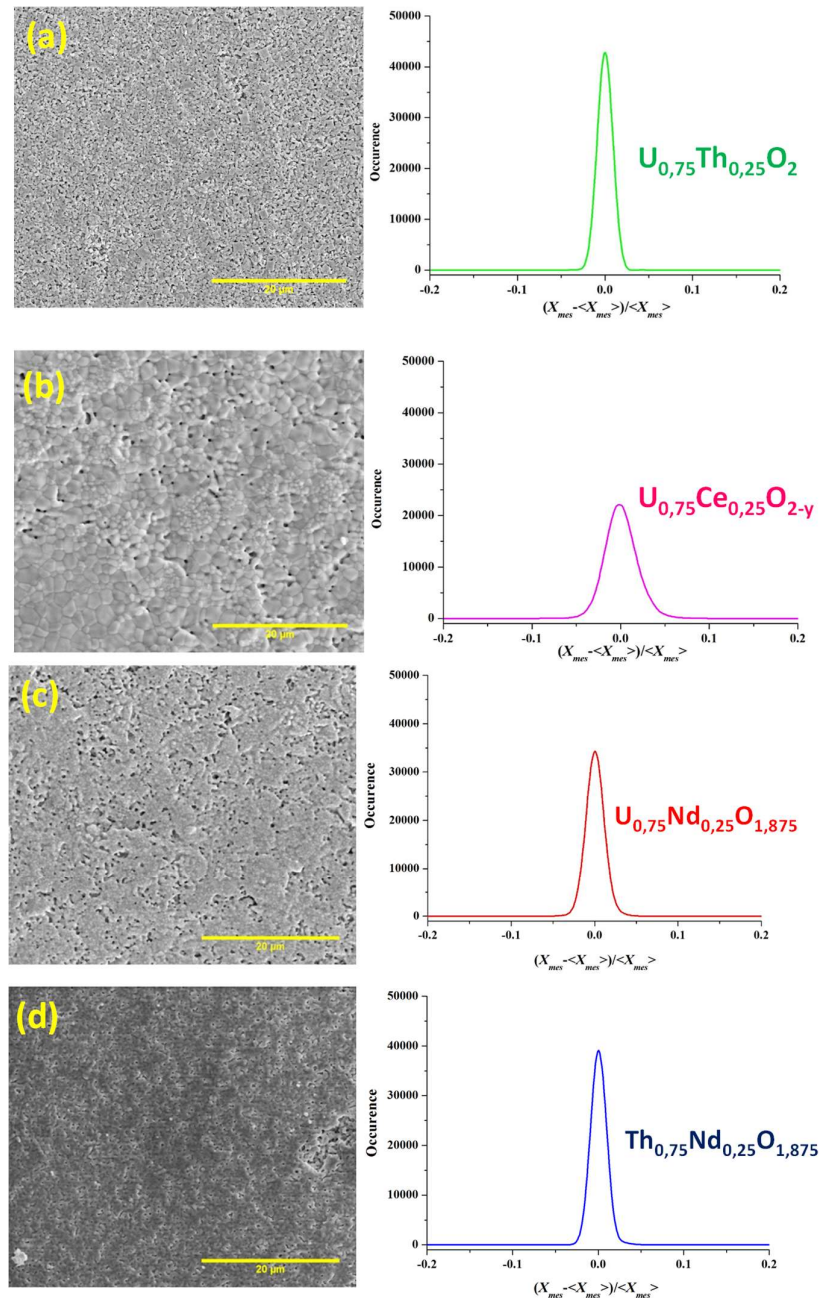


Figure 7. Micrographies MEBE en mode SE et distributions centrées sur la valeur moyenne de la fraction molaire en actinide (IV) obtenues par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (a),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  (b),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c).

Afin d'évaluer la répartition cationique au sein des échantillons, des cartographies X-EDS ont été réalisées. Les conditions opératoires ont permis d'obtenir une très bonne statistique de comptage ainsi qu'un grand nombre de mesures (750 000) sur une surface choisie comme étant représentative de l'ensemble de l'échantillon. Le traitement mathématique de ces données a permis de déterminer la fréquence d'apparition de chacune des compositions mesurées. Les courbes issues de ce traitement sont présentées sur la Figure 7. Ces courbes sont centrées sur les valeurs moyennes des mesures, permettant ainsi de mettre en évidence la dispersion des valeurs. La présence d'un seul pic confirme que l'étape de frittage a permis la formation d'une solution solide de composition homogène et proche

de la valeur visée. On remarque néanmoins une plus grande dispersion des valeurs dans le cas du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ .

La préparation d'échantillons par l'une ou l'autre des voies de synthèse illustrées dans les exemples précédents est une étape cruciale pour l'étude de la cinétique de dissolution de ces phases ou la détermination de leurs propriétés thermodynamiques. Dans cette optique, avoir la capacité de préparer des échantillons « à façon », en contrôlant leur structure, leur composition chimique, leur morphologie, voire leur microstructure est un atout considérable. En effet, **la compréhension des mécanismes de dissolution siégeant à l'interface solide/solution nécessite à la fois l'étude de l'influence des paramètres du milieu de dissolution, mais également une connaissance fine de la réactivité de cette interface, laquelle traduit la variabilité spatiale des propriétés du solide à l'échelle microscopique.** Pouvoir moduler les propriétés physico-chimiques du solide est donc un levier que nous pouvons activer pour comprendre les mécanismes de dissolution. En outre, cette approche nous distingue notablement de la communauté des géochimistes qui « subissent » les imperfections et la variabilité des échantillons naturels utilisés dans les études de l'altération des phases minérales.

#### IV. 2. 2. Etude de la cinétique de dissolution : une approche multi-échelle

La suite de cette partie méthodologique décrit l'approche développée pour l'étude de la cinétique de dissolution d'un matériau. Cette approche multi-échelle associe les mesures globales de vitesses de dissolution dans différentes conditions au suivi de l'évolution des propriétés de l'interface solide/solution (Figure 8).

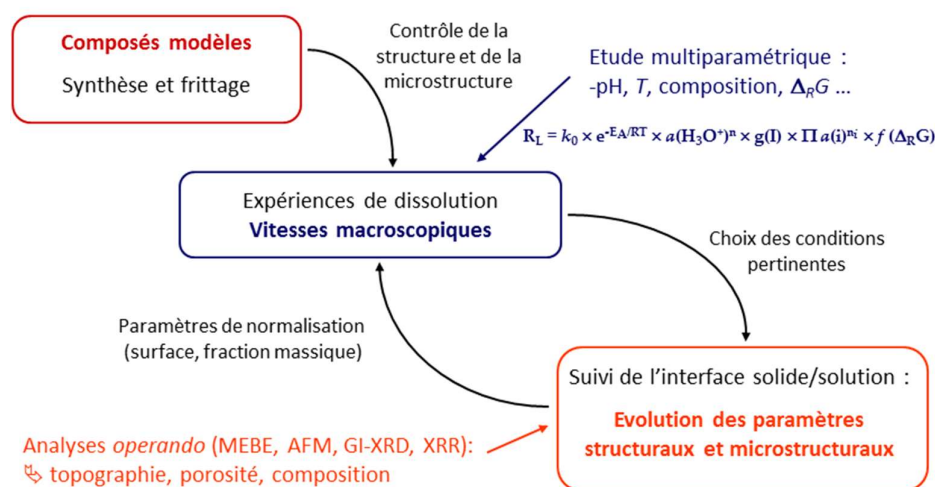


Figure 8. Présentation générale de la méthodologie développée au LIME pour l'étude de la cinétique de dissolution de matériaux d'intérêt pour le cycle du nucléaire.

Cette méthodologie a été employée au LIME depuis 2009 et a été enrichie de façon continue, notamment par le suivi *operando* de la dissolution d'échantillons frittés. Concernant la dissolution de matériaux oxydes modèles pour l'étude du recyclage de combustibles nucléaires usés, l'utilisation de cette méthodologie a donné lieu à plusieurs publications [56-63] et a été largement développée dans le cadre de la thèse de Florent Tocino (2012-2015) [13]. Cette méthodologie a également été employée



dans sa globalité dans le cadre de la thèse de Clémence Gausse (2013-2016) [64] pour étudier, cette fois-ci, la durabilité chimique de monazite  $\text{LnPO}_4$ , en tant que matrice de conditionnement spécifique des actinides mineurs. En collaboration avec l'équipe du Pr. D. Bosbach au FZ Jülich, cette méthodologie a également été employée pour réaliser le suivi de dissolution d'échantillons de type pyrochlore ( $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) [65], matrice également envisagée pour le conditionnement des actinides. Dans cette partie nous tenterons donc de résumer les notions de bases utilisées et de présenter les outils employés aux différentes échelles d'observations de la dissolution en sélectionnant quelques exemples.

*(a) Expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution normalisée*

Les bases théoriques largement utilisées pour l'étude de la cinétique de dissolution d'un matériau viennent du monde des géosciences, en particulier des travaux de Aagaard et Helgeson [66] ou de Helgeson *et al.* [67] portant sur l'hydrolyse des silicates. Pour parvenir à établir une expression de la vitesse de dissolution, ces auteurs ont décomposé le mécanisme de dissolution en une somme d'étapes élémentaires dont l'une d'entre elles est cinétiquement limitante. En suivant la théorie de l'état de transition, chaque étape correspond à la formation d'un complexe activé en équilibre avec les réactifs et dont la décomposition en produits de réaction est irréversible. La formation de ces complexes est favorisée énergétiquement sur certains sites à la surface du solide.

Parallèlement, Lasaga [68, 69] a établi une expression de la vitesse de dissolution d'un minéral en suivant une approche tout à fait différente, basée sur l'analyse des données expérimentales disponibles pour certains minéraux (essentiellement des silicates) et a mis en évidence la dépendance de la vitesse de dissolution observée vis-à-vis de certains paramètres clefs tels que le pH, la température ou l'écart à l'équilibre thermodynamique. Dans cette approche, la vitesse de dissolution d'un minéral est définie par rapport à l'évolution de la concentration en solution des éléments constitutifs de ce minéral suivant :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{S}{V} \nu_i k \quad (1)$$

Où  $C_i$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) est la concentration élémentaire en solution,  $t$  (s) est la durée de dissolution,  $S$  ( $\text{m}^2$ ) est la surface réactive du minéral,  $V$  ( $\text{m}^3$ ) le volume de solution,  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique de l'élément  $i$  dans le minéral et  $k$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.

Sur la base de nombreux résultats expérimentaux, Lasaga a constaté que la constante de vitesse de dissolution dépend de l'activité des protons en solution suivant :

$$k \propto (H^+)^{n_{H^+}} \quad (2)$$

L'ordre partiel de la réaction globale par rapport au proton,  $n_{H^+}$  prend généralement une valeur fractionnaire comprise entre 0,5 et 1 [70]. La valeur de l'ordre partiel n'est pas liée aux nombres de protons impliqués dans le mécanisme de dissolution, mais reproduit dans certains cas la pente de l'isotherme d'adsorption des protons à la surface du minéral dans le domaine des pH acides [71]. La valeur fractionnaire de l'ordre partiel reflète généralement l'existence de plusieurs types de sites réactifs à la surface du minéral. De façon similaire, un ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde peut être déterminé en déterminant l'évolution de la vitesse de dissolution en milieu basique. Pour de nombreuses phases minérales, notamment les silicates, la dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis du pH suit une tendance similaire à la variation de la solubilité, atteignant un minimum proche du point de charge nulle.

La température affecte également significativement la constante de vitesse en suivant fréquemment une loi d'Arrhénius [70] :

$$k \propto \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3)$$

Où  $E_A$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale,  $T$  (K) est la température et  $R = 8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

La détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution fait l'objet de nombreuses études portant sur la dissolution de phases minérales. Dans de nombreux cas, cette valeur est comprise entre 40 et 80 kJ.mol<sup>-1</sup>, soit nettement supérieure à l'énergie d'activation apparente pour des phénomènes de transport en solution (de l'ordre de 20 kJ.mol<sup>-1</sup>), et nettement inférieure à l'énergie nécessaire à la rupture directe de liaisons chimiques dans des cristaux (entre 160 et 400 kJ.mol<sup>-1</sup>) [72]. Cette valeur intermédiaire pour l'énergie d'activation apparente de la réaction globale traduit le fait que le mécanisme de dissolution fait intervenir une étape d'adsorption des réactifs à la surface du solide au niveau de sites favorables. Ces valeurs sont donc considérées comme caractéristiques de mécanismes de dissolution contrôlés par des réactions de surface.

Les données expérimentales utilisées par Lasaga pour établir une expression de la vitesse de dissolution ont généralement été déterminées loin de l'équilibre thermodynamique. De façon à pouvoir utiliser cette loi dans des conditions proches de l'équilibre et l'appliquer à des problématiques environnementales d'altération des minéraux, Lasaga [70] a calculé la différence entre le taux de dissolution et de précipitation de la phase minérale en fonction de l'énergie libre de réaction,  $\Delta_R G$ . En considérant que l'activité des protons et la température sont les seuls facteurs d'influence sur la constante de vitesse, il obtient l'expression suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{S}{V} v_i k' \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} \left(1 - \exp\frac{m \Delta_R G}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{et : } \Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_S^\circ} \quad (5)$$

Où,  $Q$  est le quotient d'activités de la réaction de dissolution,  $K_S^\circ$  est la constante de solubilité standard de la phase minérale et  $m$  est un nombre réel ( $m = 1$  correspondant à un mécanisme de dissolution contrôlé par la désorption d'un seul type de complexe activé) [73].

$\Delta_R G$  mesure donc l'écart à l'équilibre. La forme de l'expression (4) garantit que la vitesse de dissolution s'annule à l'équilibre thermodynamique (lorsque  $\Delta_R G = 0$ ), et que celle-ci est indépendante de  $\Delta_R G$  « suffisamment » loin de l'équilibre. Nous reviendrons ultérieurement sur cette notion de distance suffisante. La forme de cette expression garantit également une continuité pour la vitesse de dissolution entre les domaines loin de l'équilibre et proche de l'équilibre. L'expression obtenue par Lasaga, et en particulier la fonction  $f(\Delta_R G)$ , est similaire dans sa forme à celle proposée par Aagaard et Helgeson [66] sur la base de la théorie de l'état de transition et faisant intervenir les variables d'avancement et d'affinité chimique de la réaction globale.

L'équation (4) a été généralisée par Lasaga [69] pour prendre en compte l'effet catalytique ou inhibiteur d'autres espèces,  $j$ , au sein du milieu de dissolution :

$$Rate = S k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} g(I) \prod_j (j)^{n_j} f(\Delta_R G) \quad (6)$$

Dans cette expression généralisée de la vitesse de dissolution du minéral ( $Rate$  en mol.s<sup>-1</sup>),  $k_0$  (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse ;  $g(I)$  traduit l'influence potentielle de la force ionique du milieu sur la vitesse de dissolution qui ne serait pas déjà prise en compte dans le terme produit des activités

des espèces,  $\prod_j(j)^{n_j}$ . Il est important de noter que cette expression, sous forme d'un produit de fonction d'un seul facteur, traduit le fait que chaque facteur influence indépendamment la vitesse de dissolution. Ce point doit être vérifié expérimentalement dans chaque étude de la cinétique de dissolution. En particulier, il n'est pas toujours aisé de distinguer l'influence d'espèces présentes en solution du terme  $f(\Delta_R G)$ . C'est pourquoi Lasaga [69] a recommandé de s'intéresser en premier lieu à la dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de l'écart à l'équilibre (le moteur de la dissolution), puis une fois la notion de « distance suffisante » évaluée, de déterminer l'influence des autres termes introduit dans l'expression multiparamétrique de la vitesse.

La simplicité de cette expression, et le fait qu'elle puisse décrire des situations variées en termes d'écart à l'équilibre tout en garantissant une continuité dans le calcul de la vitesse avec les lois de la thermodynamique l'a rendue extrêmement populaire dans le domaine des géosciences. En particulier, cette loi a été implémentée dans la plupart des codes de calculs géochimiques couramment utilisés pour décrire la lixiviation de phases minérales ou de matrices de conditionnement des déchets nucléaires [74]. Le caractère universel de cette expression, et le fait qu'elle mette en évidence d'emblée les principaux facteurs d'influence, permet en outre de structurer une étude de la cinétique de dissolution quel que soit le matériau envisagé. Il faut cependant garder à l'esprit qu'un certain nombre de ces facteurs restent masqués dans cette expression, en particulier derrière les paramètres tels que  $k_0$ , la constante de vitesse,  $S$ , la surface réactive, et  $f(\Delta_R G)$ .

La forme de la fonction  $f(\Delta_R G)$  a été étudiée pour certaines phases minérales, essentiellement des silicates, comme l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) [75-78], la kyanite ( $\text{Al}_{1,96}\text{Si}_{1,02}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_5$ ) [79], la labradorite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) [80], les feldspaths potassiques ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) [81-83], l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) [84], les smectites [85], la kaolinite [86-88], la diopside ( $\text{Ca}_{1,01}\text{Mg}_{0,96}\text{Fe}_{0,05}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6$ ) [89] et des hydroxydes comme la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) [90]. La liste ci-dessus n'est bien sûr pas exhaustive, mais ce type d'étude est relativement rare et concerne un nombre très limité de phases minérales. Quelle que soit la phase contrôlant l'équilibre thermodynamique (qui peut être différente de la phase dissoute), les auteurs ont observé systématiquement une variation sigmoïdale de la vitesse avec l'énergie libre de la réaction globale et distingue trois régions : près de l'équilibre, la vitesse est faible et diminue linéairement lorsque  $\Delta_R G$  augmente, loin de l'équilibre la vitesse devient indépendante de  $\Delta_R G$ , et entre ces deux régions, dans une zone de transition dont les limites dépendent de la phase d'intérêt, la vitesse varie fortement avec  $\Delta_R G$ . Cette forme en « S » n'est clairement pas reproduite par l'expression de  $f(\Delta_R G)$  introduite dans l'équation (4) et analogue à celle issue de la théorie de l'état de transition.

Différents modèles ont alors été proposés pour décrire les résultats obtenus expérimentalement et dont le sens physique a été largement débattu. En particulier, certains auteurs [75, 78] ont proposé l'existence de deux mécanismes de dissolution distincts aux lois cinétiques propres, le basculement d'un mécanisme prédominant à l'autre ayant lieu à une certaine valeur « critique » de  $\Delta_R G$ , valeur pouvant se situer relativement loin de l'équilibre thermodynamique (typiquement inférieure à  $-30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). L'observation de grains en cours de dissolution dans chacun de ces deux régimes a montré que l'augmentation très forte de la vitesse dans la zone de transition est liée à l'apparition et au développement de puits de corrosion à la surface des grains, tandis que près de l'équilibre, la dissolution apparaît localisée plutôt en bordure des grains et au niveau de terrasses préexistantes. Lüttge [91], en s'appuyant sur l'étude théorique de la croissance cristalline par Burton, Cabrera et Franck [92], a expliqué qu'il existait une barrière énergétique à l'ouverture de puits de corrosion aux niveaux de défauts cristallins de type dislocations vis. Le système ne peut acquérir une énergie d'activation suffisante qu'à une certaine distance de l'équilibre thermodynamique, laquelle dépend de la phase minérale, du type de dislocations et de la longueur du vecteur de Burger. En deçà de cette valeur critique de l'énergie libre, la dissolution s'opère lentement par retrait normal et

homogène des plans cristallins ou au niveau de défauts ponctuels et en bordure des plans. Lasaga et Lüttge [93] ont proposé un modèle de dissolution, appelé « stepwave » qui permet de rendre compte de ce phénomène. Un autre point important souligné par Lüttge [91], est que les valeurs mesurées dans la zone de transition correspondent à un état transitoire du système, et dépendent du protocole expérimental mis en place, notamment du sens dans lequel l'énergie libre de réaction a varié aux cours des essais, ainsi que de la microstructure initiale du matériau (poudres ou monocristaux). Il n'y aurait donc pas de continuité de la vitesse entre les deux mécanismes évoqués.

Cette discussion permet d'introduire le fait que la vitesse de dissolution ne dépend pas uniquement des conditions imposées par le milieu de dissolution, notamment la température, le pH et l'activités des espèces présentes en solution mais aussi de paramètres liés au solide lui-même et à la façon dont il a été préparé. Ces paramètres liés à la structure cristalline du matériau et à sa microstructure ont une influence cruciale sur la réactivité de l'interface solide/solution où s'opère la dissolution. Appréhender l'influence de ces paramètres sur la cinétique de dissolution n'est pas aisé en particulier dans le cas de grains polycristallins dont la taille, l'état de cristallisation, voire la morphologie dépendent de la voie de synthèse, lesquels peuvent avoir été mis en forme par frittage, ou pouvant présenter des compositions chimiques variables.

La première idée pour résoudre partiellement ce problème consiste à comparer les vitesses mesurées pour un matériau donné par unité de surface de contact entre le fluide et le solide. Pour ce faire il convient donc dans un premier temps de déterminer le paramètre  $S$  dans l'expression (6) correspondant à la surface réactive au contact de la solution. Cette dénomination montre que la totalité de la surface solide n'est pas censée contribuer à la dissolution. Néanmoins, compte tenu de la diversité et de la complexité des phases minérales naturelles étudiées, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que la surface « BET », mesurée par adsorption d'un gaz inerte (généralement  $N_2$ , Ar ou Kr) est adéquate en première approche, pour normaliser les vitesses de dissolution mesurées en laboratoire sur des poudres [94-96]. Cependant, lorsque l'échantillon présente une faible surface spécifique, d'autres techniques d'estimation doivent être envisagées. Pour des roches ou des milieux poreux notamment, d'autres techniques ont pu être utilisées comme la microtomographie X [97], ou bien la surface a pu être ajustée sur des mesure de concentrations en solution au cours du temps [98]. Dans le cas d'échantillons monocristallins, l'utilisation de techniques comme le MEBE, la microscopie à force atomique (AFM) [99-101] ou l'interférométrie optique (VSI) [82, 102-107] associée à des simulations de type Monte-Carlo a permis des avancées significatives en permettant de décrire précisément l'évolution topographique de l'interface solide/solution en cours de dissolution. Dans ce cas précis, la problématique de la normalisation par la surface réactive disparaît. En effet, puisque la vitesse de dissolution est mesurée directement à l'échelle locale, l'étape d'homogénéisation rendue nécessaire par la mesure de vitesse à l'échelle globale n'apparaît plus nécessaire.

Dans l'approche développée par Fischer *et al.* [103, 104], la notion de normalisation par la surface est totalement remise en question. Partant du constat que les valeurs de vitesse de dissolution normalisées déterminées en laboratoire peuvent varier de deux ordres de grandeurs pour une même phase minérale dans des conditions similaires, Fisher *et al.* ont proposé de considérer plutôt la vitesse de dissolution comme une variable probabiliste. La notion classique de constante de vitesse,  $k_0$ , unique pour une phase minérale donnée, ne peut rendre compte de la variabilité intrinsèque de la vitesse de dissolution, elle-même liée à la variabilité spatiale de la réactivité de surface (ou de la distribution d'énergie de surface). De l'avis même de Fischer *et al.* [104], si des progrès conséquents ont été réalisés dans l'évaluation de la variabilité spatiale de la vitesse de dissolution de monocristaux en associant mesures par VSI et simulations Monte-Carlo bidimensionnelles de surfaces cristallines de dimensions infinies, la problématique de la dissolution de grains polycristallins mérite d'être traitée. En particulier,

l'impact de la taille des cristaux, de leur morphologie, de leur orientation, de leur assemblage et de leur jonction au sein d'une roche, ou d'une céramique sont autant de paramètres dont l'effet sur la réactivité de surface, et donc sur la cinétique de la dissolution est encore méconnu.

La méthodologie développée au LIME vise essentiellement à hiérarchiser les différents facteurs pouvant influencer la vitesse de dissolution de matériaux céramiques de type oxydes d'actinides et/ou de lanthanides, en vue d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dissolution. Bien évidemment, même s'il s'agit de matériaux modèles extrêmement simplifiés par rapport aux combustibles usés réels, ils sont préparés par frittage de grains d'oxydes polycristallins dont la composition chimique, la taille, l'état de cristallisation, voire la morphologie peut varier. Le procédé de densification lui-même crée une microstructure particulière et fixe notamment une densité de joints de grains, une distribution de la porosité, de l'orientation cristalline et des contraintes mécaniques résiduelles. La discussion précédente permet finalement de comprendre que l'expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution doit absolument prendre en compte l'effet de paramètres liés au solide, lesquels ont été très peu étudiés en dehors des études pionnières réalisées au LIME [58-60, 108]. Ce type d'étude n'étant possible qu'au sein d'une équipe associant des compétences en synthèse et caractérisation des solides, cinétique et thermodynamique de dissolution et capable d'associer des mesures de vitesse de dissolution à l'échelle globale avec des méthodes originales de suivi des propriétés de l'interface à l'échelle locale.

*(b) Détermination des vitesses de dissolution : approche macroscopique*

Dans l'approche développée, la mesure des vitesses de dissolution à l'échelle globale, ou macroscopique, constitue l'étape initiale dans la compréhension des mécanismes de dissolution (Figure 8). Différents protocoles peuvent être mis en œuvre pour évaluer la vitesse de dissolution des matériaux d'intérêt. En conditions statiques, une masse  $m_0$  de solide est placée au contact d'un volume  $V$  (L) de solution dans un réacteur de dissolution en téflon (Figure 9). Des prélèvements à différents intervalles de temps de la solution de dissolution sont réalisés afin d'analyser les concentrations élémentaires  $C_i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) dans la solution. L'analyse est réalisée en utilisant l'ICP-AES qui permet la détection de concentrations faibles (typiquement la limite de détection pour la plupart des éléments d'intérêt est inférieure à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans une matrice d'acide nitrique à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le dimensionnement de ce type d'expériences consiste à minimiser le renouvellement du volume de solution à chaque prélèvement tout en garantissant la précision de l'analyse élémentaire par ICP-AES. Typiquement, moins de 1 % du volume total de solution doit être renouvelé à chaque prélèvement. La variable d'ajustement est donc le volume total de solution contenue dans le réacteur qui varie généralement entre 10 et 300 mL. La masse de solide est alors adaptée de façon à garantir une durée suffisante au régime cinétique et éventuellement l'atteinte d'un équilibre thermodynamique. À partir des concentrations élémentaires mesurées en solution, la perte de masse normalisée peut être calculée selon :

$$N_L(i, t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S} \quad (7)$$

Où,  $m_i(t) = C_i(t) \times M_i \times V$  correspond à la masse (g) de l'élément  $i$  en solution au temps  $t$ ,  $M_i$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) est le masse molaire de l'élément  $i$  et  $f_i$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) est la fraction massique de  $i$  dans la phase solide dissoute. La surface  $S$  du solide au contact de la solution est calculée en utilisant la surface spécifique du solide,  $S_{SA}$  ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et la masse restante de solide dans le réacteur au temps  $t-1$ .

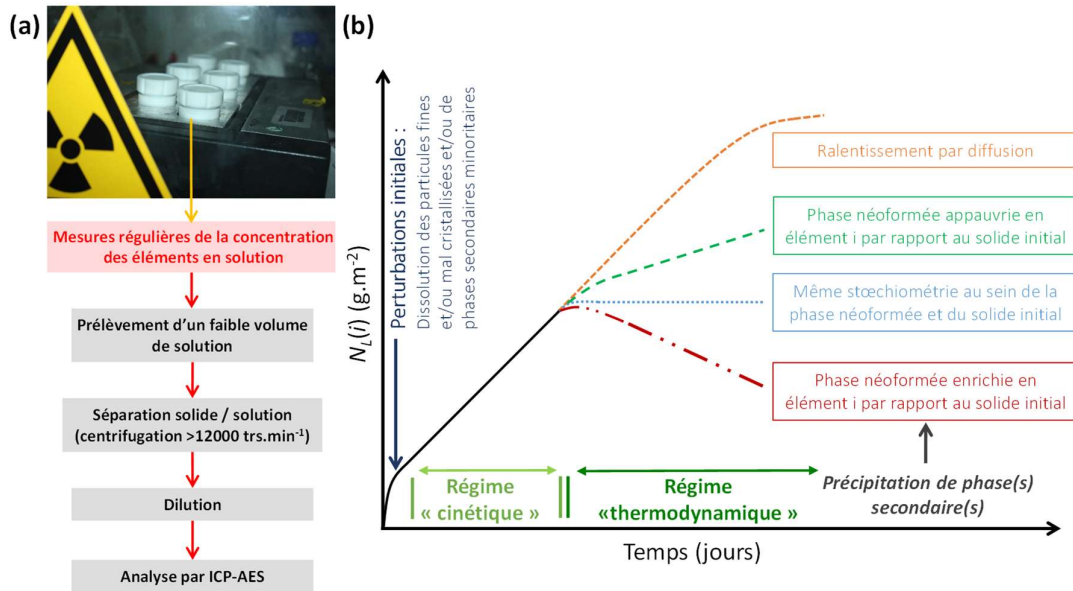


Figure 9. (a) Protocole de détermination de l'évolution de la perte de masse normalisée en conditions statiques. (b) Représentation schématique de l'évolution de la perte de masse normalisée d'un élément  $i$  au cours de la dissolution d'un solide peu soluble (d'après Dacheux [109]).

La Figure 9b représente l'allure caractéristique d'une courbe de dissolution d'un matériau. En régime purement cinétique, la vitesse de dissolution du solide est constante au cours du temps. Toutefois plusieurs paramètres peuvent modifier ce comportement. En effet, si le solide contient des phases secondaires ou une fraction présentant une réactivité en moyenne plus élevée, un « pulse » initial dans le relâchement des éléments est observé qui peut être évité en procédant à un lavage préalable du solide. Un régime permanent est ensuite atteint au cours duquel une augmentation linéaire de la perte de masse normalisée est observée. Dans ce domaine éloigné des conditions de saturation de la solution par rapport aux phases néoformées,  $f(\Delta_R G) \rightarrow 1$  dans l'expression multiparamétrique de la dissolution. La vitesse de dissolution  $R_{L,0}$  (g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) mesurée dans ce domaine correspondant au régime purement cinétique est calculée selon :

$$R_{L,0}(i) = \frac{dN_L(i)}{dt} \quad (8)$$

Lorsque la dissolution est congruente, les valeurs de  $R_L(i)$  calculées à partir de l'évolution de la concentration de chaque élément  $i$  constitutif du solide sont proches et égales à la vitesse de dissolution du solide lui-même.

Au cours de ce régime, en conditions statiques (donc d'accumulation), la concentration des espèces dissoutes augmente pouvant entraîner la précipitation de phases néoformées. Des phénomènes thermodynamiques viennent donc s'ajouter aux phénomènes cinétiques et perturber l'avancement de la réaction. Plusieurs évolutions de la perte de masse normalisée peuvent alors être observées comme représenté schématiquement sur la Figure 9b. Toutes les évolutions décrites sur la Figure 9b en régime «thermodynamique » se traduisent à l'échelle macroscopique par un ralentissement apparent de la vitesse de dissolution normalisée qui prend différentes formes en fonction de la stœchiométrie des phases néoformées. En réalité, à l'échelle microscopique, la dissolution se poursuit à l'interface solide/solution dans tous les cas jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre thermodynamique pour lequel les flux de dissolution et de précipitation de la phase contrôlant l'équilibre sont égaux. S'il s'agit de la phase initiale, le ralentissement mesuré à l'échelle

macroscopique traduit bel et bien la diminution de la vitesse de dissolution. Mais il est bien évident qu'en fonction des conditions imposées par le milieu, la phase (ou le mélange de phases) qui contrôle l'équilibre n'est pas nécessairement la phase introduite initialement dans le système. Si la précipitation intervient « à côté » du solide initialement présent, on peut imaginer des situations où celui-ci va continuer à se dissoudre à une vitesse qu'il n'est possible de déterminer macroscopiquement que s'il existe un « traceur » de la dissolution (c'est-à-dire un élément ne participant pas à la précipitation de la (des) phase(s) néoformée(s)), et qui sera nécessairement plus faible que  $R_{L,0}$ . En revanche, si la phase néoformée précipite à la surface du solide initial, différentes situations peuvent être envisagées :

- La phase néoformée recouvre la surface et isole complètement le solide initial du milieu de dissolution, la dissolution du solide initial est totalement stoppée, un état d'équilibre métastable est atteint dans lequel coexiste une phase thermodynamiquement stable (la phase néoformée) et une phase instable, mais protégée. Seule une perturbation extérieure entraînant le décrochement de la phase néoformée peut entraîner une reprise de la dissolution.
- La phase néoformée recouvre partiellement la surface, ou forme une couche poreuse au sein de laquelle des échanges sont possibles entre la solution et la surface du solide initial. La couche de surface se forme à l'interface avec le solide initial, et se dissout à l'interface avec la solution tant que celle-ci reste sous-saturée. Un régime permanent peut s'installer qui conduit à la stabilisation de l'épaisseur de la couche néoformée. La dissolution de la phase initiale est alors contrôlée par les mécanismes de transport des espèces présentes en solution au sein de la couche de surface d'épaisseur constante. On peut également imaginer en système clos, que la dissolution de la couche de surface s'arrête à l'interface avec la solution par atteinte d'un équilibre thermodynamique, mais que la dissolution de la phase initiale se poursuit, à une vitesse contrôlée par l'étape de transport des espèces présentes en solution au sein de la couche de surface de plus en plus épaisse. La phase thermodynamiquement stable (la phase néoformée) et la phase métastable (la phase initiale) peuvent donc coexister sur des périodes qui excèdent largement la durée classique des expériences de laboratoire. Macroscopiquement, s'il existe un élément traceur de la dissolution, la vitesse de dissolution de la phase initiale paraît diminuer continuellement en fonction du temps (Figure 9b, courbe correspondant au ralentissement par diffusion). Ce mécanisme correspond à la dissolution - réprécipitation interfaciale telle que définie par Hellman *et al.* [110, 111].

Cette discussion permet de comprendre que le seul suivi de l'évolution à l'échelle macroscopique de la vitesse de dissolution ne permet généralement pas d'identifier clairement les mécanismes mis en jeu notamment lorsque des phénomènes de saturation de la solution apparaissent. Afin d'éviter l'apparition de ces phénomènes de saturation qui complexifient notablement l'interprétation des courbes de dissolution macroscopiques, de maintenir le solide dans un régime cinétique pur et ainsi de déterminer sans ambiguïté  $R_{L,0}$  en fonction de différents paramètres du milieu, une solution consiste à réaliser les expériences en système ouvert, ou en conditions dynamiques. Le protocole mis en œuvre consiste dans ce cas à placer une masse  $m_0$  de solide dans un réacteur ouvert parfaitement mélangé de volume  $V$  renouvelé par l'injection continue de solution de dissolution à un débit  $Q$  ( $L \cdot j^{-1}$ ) imposé par une pompe. En sortie de réacteur la solution est collectée à intervalles de temps réguliers par l'intermédiaire d'un collecteur de fractions et les concentrations élémentaires analysées dans ces échantillons par ICP-AES. La Figure 10 permet de visualiser le dispositif expérimental utilisé ainsi que l'allure typique de l'évolution des concentrations élémentaires mesurées en sortie de réacteur lors de la dissolution d'un échantillon pulvérulent de monazite  $NdPO_4$ . Après un pulse initial lié, comme en conditions statiques, à la présence d'impuretés ou de particules dont la réactivité est plus élevée, les concentrations élémentaires se stabilisent dans l'effluent en sortie de

réacteur. A partir d'un bilan de matière, on peut déterminer la vitesse de dissolution normalisée en fonction de la concentration en élément  $i$  en sortie de réacteur au régime permanent :

$$R_L(i) = \frac{Q \times M_i}{S \times f_i} (C_i - C_i^{in}) \quad (9)$$

Où  $C_i^{in}$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) est la concentration de l'élément  $i$  dans la solution de dissolution injectée dans le réacteur, égale à zéro pour une étude de la dissolution en régime cinétique pur,  $C_i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) est la concentration mesurée en sortie de réacteur au régime permanent. Cette concentration est déterminée en moyennant l'ensemble des mesures de concentrations qui ne sont pas significativement différentes compte tenu de l'incertitude de mesure par ICP-AES.

Le dimensionnement de ce type d'expérience consiste à minimiser le temps de séjour de la solution du sein du réacteur de façon à éviter l'apparition de phénomène de saturation dans la solution par dilution tout en garantissant la précision de l'analyse des éléments constitutifs du matériau par ICP-AES. Pour se faire, le débit de la solution entrante est la variable d'ajustement. La masse de solide introduite dans le réacteur est alors adaptée de façon à garantir une durée suffisante au régime permanent, avant dissolution complète.

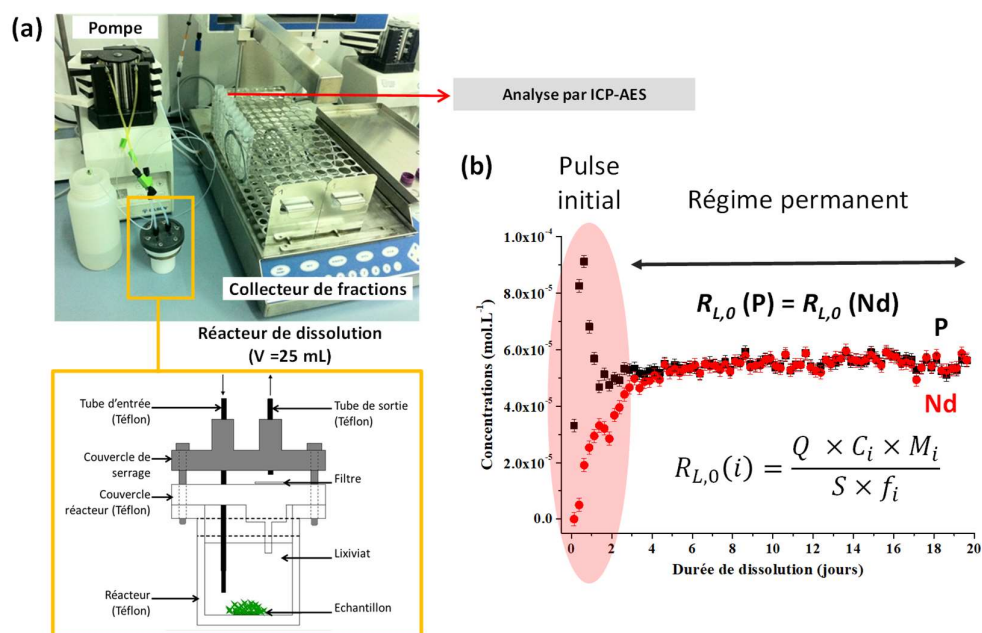


Figure 10. (a) Photo du dispositif expérimental utilisé dans les expériences de dissolution en conditions dynamiques et schéma en coupe du réacteur ouvert. (b) Évolution des concentrations élémentaires mesurées en sortie de réacteur lors de la dissolution en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  à température ambiante de la monazite  $\text{NdPO}_4$  (extrait de [112]).

(c) Suivi de l'évolution des propriétés de l'interface solide/solution : les différentes techniques utilisées et leur complémentarité

L'expérience acquise au sein du LIME et l'analyse de la bibliographie montrent que la compréhension des mécanismes de dissolution nécessite généralement une approche multi-échelles associant des mesures de vitesses de dissolution à l'échelle globale avec des méthodes originales de suivi des propriétés de l'interface à l'échelle locale. Dans cette partie, nous allons illustrer sur la base d'un cas concret quelques-uns des développements méthodologiques réalisés au LIME reposant sur l'utilisation couplée de techniques d'analyses des surfaces disponibles à l'ICSM (Figure 8, suivi



*operando* de l'évolution des propriétés de l'interface solide/solution). Nous avons au préalable évoqué l'utilisation par quelques équipes de techniques comme le VSI et l'AFM essentiellement pour le suivi de l'évolution topographique de surfaces monocristallines de minéraux. Même si le VSI a été récemment employé pour l'étude de la cinétique de dissolution d'échantillons frittés de  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore [113] et l'AFM associé à l'EBSA pour des échantillons frittés de  $\text{CeO}_2$  [114, 115], l'emploi de ces techniques dans le cas de matériaux polycristallins d'intérêt pour le cycle du combustible reste confidentiel et très souvent dissocié de mesures à l'échelle macroscopique des vitesses de dissolution. L'objectif des mesures locales réalisées par ces auteurs est plutôt d'identifier des zones de forte réactivité à la surface des matériaux et d'y associer des mesures de vitesses locales, en s'affranchissant des difficultés liées à la normalisation par la surface réactive de l'échantillon dans sa globalité, laquelle est difficilement accessible comme nous l'avons déjà évoqué. Notre approche est différente. La mesure de vitesses à l'échelle macroscopique nous paraît être une étape incontournable, d'une part parce qu'elle apporte l'information opérationnelle nécessaire à la conception des procédés de dissolution, et d'autre part parce qu'elle permet de s'affranchir de la problématique de la représentativité de la zone investiguée à l'échelle microscopique. Dans notre approche, le suivi de l'évolution des propriétés de l'interface nous permet plutôt d'expliquer les phénomènes observés à l'échelle globale.

Les résultats présentés dans cette partie concernent le suivi de l'évolution des propriétés structurales et microstructurales d'échantillons frittés de  $\text{Ce}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{O}_{1,7}$  en cours de dissolution en milieu acide nitrique, et sont principalement extraits de deux articles publiés à l'issue de la thèse de Denis Horlait [60, 63], l'un d'eux étant fourni en annexe de ce mémoire. L'interprétation des résultats s'appuie en outre sur un article antérieur [61] consacré à l'étude multiparamétrique de la dissolution d'oxydes mixtes à base de Ce(IV) et de Ln(III) sous forme de poudre.

Un échantillon d'oxyde mixte de composition  $\text{Ce}_{0,4}\text{Nd}_{0,6}\text{O}_{1,7}$  a été préparé par calcination à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 16 heures d'un précurseur oxalate synthétisé suivant le protocole décrit par Horlait *et al.* [52]. L'échantillon pulvérulent d'oxyde a ensuite été broyé, puis pastillé dans une matrice de 3 cm de diamètre. Deux comprimés ont été préparés puis frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. Le taux de densification des deux pastilles est comparable, respectivement  $85 \pm 2$  et  $88 \pm 2$  %. La surface des échantillons a été polie au grade optique pour réaliser les expériences de réflectométrie des rayons X sous incidence rasante (XRR).

La surface des pastilles polies a été observée sans étape de métallisation par MEBE. Les images enregistrées ont été binarisées par « seuillage » en niveau de gris à l'aide du logiciel ImageJ 1.45m. À partir des images binarisées, la porosité des pastilles a été déterminée. La porosité est calculée comme le rapport de surface des pores (pixels noirs) sur la surface totale de l'image. La distribution de taille des pores visibles à la surface de la pastille a aussi été extraite de ce traitement d'images. Plusieurs images MEBE de  $400 \mu\text{m}^2$  ont été traitées de cette façon. La surface développée par les pores connectés à la surface a été assimilée dans cette étude à la surface spécifique de chaque pastille. Pour calculer cette surface, les pores visibles à la surface de la pastille ont été assimilés à un faisceau de cylindres parallèles dont le volume total correspond au volume accessible à la solution déduit des mesures par pycnométrie et dont les diamètres correspondent à la distribution extraite du traitement de chaque image MEBE. En extrapolant la valeur obtenue pour une image de  $400 \mu\text{m}^2$  à toute la pastille, la surface développée par les pores accessibles à la solution est pour les deux pastilles de l'ordre de  $0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . À titre de comparaison, la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote et la méthode BET sur la poudre avant pastillage atteint  $5,2 \pm 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . D'autre part, la fraction massique de Ce et de Nd contenue dans chaque pastille a été mesurée par MEB X-EDS. Les fractions massiques déterminées pour chaque pastille ne sont pas significativement différentes de la valeur visée.

Initialement, les propriétés structurales et microstructurales des deux pastilles préparées sont comparables.

Chacune des pastilles a été placée dans un milieu de dissolution différent,  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C dans un réacteur clos. En utilisant le protocole décrit précédemment, l'évolution de la perte de masse normalisée calculée à partir du Ce et du Nd a été déterminée dans chaque condition (Figure 11).

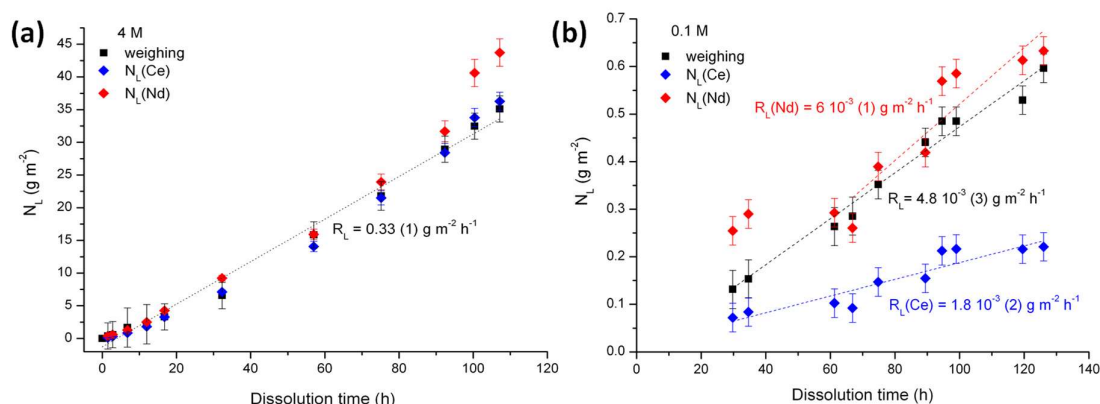


Figure 11. Évolution des pertes de masses normalisées,  $N_L(\text{Ce})$  et  $N_L(\text{Nd})$ , déterminées au cours de la dissolution de (a):  $\text{Ce}_{0.37}\text{Nd}_{0.63}\text{O}_{1.68}$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C et (b):  $\text{Ce}_{0.41}\text{Nd}_{0.59}\text{O}_{1.70}$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C.

Les résultats obtenus apparaissent en très bon accord avec ceux déterminées par Horlait *et al.* [61] sur les poudres de même composition ce qui montre que dans ce cas, la correction par la surface spécifique est suffisante pour prendre en compte la modification microstructurale. Les résultats obtenus sur pastilles indiquent également clairement une différence de comportement entre les deux conditions de dissolution. Comme attendu, la vitesse de dissolution normalisée est nettement plus élevée dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>. Ceci se traduit par des avancements de réaction très différents, respectivement de 34,5 % et de 1,1 % pour 107 heures et 126 heures de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> et 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. La dissolution est parfaitement congruente dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>. Dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>, un relâchement préférentiel de Nd est observé aux premiers instants de la dissolution, puis la vitesse de dissolution normalisée calculée à partir du Nd reste supérieure d'un facteur 3 environ à celle calculée à partir du Ce. Ce comportement spécifique du Nd semble suggérer que le relâchement en solution de l'élément trivalent incorporé au sein de la structure est favorisé. Cependant, si le mécanisme de dissolution est identique en milieu plus acide, une dissolution incongruente devrait être observée également dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>.

Parallèlement, le suivi *operando* par MEBE de l'évolution microstructurale d'une pastille frittée de  $\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{O}_{1.70}$  a été réalisé en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. Les images présentées Figure 12 montrent l'existence d'une dissolution préférentielle des joints de grains au début de la dissolution, suivie de l'attaque des grains eux-mêmes. Avec l'avancement de la dissolution, une rugosité se développe à la surface des grains altérés et des puits de corrosion de forme cubique apparaissent.

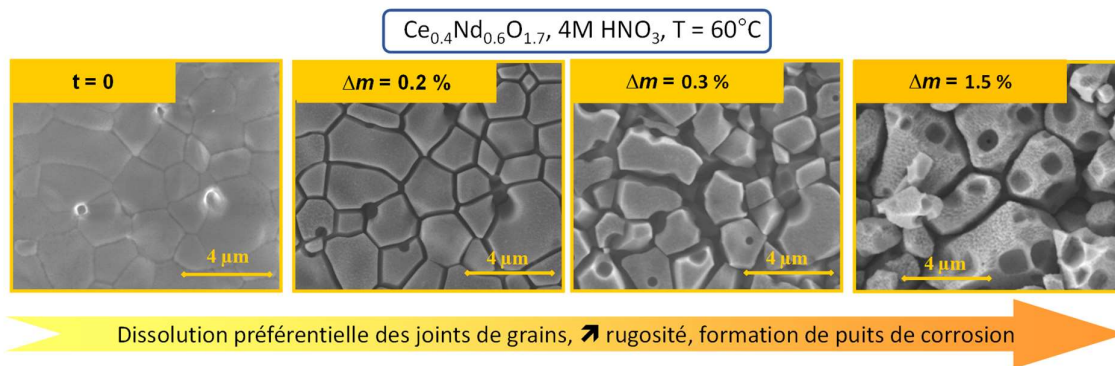


Figure 12. Suivi operando par MEBE de l'évolution microstructurale d'une pastille frittée de  $\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{O}_{1.70}$  en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C (les pertes de masse (%) de pastille sont indiquées).

Dans un article précédent [61], Horlait *et al.* ont montré le rôle prépondérant de la fraction molaire en élément trivalent incorporé au sein de la structure fluorite de  $\text{CeO}_2$  sur la vitesse de dissolution. L'incorporation d'élément lanthanide trivalent dans cette structure correspond à une substitution directe du cation  $\text{Ce}^{4+}$  par  $\text{Ln}^{3+}$  associée à la formation d'une demi-lacune en oxygène. Dans le cas des solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ , les lacunes en oxygène s'ordonnent au-delà de  $x = 0,4$  et forment une sur-structure cubique (groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ ) [52]. L'augmentation de la vitesse a été attribuée à une diminution de l'énergie de cohésion du cristal en raison de la présence de ces lacunes. Compte tenu du rôle prépondérant de la teneur en élément trivalent sur la vitesse de dissolution, il est légitime de se demander si la dissolution préférentielle des joints de grains pourrait être expliquée par un enrichissement local en néodyme. Cette dissolution préférentielle de zone riche en néodyme doit s'accompagner d'un régime initial transitoire pendant lequel la dissolution n'est pas congruente à l'échelle macroscopique.

Le suivi par diffraction des rayons X (DRX) sous incidence rasante de la pastille frittée de  $\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{O}_{1.70}$  en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C apporte des éléments de réponse à cette question. La Figure 13a présente l'évolution des diagrammes DRX sous un angle incident de 1° enregistrés au cours de la dissolution de la pastille dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>. Au cours du temps, un décalage des pics de diffraction est observé vers les grands angles traduisant un appauvrissement en néodyme dans l'épaisseur de matériau sondé. La Figure 13b représente l'évolution de la composition de cette épaisseur sondée calculée par affinement par la méthode Rietveld de ces diagrammes en fonction de la durée de dissolution, ainsi que l'évolution de l'épaisseur sondée compte tenu de l'augmentation forte de la porosité causée par la dissolution. À la fin de l'expérience, cette épaisseur atteint 900 nm (contre 200 nm au départ) et devient comparable à l'épaisseur sondée par X-EDS. Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont en très bon accord et l'appauvrissement en néodyme au sein de la zone sondée est confirmé ( $x = 0,53$  contre 0,63 initialement). L'évolution de la composition est particulièrement marquée dans les premiers instants de la dissolution (typiquement pour une perte de masse inférieure à 3 %). Ce résultat indique une dissolution préférentielle du néodyme par rapport au cerium, alors que macroscopiquement la dissolution est congruente (Figure 11a). L'explication proposée est que les zones enrichies en néodyme se dissolvent préférentiellement se traduisant par l'appauvrissement de la couche altérée détecté en DRX-IR. La dissolution progresse rapidement au cœur de la pastille en créant une porosité interconnectée, la dissolution de ces zones enrichies a lieu plus profondément dans le matériau et simultanément les grains appauvris en néodyme proches de la surface se dissolvent. En additionnant ces contributions, les flux élémentaires relâchés dans la solution respectent la composition moyenne de la pastille et la dissolution paraît congruente. Les résultats obtenus par DRX sous incidence rasante associés aux micrographies MEBE montrent que la dissolution

des joints de grains est concomitante à l'appauvrissement en néodyme de la couche altérée. Il est donc tout à fait envisageable que les joints de grains soient légèrement enrichis en élément trivalent, ce qui expliquerait leur dissolution préférentielle.

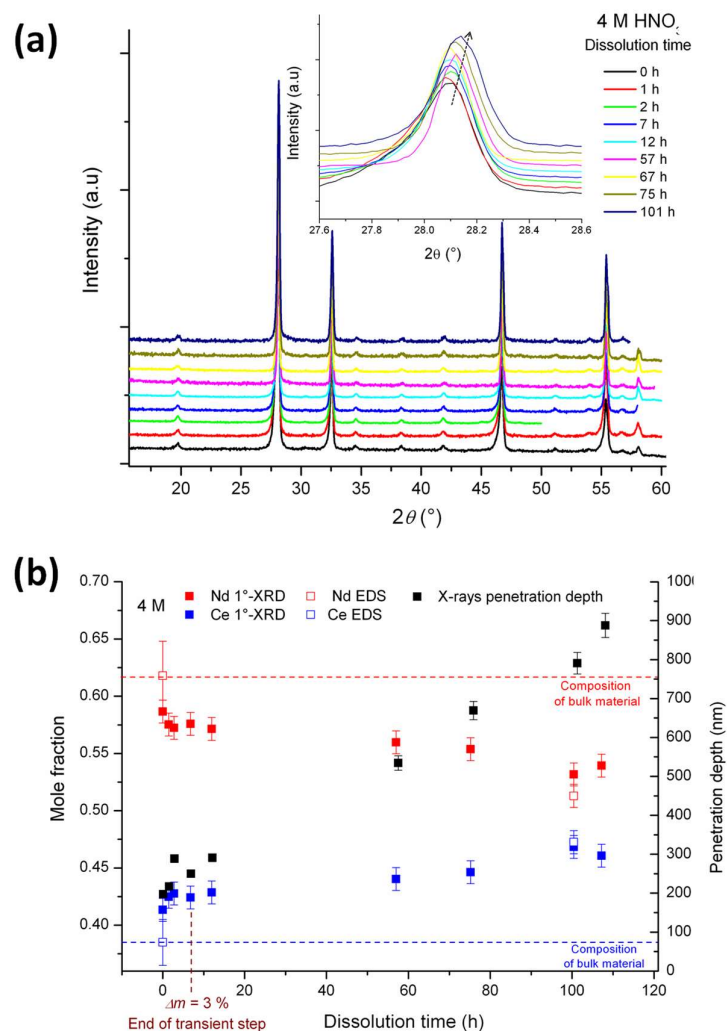


Figure 13. (a) Évolution des diagrammes de DRX sous incidence rasante ( $1^\circ$ ) en fonction de la durée de dissolution d'une pastille frittée de  $Ce_{0.4}Nd_{0.6}O_{1.70}$  dans  $HNO_3$  4 mol.L $^{-1}$  à  $60^\circ C$ . (b) Évolution de la fraction molaire en Nd et en Ce au sein de l'épaisseur sondée calculée par affinement Rietveld des diagrammes obtenus (symboles pleins) et comparaison avec les mesures réalisées par X-EDS avant et après dissolution (symboles vides).

En milieu moins agressif ( $HNO_3$  0,1 mol.L $^{-1}$  à  $60^\circ C$ ), la même approche a été adoptée. L'enregistrement des diagrammes DRX sous un angle incident variable (compris entre  $0,2^\circ$  et  $1^\circ$ ) enregistrés au cours de la dissolution permet de sonder des épaisseurs différentes de matériau. L'affinement de ces diagrammes par la méthode Rietveld permet de construire le profil de composition du matériau et de visualiser son évolution au cours de la dissolution (Figure 14c). Comme dans  $HNO_3$  4 mol.L $^{-1}$ , il apparaît rapidement une zone appauvrie en néodyme par rapport à la composition initiale à des profondeurs supérieures à 150 nm sous la surface de la pastille. À partir de 95 heures de dissolution, la composition de cette zone atteint celle déterminée en conditions plus agressives. En revanche, cette zone est surmontée d'une couche enrichie en néodyme par rapport à la composition initiale. Cette couche est détectable dès 35 heures de dissolution et semble s'épaissir jusqu'à la fin de l'expérience. Parallèlement, une large oscillation est détectée sur la courbe de réflectivité des rayons

X à partir de 65 heures de dissolution (Figure 14b). L'apparition de cette oscillation traduit l'existence d'une couche de surface dont la densité électronique diffère du substrat. L'ajustement d'un modèle de couche fine de 40 Å de densité électronique inférieure à celle du substrat sur un substrat poreux de composition  $Ce_{0.4}Nd_{0.6}O_{1.70}$  permet de reproduire les courbes XRR mesurées. L'existence de couche gélatineuse a également été observée à la surface de grains et d'une pastille de même composition à l'issue d'expériences de dissolution conduites dans ce même milieu (Figure 14a). En plus du mécanisme de dissolution préférentielle du néodyme précédemment décrit et observé pour un fort avancement de la dissolution en milieu plus agressif, la précipitation d'une phase riche en néodyme à la surface de la pastille altérée est donc démontrée en milieu moins acide. Même si la solution reste macroscopiquement sous-saturée à la fin de l'expérience de dissolution, la précipitation de surface d'une phase néoformée composée d'oxyde de néodyme hydraté ou d'un (oxo)hydroxyde n'est pas exclue compte tenu de la faible solubilité de ces phases (par exemple  $\log K_s^\circ(Nd(OH)_3) = -23,34 \pm 0,55$  [116]) en considérant que l'activité des ions dans un film de solution à la surface du matériau altéré peut être sensiblement différente de l'activité calculée en solution libre.

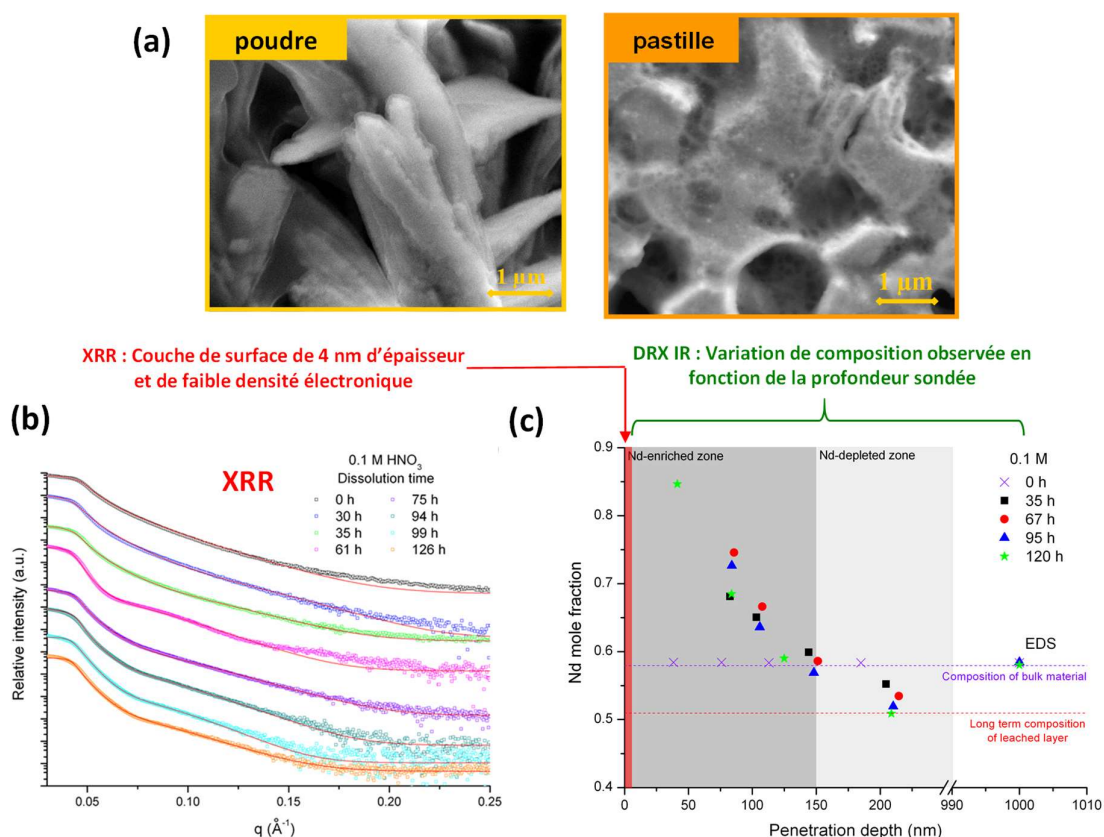


Figure 14. (a) Micrographies MEBE de grains et de la surface d'une pastille de  $Ce_{0.4}Nd_{0.6}O_{1.70}$  après dissolution dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  (extraites de [117]). (b) Évolution des courbes de réflectivité des rayons X enregistrées pour la pastille en cours de dissolution dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . (c) Variation de la composition moyenne de la pastille en fonction de la profondeur sondée par DRX-IR. La composition moyenne de la couche sondée a été déterminée par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX enregistrés pour différents angles incidents (entre  $0,2^\circ$  et  $1^\circ$ ).

Cet exemple permet d'illustrer l'intérêt d'associer le suivi de l'évolution des propriétés de l'interface aux mesures de vitesses de dissolution macroscopiques en vue de comprendre les phénomènes observés à l'échelle globale. Cet exemple montre également combien les phénomènes de cinétique d'altération et de précipitation de phases néoformées sont étroitement liés. En effet, la plupart de solides synthétisés à haute température ne sont pas stables d'un point de vue thermodynamique dans les conditions expérimentales des tests de lixiviation. C'est pourquoi il est difficile de s'intéresser à la cinétique de dissolution sans se préoccuper des équilibres thermodynamiques impliquant la précipitation de phases secondaires lorsque la saturation de la solution est atteinte. La fin de cette partie méthodologique présente donc la démarche utilisée au LIME pour la détermination des constantes thermodynamiques associées à certaines phases uranifères et thorifères.

#### IV. 2. 3. Expériences de solubilité : l'intérêt des matériaux synthétiques

La méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques de phases uranifères et thorifères a été développée au LIME notamment dans le cadre de projet fédérateur Ressources du grand défi NEEDS. En effet, les données thermodynamiques relatives à un grand nombre de phases à base d'uranium fréquemment rencontrées dans les gisements et dans les résidus miniers ne sont pas disponibles dans la littérature. Au niveau international, ce constat avait également été fait auparavant par Gorman-Lewis *et al.* [16]. En effet, sur les quelques 272 phases minérales contenant de l'uranium comme élément structurel actuellement répertoriées par l'IMA Database of Mineral Properties (<http://rruff.info/ima>), des constantes de solubilité ont été publiées pour seulement une trentaine d'entre elles. La diversité des phases uranifères résulte de l'altération des minéraux primaires d'uranium, souvent l'uraninite  $UO_2$ , dans laquelle l'uranium est présent au degré d'oxydation IV, et des minéraux secondaires dans les zones d'oxydation des gisements d'uranium ainsi que de la géochimie des roches hôtes environnantes. Les processus d'altération des minéraux primaires sont également variables et peuvent être de type météoriques ou hydrothermaux [15, 118]. Les espèces dissoutes vont ensuite se recombinaison et cristalliser pour former de nouveaux minéraux secondaires, dits supergènes dont la composition dépend de la nature des ions présents en solution dans les différents milieux géologiques et de leur solubilité.

La connaissance des propriétés thermodynamiques des phases uranifères est nécessaire non seulement à la compréhension du comportement de l'uranium dans l'environnement, mais aussi à la conception des procédés de l'amont du cycle électronucléaire depuis l'extraction, jusqu'à la préparation et la purification du « yellow cake ». À titre d'exemple, la compréhension des processus de formation de certaines phases dans, ou à proximité des gisements, l'évaluation de l'impact environnemental des travaux miniers, ou la prévision du comportement à long terme du combustible usé en conditions de stockage en formation géologique profonde nécessitent la connaissance des propriétés thermodynamiques de diverses phases uranifères. Sur la base de ce constat, il convient de hiérarchiser les besoins. **Le choix de phases uranifères d'intérêt prioritaire est fondé sur l'occurrence naturelle des phases ou sur des problématiques spécifiques posées dans les procédés du cycle électronucléaire.** En adoptant cette démarche, AREVA Mines partenaire du PF Ressources du grand défi NEEDS, construit en collaboration avec le LIME le sujet de thèse de Fanny Crétaz (2010-2013) ayant pour objectif la mesure des constantes de solubilité de phosphates et vanadates d'uranyle de forte occurrence. Les phases identifiées sont des phosphates d'uranyle (notamment l'autunite



Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 10H<sub>2</sub>O [119] ou la torbernite Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O [22]) et des vanadates (notamment la carnotite K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O [120] et la tyuyamunite Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5-8H<sub>2</sub>O [121]).

C'est dans le cadre de cette thèse, et en s'appuyant sur des travaux antérieurs [122] que la méthodologie utilisée au LIME a été développée. Par la suite, cette méthodologie basée sur des expériences de solubilité a été appliquée à différentes phases, notamment la métatorbernite (Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O), les solutions solides d'uranothorites (Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>) ainsi que les pôles purs thorite (ThSiO<sub>4</sub>) et coffinite (USiO<sub>4</sub>), les rhabdophanes LnPO<sub>4</sub>·0,667 H<sub>2</sub>O (Ln = La → Gd), le phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté (Th<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O, TPHPH). Les résultats obtenus concernant certaines de ces phases seront détaillés dans la partie IV. 4. L'objectif est ici d'illustrer les aspects méthodologiques communs à tous ces travaux.

(a) Atteindre un équilibre

La Figure 15 représente un synoptique de la démarche expérimentale employée pour la détermination des constantes thermodynamiques de phases d'intérêt.

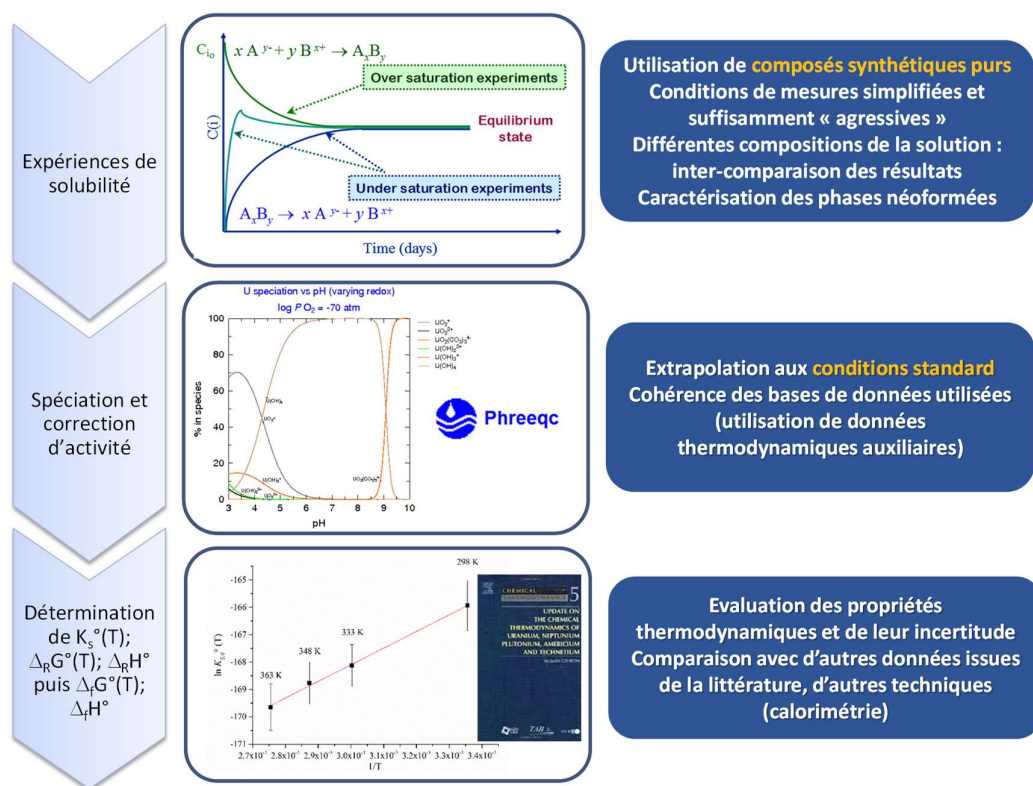


Figure 15. Méthodologie de détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques de phases solides d'intérêt.

Contrairement aux expériences décrites précédemment (IV. 2. 2) visant à déterminer la vitesse de dissolution de phases généralement instables thermodynamiquement dans les conditions des tests réalisés, les expériences de solubilité visent à établir un état d'équilibre entre le solide initial et la solution. Pour la plupart des phases minérales naturelles supergènes, un domaine de stabilité thermodynamique existe qu'il convient de cerner. De façon générale, plus la phase est ubiquiste, plus ce domaine est large dans des conditions dites environnementales. La réalisation d'expériences de solubilité est alors relativement aisée, puisque l'expérimentateur dispose d'une certaine latitude dans le choix des conditions simplifiées qui vont permettre d'établir un état d'équilibre. Le choix des

conditions des expériences de solubilité peut également être guidé par l'analyse bibliographique des conditions de formation des phases naturelles identifiées par les géochimistes et bien entendu, par l'étude des conditions favorables à la préparation des phases d'intérêt (c.f. paragraphe IV. 2. 1). Il est important de garder à l'esprit que la plupart des phases minérales uranifères présentent un minimum de solubilité pour des pH proches de la neutralité. Compte tenu de la faible solubilité de certaines d'entre elles, le choix de conditions plus agressives (acides ou basiques) a permis d'améliorer sensiblement la précision des mesures. Enfin, les conditions choisies doivent permettre de connaître la spéciation des éléments afin d'être capable de calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans le milieu, et la concentration de la solution électrolyte suffisamment élevée pour pouvoir être considérée comme constante au cours de la mesure.

En supposant que le domaine de stabilité thermodynamique de la phase d'intérêt ait été cerné en terme de température, d'atmosphère, de pH, de potentiel rédox, de force ionique et de composition de la solution, une expérience de solubilité consiste à atteindre un état d'équilibre entre la phase solide d'intérêt et une solution de composition connue. Idéalement, cet équilibre doit être atteint par sur-saturation (précipitation de la phase d'intérêt) et sous-saturation (dissolution de la phase d'intérêt). Pour démontrer l'atteinte d'un état équilibre contrôlé par la phase d'intérêt, des prélèvements de la solution sont réalisés à intervalle de temps réguliers et sont analysés afin de déterminer les concentrations des éléments constitutifs de cette phase. Lorsque les concentrations en solution sont stables, c'est-à-dire que les valeurs obtenues successivement ne sont plus significativement différentes compte tenu des incertitudes expérimentales, l'expérience peut être stoppée. Une valeur d'équilibre pour chaque concentration élémentaire peut être déterminée en calculant la moyenne des concentrations dont les valeurs ne sont pas significativement différentes. L'incertitude sur cette valeur moyenne est fréquemment estimée comme étant égale à deux fois l'écart type calculé pour l'ensemble des concentrations à l'équilibre. La valeur obtenue pour la moyenne est généralement plus faible que l'incertitude estimée par l'expérimentateur pour chaque concentration. La NEA préconise donc d'autres méthodes pour estimer l'incertitude sur la moyenne. Il est également crucial de déterminer à l'équilibre le pH, éventuellement le potentiel rédox, et plus généralement toute variable susceptible d'influencer la spéciation des éléments constitutifs de la phase d'intérêt en solution. Si les conditions expérimentales sont comparables en sur- et sous-saturation, les concentrations moyennes obtenues à l'équilibre doivent être égales. La réversibilité de l'équilibre est ainsi démontrée.

À l'issue de l'expérience, le solide restant doit être séparé de la solution et lavé afin d'être caractérisé. Il est particulièrement important de s'assurer que la phase précipitée ou dissoute est bien la seule phase solide dans le système. Dans ce cas, les rapports molaires des éléments en solution à l'équilibre sont identiques aux rapports molaires dans le solide.

*(b) Calculer la constante de solubilité standard*

Par convention, la constante d'équilibre d'une réaction impliquant une phase solide pure est appelée constante de solubilité, elle est notée  $K_{s,0}$ , l'indice « 0 » signifiant que la réaction n'implique que des espèces non complexées. Par exemple pour la réaction suivante :



$$K_{s,0} = [M^{b+}]^a [L^{a-}]^b \quad (11)$$

Où  $[i]$  (mol.L<sup>-1</sup>) désigne la molarité de l'espèce  $i$ .



Dans le cas où un équilibre de protonation est impliqué dans la réaction, la constante de solubilité est notée  $^*K_{s,0}$  :



$$^*K_{s,0} = \frac{[M^{x+}]^a [H_yL]^b}{[H^+]^{ax}} \quad (13)$$

La constante de solubilité peut s'exprimer comme ci-dessus en fonction des molarités. Mais pour les besoins de l'extrapolation aux conditions standards, il est souvent nécessaire de convertir les molarités  $[i]$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en molalités,  $m_i$  ( $\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ ). Molarités et molalités sont reliées par l'expression suivante :

$$m_i = \frac{1000[i]}{1000\rho - [i]M_i} \quad (14)$$

Où  $\rho$  ( $\text{kg.L}^{-1}$ ) est la masse volumique de la solution et  $M_i$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) est la masse molaire de l'espèce  $i$ . Novotny et Söhnel [123] fournissent un modèle permettant de calculer en fonction de la température et de la concentration la masse volumique d'un grand nombre d'électrolytes usuels. Dans de nombreux cas, l'approximation  $m_i/[i] = \rho$  est acceptable et, dans ce cas les constantes de solubilité en molalités,  $K_{s,0}^c$  et en molarités,  $K_{s,0}^m$  sont reliées simplement par :

$$\log K_{s,0}^m = \log K_{s,0}^c + \sum_i \nu_i \log \rho \quad (15)$$

Où  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

Les définitions ci-dessus font référence aux constantes de solubilités « conditionnelles » ou encore « apparentes » puisque leur valeur dépend des conditions dans lesquelles elles ont été mesurées. Le calcul de la constante de solubilité standard implique que la constante d'équilibre de la réaction (10) est déterminée par rapport à un état standard de référence. Pour la phase solide, l'état standard de référence est la phase solide pure à 0,1 MPa et pour un soluté  $i$ , l'état standard est ce même soluté placé dans une solution « idéale » de force ionique nulle à 0,1 MPa telle que  $m_i = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$  et le coefficient d'activité,  $\gamma_i = 1$ . La définition de l'état standard ne donne pas de température de référence. L'IUPAC recommande  $T = 298,15 \text{ K}$  comme température de référence. En utilisant ces définitions pour l'état standard, la constante de solubilité standard correspondant à la réaction (10) est :

$$K_{s,0}^{\circ}(298,15 \text{ K}) = (M^{b+})^a (L^{a-})^b \quad (16)$$

Où  $(i)$  désigne l'activité du soluté en solution à 298,15 K, telle que :  $(i) = \gamma_i m_i$ .

L'estimation du coefficient d'activité  $\gamma_i$  repose sur l'utilisation d'un modèle décrivant les interactions entre le soluté  $i$  et les autres espèces présentes dans la solution. La NEA [18] recommande l'utilisation de la SIT (Specific Ion interaction Theory) qui sera donc la seule méthode d'approximation décrite dans ce document.

$$\log \gamma_i = -z_i^2 D + \sum_j \varepsilon(i, j) m_j \quad (17)$$

Où  $z_i$  est la charge de l'ion  $i$ ,  $\varepsilon(i, j)$  est le coefficient d'interaction spécifique entre les ions  $i$  et  $j$ ,  $D$  est le terme de Debye-Hückel, et  $I_m$  la force ionique ( $\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ ).

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}} \text{ et } I_m = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2 \quad (18)$$

La NEA fournit des valeurs de  $A$  ( $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ ) à différentes températures et pression et recommande d'utiliser  $Ba_j = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  dans une gamme de température allant de 0 à 200 °C. Le coefficient d'interaction spécifique est également dépendant de la température. Dans une gamme allant de 0 à 200 °C, la plupart des études montrent que  $(\partial\varepsilon/\partial T)_p \leq 0,005 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Utiliser la valeur du coefficient d'interaction spécifique fournie à 25°C génère donc une erreur sur le coefficient d'activité qu'il convient d'estimer et de propager.

La somme  $\sum_j \varepsilon(i, j)m_j$ , se simplifie généralement en considérant uniquement l'interaction spécifique des ions participant à la réaction avec les ions de la solution électrolyte dont la concentration est bien plus élevée et peut être considérée comme constante. D'autre part, les coefficients d'interactions spécifiques sont nuls entre des ions de même signe et pour des espèces non chargées.

En utilisant l'ensemble de ces équations et la notation  $\Delta X = \sum_i \nu_i X_i$ , on obtient :

$$\log K_{s,0}^\circ = -\Delta z^2 D + \Delta \varepsilon I_m + \log K_{s,0}^m \quad (19)$$

Cette équation peut être utilisée pour calculer  $\log K_{s,0}^\circ$  et  $\Delta \varepsilon$  si plusieurs expériences ont été réalisées dans une solution électrolyte dont la force ionique varie en traçant la variation de  $\log K_{s,0}^m$  en fonction de  $I_m$ . Cette méthode permet d'identifier éventuellement des résultats aberrants et de les exclure de l'estimation de la constante de solubilité standard mais également de fournir une incertitude sur sa valeur tenant compte de l'incertitude calculée par l'expérimentateur sur chaque valeur de  $\log K_{s,0}^m$  et la qualité de la régression linéaire.

En résumé la démarche utilisée pour calculer le produit de solubilité standard dans son ensemble, consiste à calculer la molarité, puis la molalité des espèces participant à la réaction à partir des concentrations élémentaires et enfin estimer les coefficients d'activité en fonction du milieu. La première étape cruciale repose donc sur un calcul de spéciation en solution. Cette étape est potentiellement source de fortes incertitudes difficiles à estimer. En effet, cette étape repose sur l'utilisation d'un logiciel de calcul de spéciation (les plus utilisés dans ce domaine étant PHREEQC, EQ3NR, WATEQ4F, ou Geochemist's Workbench et JCHESS pour les logiciels commerciaux) et sur le choix d'une base de données thermodynamiques associées.

Le choix du logiciel n'est pas vraiment crucial pour réaliser ce calcul, les spécificités de chaque logiciel reposant plutôt par exemple, sur leurs capacités de modélisation d'un couplage chimie-transport dans une géométrie plus ou moins complexe, de définition de lois cinétiques ou d'incorporation de différents modèles de complexation de surface, voire de résolution de problèmes inverses. Le calcul de spéciation est à la base de tous ces outils et consiste à résoudre les lois d'actions de masse et d'électro neutralité des solutions en utilisant une méthode itérative. La précision numérique des calculs est généralement nettement supérieure à celles des mesures expérimentales de concentration et de pH par exemple. L'ensemble de ces logiciels utilisent les mêmes bases de données thermodynamiques, qui peuvent être complétées ou modifiées par l'utilisateur.

Parmi les bases de données « classiques » et qui incorporent des données sur les lanthanides et les actinides on peut citer la base LLNL [124] et bien sûr la base Thermochimie-ANDRA [125] qui constitue une base cohérente avec l'ensemble des données thermodynamiques recommandées par la NEA. Un autre avantage de la base Thermochimie est que les données utilisées sont fournies avec leur référence bibliographique, ce qui permet de remonter à la source de ces données. À titre d'exemple le Tableau 1 modifié à partir de Szenknect *et al.* [126], montre les différents choix effectués dans les

bases de données et qui reposent essentiellement sur l'analyse de la fiabilité des données publiées par les différents experts en thermodynamique.

Utiliser une base plutôt qu'une autre peut avoir un effet majeur sur le résultat des calculs de spéciation. L'identification des réactions ayant un impact prépondérant sur la spéciation des éléments d'intérêt peut être facilité par le fait de réaliser les mesures de solubilité dans des milieux de compositions différentes (par exemple, pour des réactions impliquant des protons, il est particulièrement adapté de réaliser les mesures de solubilité apparente dans des solutions électrolytes de pH variable). La cohérence des valeurs de  $\log K_{s,0}^{\circ}$  obtenues dans les différents milieux permet de s'assurer de la robustesse de la méthode expérimentale, du calcul de spéciation et de corrections d'activités. La méthode d'estimation de l'incertitude associée à la valeur de  $\log K_{s,0}^{\circ}$  à partir d'un ensemble de données cohérentes (c'est-à-dire dont les valeurs ne sont pas significativement différentes compte tenu des incertitudes estimées) est décrite dans les ouvrages de la NEA.

*Tableau 1. Constantes thermodynamique reportées dans différentes base de données pour les réactions influençant principalement la spéciation de l'uranium et du silicium en milieu acide chlorhydrique.*

Reaction	$\log K^{\circ}$ LLNL-TDB	$\log K^{\circ}$ Thermochimie- TDB	$\log K^{\circ}$ NEA-TDB	$\log K^{\circ}$ Neck & Kim [127]
$4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	9,049	9,04	$9,038 \pm 0,041$	
$\text{Cl}^- + \text{U}^{4+} \rightleftharpoons \text{UCl}^{3+}$	1,7073	1,72	$1,72 \pm 0,13$	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{U}^{4+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UOH}^{3+}$	-0,5472	-0,54	$-0,54 \pm 0,06$	$-0,4 \pm 0,2$
$4 \text{OH}^- + \text{U}^{4+} \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$	51,43	46,0	$46,0 \pm 1,4$	$46,0 \pm 1,4$
$\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$		-1,1		$-1,1 \pm 1,0$
$\text{U}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_3^+ + 3 \text{H}^+$		-4,7		$-4,7 \pm 1,0$
$\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{UO}_2(\text{am, hyd})$	56,1091	54,5	$54,5 \pm 1,0$	$54,5 \pm 1,0$
$\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{UO}_2(\text{cr})$	60,837	60,85	$60,86 \pm 0,36$	$60,86 \pm 0,36$
$\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	-22,96	-23,14	$-23,14 \pm 0,09$	
$\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_2(\text{OH})_3^-$	-9,84	-9,84	$-9,81 \pm 0,02$	
$4 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 4 \text{H}^+ + \text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-35,94	-35,94	$-36,3 \pm 0,5$	
$4 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		-25,10	$-25,5 \pm 0,3$	
$4 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-13,64	-15,60		
$2 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		-19,40	$-19,0 \pm 0,3$	
$2 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		-8,50	$-8,1 \pm 0,3$	
$3 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		-29,30	$-28,6 \pm 0,3$	
$3 \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		-29,40	$-27,5 \pm 0,3$	
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SiO}_2(\text{quar}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$	-3,9993	-3,74	$-4,0 \pm 0,1$	
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SiO}_2(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$	-2,7136	-2,71		

Le choix de la base de données doit être mentionné, et les valeurs des constantes de réactions ayant un effet prépondérant sur la distribution des espèces intervenant dans le calcul du produit de solubilité doivent toujours être fournies conjointement aux résultats obtenus avant et après les calculs. De cette façon, le lecteur intéressé est en capacité de reprendre les calculs en modifiant éventuellement l'une ou l'autre des constantes de réactions, voire la méthode de correction des activités.

(c) *De la constante de solubilité aux grandeurs thermodynamiques de formation*

L'énergie libre molaire de la réaction (10) est reliée à la constante de solubilité standard suivant :

$$\Delta_R G^\circ(T) = -R \times T \times \ln K_{s,0}^\circ(T) \quad (20)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

L'énergie libre de réaction dépend des énergies libres de formation à partir des éléments pris dans leur état standard ( $\Delta_f G^\circ(T)$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) des produits et réactifs de la réaction selon :

$$\Delta_R G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ(T) \quad (21)$$

L'énergie libre de formation de la phase solide est donc calculée à partir de l'énergie libre de réaction de dissolution et des énergies libres de formation des produits de la réaction.

Lorsque les expériences de solubilité sont menées à différentes températures, il est possible d'estimer l'enthalpie de réaction,  $\Delta_R H^\circ(T_0)$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) en utilisant la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_{s,0}^\circ(T) - \ln K_{s,0}^\circ(T_0) = -\frac{\Delta_R H^\circ(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (22)$$

Pour établir cette expression, la capacité calorifique molaire standard de réaction,  $\Delta_R C_p^\circ$  ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est supposée nulle quelle que soit la température, ce qui revient à considérer que l'enthalpie de réaction est constante sur l'intervalle de température  $[T-T_0]$ . D'après Puigdomenech *et al.* [128] cette approximation n'est valable que si  $(T-T_0) = \pm 10 \text{ K}$ . Cette approximation équivaut à considérer que l'énergie libre de réaction varie linéairement avec la température, la pente de cette droite étant égale à l'entropie molaire standard de réaction,  $\Delta_R S^\circ$  ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) constante sur l'intervalle de température :

$$\Delta_R G^\circ(T) = \Delta_R H^\circ(T_0) - (T - T_0)\Delta_R S^\circ \quad (23)$$

Une autre approximation valable sur un intervalle de température plus grand consiste à supposer que la capacité calorifique molaire de réaction est constante dans l'intervalle de température décrit par les essais. D'après Puigdomenech *et al.* [128] cette seconde approximation est généralement valable entre 273 K et 473 K :

$$\ln K_{s,0}^\circ(T) - \ln K_{s,0}^\circ(T_0) = -\frac{\Delta_R H^\circ(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta_R C_p^\circ}{R} \left( \frac{T_0}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (24)$$

Dans ce cas, la variation de l'énergie libre de réaction avec la température n'est plus linéaire et vaut :

$$\Delta_R G^\circ(T) = \Delta_R G^\circ(T_0) - (T - T_0)\Delta_R S^\circ(T_0) + \Delta_R C_p^\circ \left( T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (25)$$

L'intervalle de températures décrit dans les expériences de solubilité menées au LIME est typiquement compris entre 5°C et 90 °C. Pour savoir quelle approximation choisir et en déduire les grandeurs thermodynamiques standards de réaction, la méthode adoptée consiste à tracer la variation

de  $\Delta_R G^\circ(T)$  avec la température. Si cette variation est linéaire, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction peuvent être considérées comme constantes et peuvent être calculées respectivement par régression linéaire des valeurs de  $\ln K_{s,0}^\circ$  pondérées par leur incertitude en fonction de  $1/T$  (en K) et de  $\Delta_R G^\circ$  pondérées par leur incertitude en fonction de  $T$  (en K). Les ouvrages de la NEA fournissent des recommandations pour calculer l'incertitude sur la valeur de la pente calculée par régression linéaire de données pondérées. À titre d'exemple, la Figure 16 montre ces deux types de représentations ayant permis d'accéder aux enthalpies et entropies de la réaction de dissolution du PHPTH ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

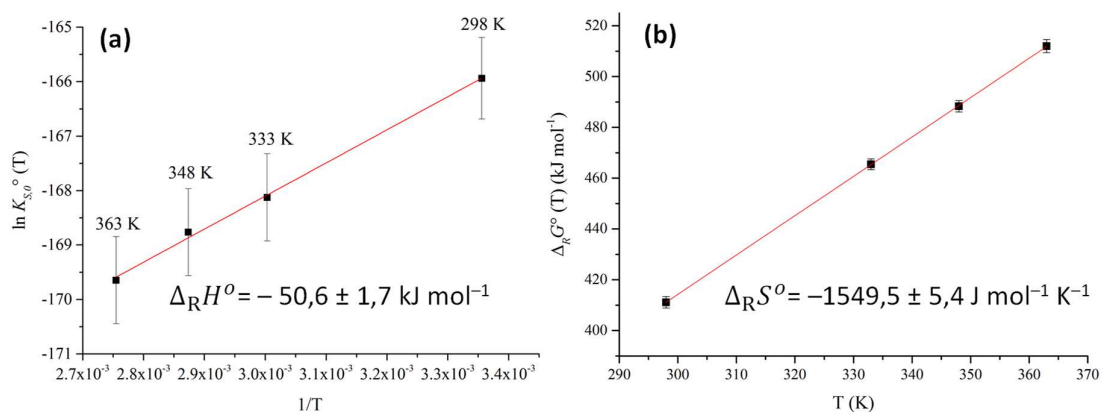


Figure 16. Variation de  $\ln K_{s,0}^\circ$  avec  $1/T$  et de  $\Delta_R G^\circ$  en fonction de  $T$  pour la réaction :  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Th}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Les données issues des expériences de solubilité réalisées en milieu  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> à différentes températures sont représentées par des symboles, les lignes rouges correspondent à la régression linéaire de ces données ( $R^2 > 0.99$ ). Extrait de [129].

Enfin, de la même façon que pour l'énergie libre de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation de la phase solide à partir des éléments pris dans leur état standard ( $\Delta_f H^\circ(T)$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_f S^\circ(T)$  en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sont calculées respectivement à partir de l'enthalpie et de l'entropie de réaction de dissolution et des enthalpies et entropies de formation des produits de la réaction selon la loi de Hess :

$$\Delta_R X^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f X^\circ(T) \quad (26)$$

Où  $X = S$  ou  $H$ . L'énergie libre de formation de la phase solide.

La réalisation d'expériences de solubilité menées dans différents milieux et à différentes températures permettent donc d'accéder aux grandeurs thermodynamiques standards de réactions, puis de formation de la phase solide. L'acquisition de ces données est cruciale en vue de la compréhension du comportement des actinides en conditions environnementales, notamment afin d'être capable de prédire leur migration, la formation de phases stables ou imaginer des techniques de remédiation de sites contaminés. Dans ce domaine, plusieurs exemples ont été sélectionnés et dont la description fait l'objet de la partie IV. 4 de cette analyse des travaux scientifiques.

### IV. 3. Approches macroscopique et microscopique de la cinétique de dissolution : applications au recyclage des combustibles nucléaires.

Comme évoqué précédemment, la méthodologie d'étude de la cinétique de dissolution de matériaux céramiques développée au LIME et associant mesures de vitesses de dissolution à l'échelle macroscopique et suivi de l'évolution de paramètres microstructuraux a été notamment mise en œuvre pour l'étude de composés modèles à base d'oxydes d'uranium. Ces travaux sont reliés d'une part à la problématique du stockage direct en formation géologique profonde, et d'autre part à celle du retraitement des combustibles usés de l'actuelle ou de la future génération de réacteurs nucléaires. Cette étape de dissolution, mise en œuvre dans le cadre du procédé PUREX dans l'usine de La Hague a lieu en milieu acide nitrique  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  concentré à  $92^\circ\text{C}$ . L'objectif est ici de dissoudre rapidement et totalement le combustible usé. Le combustible usé est bien sûr majoritairement composé de dioxyde d'uranium. Néanmoins, après son passage en réacteur sa composition devient extrêmement complexe et variable et sa microstructure évolue fortement. La compréhension des mécanismes de la dissolution et la hiérarchisation des facteurs d'influence sur la vitesse de dissolution nécessitent d'avoir recours à des combustibles simplifiés modèles. Cette démarche a été utilisée au LIME au travers de trois thèses : Laurent Claparède [130], Denis Horlait [117] puis Florent Tocino [13]. Cette partie relate plus particulièrement les avancées réalisées dans la thèse de Florent Tocino que j'ai contribué à encadrer.

La description de la synthèse des composés dont l'étude de la dissolution est plus spécifiquement détaillée ci-après, figure dans le paragraphe IV. 2. 1(c). Pour rappel, il s'agit de pastilles frittées de différentes compositions :  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-\gamma}$  et  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ . L'objectif de ce travail de thèse a été d'apporter une contribution à la compréhension du comportement de futurs combustibles lors d'étapes de dissolution préalablement à l'étude de combustibles MOx réels de type  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . En effet, l'utilisation d'éléments lanthanide en tant que simulants des actinides mineurs est souvent reportée dans la littérature [131, 132]. Elle permet de s'affranchir des contraintes expérimentales liées à la forte activité spécifique des isotopes d'actinides mineurs. Ainsi, le néodyme ou le gadolinium sont fréquemment utilisés en tant que simulants de l'américium ou du curium [133, 134] tandis que le cérium est souvent employé pour évaluer le comportement du plutonium, en raison de similitudes entre certaines de leurs propriétés chimiques [135, 136]. Par ailleurs, les éléments lanthanide trivalents représentent une fraction importante des produits de fission [132], l'étude de la dissolution de composés à base de  $\text{UO}_2$  incorporant des éléments lanthanide présente donc également un intérêt dans l'optique d'un stockage direct des combustibles usés.

L'effet de l'incorporation d'éléments lanthanides trivalents a été quantifié auparavant pour des systèmes à base de dioxyde de cerium (IV) et de thorium, moins sensibles au potentiel rédox des espèces présentes en solution. En particulier, Horlait et *al.* [61, 62] ont montré l'augmentation linéaire de la vitesse de dissolution avec la fraction molaire en élément lanthanide trivalent dans les systèmes  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  et  $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ . L'explication proposée est une probable diminution de l'énergie de cohésion de ces oxydes mixtes avec l'incorporation dans la structure fluorine des éléments trivalents et des lacunes en oxygène. Cet effet n'a néanmoins pas été quantifié pour les systèmes à base de dioxyde d'uranium.

La dissolution de  $\text{UO}_2$  a été largement étudiée afin d'évaluer notamment le comportement à long terme du combustible usé en conditions de stockage direct en formation géologique profonde [137, 138]. La Figure 17 représente schématiquement les processus chimiques régnant à l'interface solide/solution conduisant à l'altération du combustible usé en conditions localement oxydantes. Dans cette représentation, l'oxydation de surface de l'uranium, puis la mise en solution de l'uranium (VI) est

associée suivant la composition de la solution, à la précipitation de différentes phases néoformées à la surface du combustible, voire à la formation de colloïdes. Le découplage de ces phénomènes et l'évaluation indépendante des cinétiques réactionnelles est complexe.

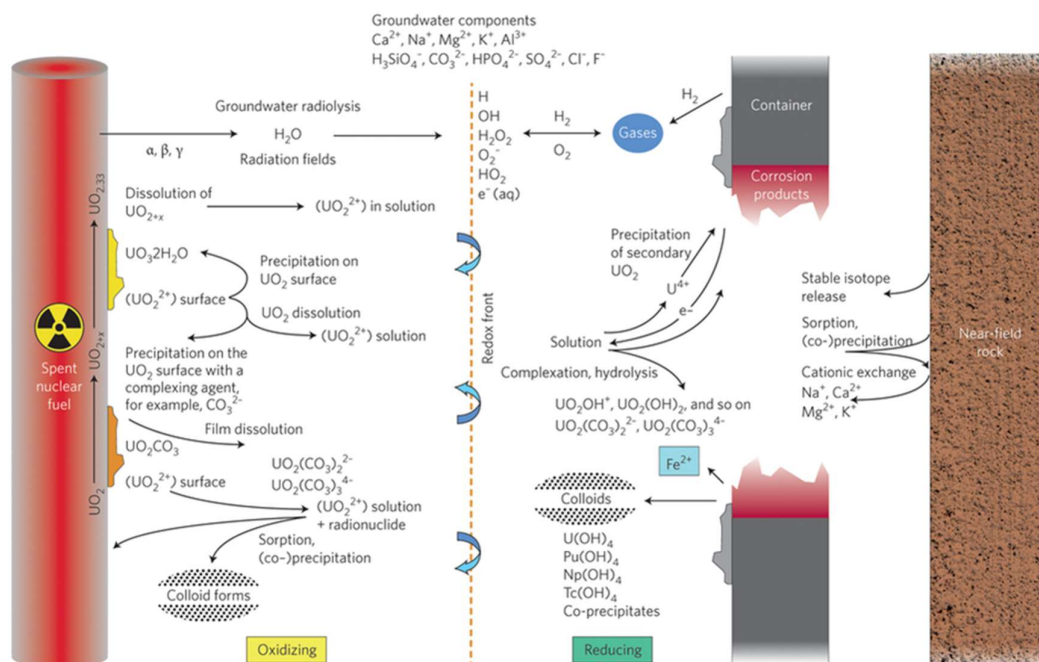


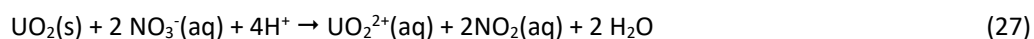
Figure 17. Extrait de Ewing, 2015 [137]. Processus chimiques affectant l'altération du combustible utilisé en conditions de stockage en formation géologique profonde. Cette figure suppose que des conditions oxydantes règnent à l'interface combustible utilisé/ solution, éventuellement imposées par les phénomènes de radiolyse de l'eau. Plus loin de l'interface, des conditions réductrices peuvent régner imposées localement par la corrosion des conteneurs métalliques, ou en champ lointain, par le milieu géologique environnant.

Le combustible utilisé étant composé à 95 % en masse de  $UO_2$ , le relâchement des actinides et des produits de fissions incorporés dans cette matrice dépend de la vitesse de dissolution de la matrice  $UO_2$  dans les conditions d'intérêt. C'est pour cette raison que, dans ce contexte, par souci de simplification du système et bien évidemment des conditions de réalisation des expériences, la plupart des études multiparamétriques de la dissolution répertoriées dans la littérature portent sur le pôle pur  $UO_2$ . L'oxydation de la surface du dioxyde d'uranium conduit à la formation d'espèces à base de U(VI) bien plus solubles. Bien que la cinétique d'oxydation de l'uranium à la surface de  $UO_2$  soit difficilement dissociable de la cinétique globale de dissolution (quantifiée par le passage de  $UO_2^{2+}$  en solution), il est admis que la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu à l'interface solide/solution entre U(IV) et les espèces oxydantes présentes en solution contrôle la cinétique de la réaction globale de dissolution de  $UO_2$ . En effet, dans une étude pionnière Nicol *et al.* [139, 140] ont montré par des mesures électrochimiques que l'étape cinétiquement limitante dans le processus de dissolution de  $UO_2$  consiste en une réaction d'oxydo-réduction à l'interface solide/solution que ce soit en milieu acide ou carbonaté. Ces auteurs ont par ailleurs quantifié l'influence sur la cinétique de dissolution de différents paramètres tels que la concentration en ions phosphate, sulfate, sulfite carbonate, le pH ou la température. L'oxydation de  $UO_2$  implique le remplacement de cations  $U^{4+}$  par  $U^{5+}$  au niveau de site de surface favorable. Pour maintenir l'équilibre des charges au sein de la structure, des ions  $O^{2-}$  sont incorporés en position interstitielle dans la structure fluorine selon la formule  $UO_{2+x} = U^{IV}_{1-2x}U^V_{2x}O_{2+x}$  [141, 142]. La structure fluorine est maintenue jusqu'à  $UO_{2,33}$ . La formation d'une couche oxydée à la surface de  $UO_2$  peut être observée lorsque la vitesse de relâchement en solution des espèces oxydées

est lente. En particulier, en milieu acide ou riche en espèces carbonatées, la formation de cette couche oxydée à la surface de  $\text{UO}_2$  n'a pas été mise en évidence [143-145].

L'existence d'espèces oxydantes très réactives créées par radiolyse alpha de l'eau au contact du combustible irradiant peut être simulée expérimentalement par ajout de ces espèces dans la solution de lixiviation au contact de  $\text{UO}_2$ . Dans les conditions anoxiques du stockage en formation géologique profonde, la prise en compte de la seule espèce  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet de traduire l'impact des produits de la radiolyse de l'eau [146]. L'oxydation de  $\text{UO}_2$  par  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un mécanisme impliquant plusieurs étapes de transferts électroniques [147, 148]. Plusieurs études montrent que l'étape cinétiquement limitante dans l'oxydation de  $\text{UO}_2$  par  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  est la première réaction de transfert électronique [142, 149]. La réactivité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au contact de  $\text{UO}_2$  est environ 200 fois plus élevée que pour  $\text{O}_2(\text{aq})$  [146]. C'est pourquoi dans la suite, les solutions utilisées ne contenant que de l'oxygène dissous en tant qu'espèce oxydante seront qualifiées de milieux faiblement oxydants.

La dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  en milieu acide nitrique est également contrôlée cinétiquement par des réactions rédox à l'interface solide/solution. Ikeda *et al.* [150] ont montré notamment grâce à des analyses par RMN de  $^{17}\text{O}$ , qu'il n'y a pas de rupture des liaisons  $\text{U}=\text{O}$  lors du passage de l'uranyle en solution. Le mécanisme proposé est l'oxydation de  $\text{U}(\text{IV})$  à la surface par les ions nitrates suivant un double transfert électronique. La réaction bilan proposée par Ikeda *et al.* [150] correspond à :



$\text{NO}_2$  est l'un des produits de cette réaction. Cette espèce en solution conduit à la formation de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2(\text{aq})$  également identifié comme espèce oxydante de  $\text{U}(\text{IV})$  à la surface de  $\text{UO}_2(\text{s})$  d'après les réactions :



Cette dernière réaction a pu être qualifiée d'auto-catalytique car sa vitesse est élevée par rapport à celle de la réaction (27) et en raison de la présence de  $\text{NO}$  comme produit de réaction qui en milieu acide nitrique faiblement concentré (typiquement moins de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) conduit à la formation de  $\text{HNO}_2(\text{aq})$  suivant la réaction (30); et dans  $\text{HNO}_3$  concentré suivant la réaction (31) [151, 152] :



La formation d'acide nitreux a été étudiée lors de la dissolution de pastille de  $\text{UO}_2$  dans l'acide nitrique [153]. Les auteurs ont observé une augmentation de la concentration d'acide nitreux proportionnelle à celle du nitrate d'uranyle au cours de la réaction. En outre, certains auteurs ont constaté une augmentation de la vitesse de dissolution lors de l'ajout de sels à base d'ions nitrite [154] et une diminution lors de l'utilisation d'un agent anti-nitreux tel que le nitrate d'hydrazinium [155]. Cette espèce est donc particulièrement importante car elle semble jouer un rôle catalytique sur la réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu acide nitrique [153-156].

L'objectif des expériences de dissolution menées au cours du travail de Florent Tocino était de mettre en évidence l'effet de la présence d'éléments lanthanide trivalents sur la vitesse de dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium contrôlée, comme nous venons de le voir, par des phénomènes rédox à l'interface solide/solution. Etant donné qu'il est extrêmement difficile de s'affranchir totalement des effets rédox lors de l'étude de la dissolution d'oxydes à base de  $\text{UO}_2$ , l'approche utilisée

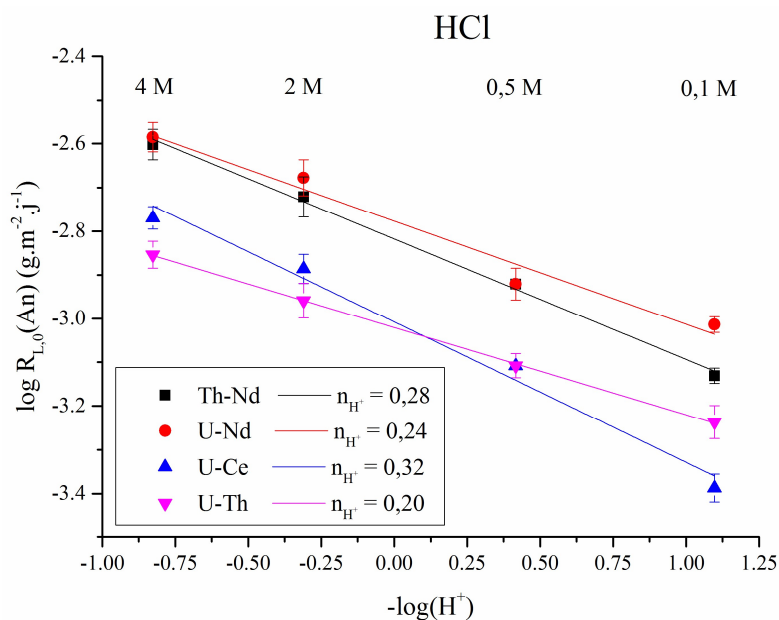


au LIME pour hiérarchiser les effets est de comparer les résultats obtenus avec un oxyde mixte de même composition mais à base de thorium. C'est pourquoi le système modèle  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  a été également étudié. L'étude multiparamétrique de la dissolution des quatre systèmes d'intérêt a été réalisée en milieux acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique à différentes acidités et températures. Par ailleurs une attention particulière a été accordée au suivi de l'évolution microstructurale de ces pastilles en cours de dissolution en adoptant l'approche multi-échelle présentée précédemment.

### IV. 3. 1. Influence de la composition des oxydes à base d'U(IV) et des paramètres du milieu lors de leur dissolution

(a) *Dissolution des oxydes à base d'U(IV) en milieu acide faiblement oxydant et faiblement complexant*

La dissolution des pastilles frittées de composition :  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-\gamma}$  et  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$  a été réalisée en conditions dynamiques dans des solutions de HCl et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 M ; 2 M ; 0,5 M ; 0,1 M) à température ambiante. L'objectif des expériences menées en milieu acide chlorhydrique était de déterminer l'ordre partiel de la réaction de dissolution dans un milieu plus simple d'un point de vue rédox que l'acide nitrique. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus en milieux chlorhydrique et sulfurique permet de démontrer l'impact potentiel des anions présents en solution sur la vitesse de dissolution. La Figure 18 représente la variation des vitesses de dissolution normalisées en fonction de l'activité des protons lors de la dissolution des échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ,  $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-\gamma}$  et  $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$  en milieux chlorhydrique et sulfurique. L'activité des protons a été calculée pour les deux milieux acides considérés en utilisant le logiciel PHREEQC et la base de données LLNL [124].



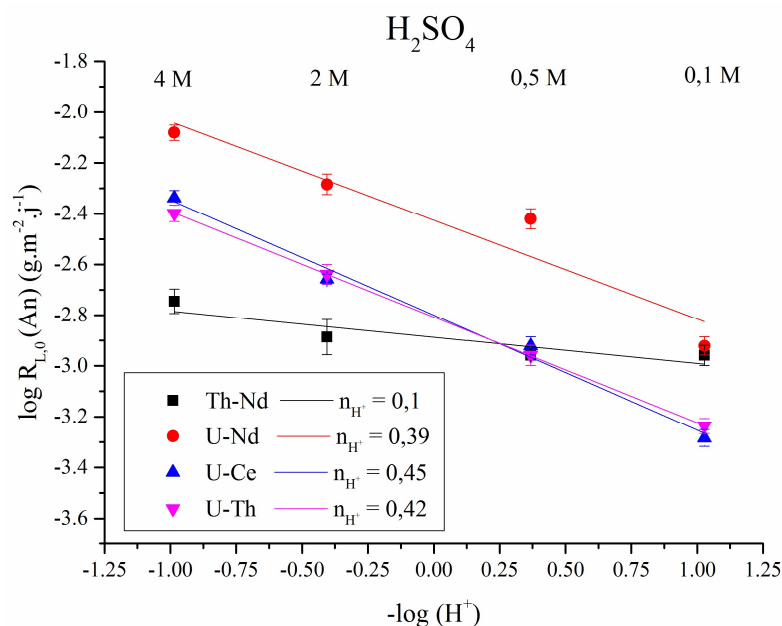


Figure 18. Variation de  $\log R_{L,0}(Th)$  ou  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log(H^+)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique à température ambiante.

Les résultats obtenus dans l'acide chlorhydrique pour les quatre systèmes d'intérêt sont proches. Il est notamment important de remarquer que les vitesses de dissolution relevées pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  sont similaires. Ce résultat indique que les phénomènes rédox à l'interface solide/solution dans le cas des oxydes mixtes à base d'uranium ont un impact négligeable sur la vitesse de dissolution dans les conditions testées. L'ordre partiel de la réaction par rapport à l'activité des protons n'est pas significativement différent entre  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . Les valeurs obtenues pour les quatre systèmes, comprises entre  $0,20 \pm 0,01$  et  $0,32 \pm 0,03$ , sont fractionnaires et caractéristiques d'une réaction de dissolution contrôlée par des phénomènes de surface.

Les vitesses obtenues en milieu sulfurique sont également proches pour tous les systèmes. On constate cependant que les vitesses obtenues pour les systèmes à base d'uranium sont supérieures aux vitesses obtenues pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  dans  $H_2SO_4$  2 mol.L<sup>-1</sup> et 4 mol.L<sup>-1</sup>, sans qu'à ce stade il ne soit possible de hiérarchiser les effets liés à l'oxydation de surface de U(IV) ou à la complexation par les ions sulfate. Les valeurs obtenues en milieu sulfurique sont supérieures d'un facteur 2 à 3 aux vitesses relevées en milieu chlorhydrique pour l'ensemble des systèmes à base d'uranium, alors qu'elles sont similaires pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ . Comme en milieu acide chlorhydrique, l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'activité des protons est fractionnaire pour les quatre systèmes. La valeur particulièrement faible obtenue pour  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  est surprenante, d'autant plus que des valeurs nettement plus élevées sont reportées dans la littérature pour  $Th_{0,71}Nd_{0,21}O_{1,855}$  ( $n_{H^+} = 0,74 \pm 0,05$  [62]) et pour  $Ce_{0,72}Nd_{0,28}O_{1,86}$  ( $n_{H^+} = 0,7 \pm 0,05$  [61]) dans l'acide nitrique. Les valeurs de l'ordre partiel obtenus pour les systèmes à base d'uranium dans  $H_2SO_4$  ne sont pas significativement différentes, mais augmente sensiblement par rapport aux valeurs déterminées dans HCl. En reprenant l'expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution proposée par Lasaga [69], il apparaît que l'activités des ions sulfate ont une influence sur la vitesse de dissolution des systèmes à base d'uranium au travers du terme produit des activités des espèces présentes (en rouge ci-dessous) :

$$Rate = S k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} g(I) \prod_j (j)^{n_j} f(\Delta_R G) \quad (6)$$

Cette influence pourrait expliquer la variation de  $n_{H^+}$  observée entre les milieux chlorhydrique et sulfurique.

En comparant les vitesses obtenues pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  d'une part, et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  d'autre part, il apparaît que la présence d'éléments trivalents au sein de la structure fluorine implique une augmentation faible mais significative (un facteur 2 à 3) de la vitesse de dissolution dans les deux milieux acides testés. Cependant cet effet est nettement moins marqué que celui relevé par Horlait *et al.* [61, 62] pour  $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  et  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ . En effet, ces auteurs ont montré, en milieu acide nitrique, que l'incorporation d'éléments lanthanide trivalents entraînait une augmentation d'un ordre de grandeur de la vitesse de dissolution normalisée lorsque la fraction molaire en néodyme incorporé au sein de la structure augmentait de 9 % [61, 62]. Comparativement, dans les cas des oxydes mixtes à base d'uranium et en milieux acides faiblement oxydants, l'augmentation de 25 % mol. de la teneur en élément trivalent conduit seulement à une augmentation d'un facteur 2 à 3 de la vitesse de dissolution. Ce résultat inattendu pourrait s'expliquer par d'autres mécanismes de compensation du déficit de charges positives au sein de la structure fluorine que la formation de lacunes en oxygène lié à par la substitution de  $U^{4+}$  par  $Nd^{3+}$ . En effet, Desgranges et al. [157] ont montré récemment que le degré d'oxydation de l'uranium dans des systèmes  $(U_{1-y}, Gd_y)O_{2\pm x}$  riches en gadolinium (> 56 %m. de  $Gd_2O_3$ ) était compris entre +4 et +5. Un résultat similaire a été obtenu par Mayer *et al.* [158] pour un oxyde mixte  $(U_{0,5}Am_{0,5})O_{2-x}$ . Les analyses par XPS et les mesures de susceptibilité magnétique réalisées ont souligné la présence d'Am(III) et d'un mélange de U(IV) et de U(V).

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet également de déterminer le degré d'oxydation d'un atome excité ayant interagi avec un faisceau d'électrons monocinétiques. Cette technique a été utilisée notamment pour déterminer la valence de l'uranium dans des échantillons de dioxyde d'uranium [159-163] et de brannérite ( $UTi_2O_6$ ) [164]. Cette technique, couplée à la microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) a été utilisée dans le cadre de la thèse de Florent Tocino avec pour objectif de déterminer les différents degrés d'oxydation des éléments au sein des matériaux d'intérêt, mais également de repérer d'éventuelles ségrégations d'éléments au niveau des joints de grains ou des jonctions triples.

Les expériences de MET-HR et de spectroscopie EELS se sont déroulées à l'Université Paris-Diderot (Paris VII) au sein du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ). Le MET utilisé est un JEOL ARM 200 F cold FEG équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de la lentille objectif. Cet instrument permet d'atteindre une résolution spatiale inférieure à l'ångström et une résolution en énergie de l'ordre du dixième d'électronvolt. Trois composés ( $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ ,  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ) ont été sélectionnés pour réaliser trois lames ultraminces. Ces lames ont été préparées en Allemagne sur le centre de recherche de Jülich au sein de l'Institut de Recherche sur le Climat et l'Énergie (FZ5-IEK6). Pour ce faire un microscope électronique à balayage équipé d'un FIB (Focused Ion Beam) a été utilisé. Un faisceau d'ions galium permet alors de découper un matériau dur tel que des pastilles d'oxydes mixtes. La Figure 19 (a) présente une image MEB de la lame FIB prélevée au sein d'une pastille frittée d' $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . Les images MET-HR (Figure 19-b) et les spectres EELS ont été enregistrés au niveau des zones les plus fines de l'échantillon.

D'après la littérature, il est possible de déterminer le degré d'oxydation de l'uranium à partir de l'aire des pics enregistrés sur le spectre EELS aux seuils  $M_5$  (3552 eV) et  $M_4$  (3728 eV). En effet, Collela *et al.* [164] ont montré que le rapport des aires des pics  $[M_5] / [M_4 + M_5]$  diminue lorsque la

valence de l'uranium augmente. La zone des seuils  $M_5$  et  $M_4$  de l'uranium pour l'un des spectres EELS enregistrés pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  est reporté sur la Figure 19 (c) à titre d'exemple.

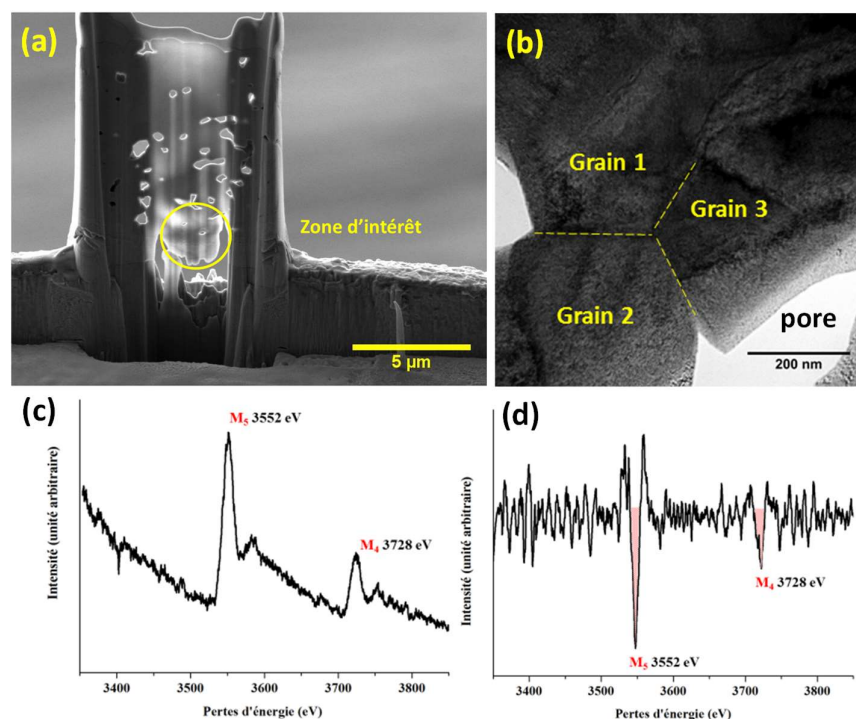


Figure 19. (a) Micrographie MEB de la lame mince obtenue par découpe FIB d'une pastille frittée de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . (b) Cliché MET-HR de trois grains dans la zone d'intérêt pour la spectroscopie EELS (épaisseur inférieure à 20 nm). (c) Spectre EELS enregistré sur l'un des grains de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . (d) Même spectre EELS traité pour l'extraction de l'aire des pics  $M_5$  et  $M_4$  de l'uranium.

Environ une vingtaine de spectres ont été enregistrés pour chaque lame FIB, avec au minimum quatre spectres par zone d'intérêt (grains, joints de grains, jonction triples). Les spectres obtenus ont été traités en suivant l'approche développée par Buck *et al.* [162, 163], puis les aires des pics aux seuils  $M_4$  et  $M_5$  de l'uranium ont été déterminées et le rapport  $[M_5] / [M_4 + M_5]$  a été calculé systématiquement. Les résultats obtenus par EELS et la comparaison avec les données disponibles dans la littérature n'ont pas permis de mettre en évidence clairement la présence d'U(V) dans les échantillons  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ ,  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ .

L'effet de l'incorporation de 25 % mol. en élément trivalent sur la vitesse de dissolution normalisée de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  comparativement à  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  en milieu faiblement oxydant est faible par rapport à ce qui a été observé pour les systèmes Th-Nd et Ce-Nd. Cette différence de comportement ne semble pas pouvoir s'expliquer par un mécanisme de compensation de charge différent au sein de la structure.

#### (b) Dissolution des oxydes à base de U(IV) en milieu acide nitrique

Compte tenu du contexte de l'étude, la cinétique de dissolution de ces différents matériaux (ainsi que d'un composé  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  synthétisé afin de mettre en évidence un effet éventuel de la nature de l'élément lanthanide trivalent) a été déterminée en milieu acide nitrique pour différentes concentrations comprises entre 0,01 mol.L<sup>-1</sup> et 4 mol.L<sup>-1</sup>. La Figure 20 regroupe les vitesses de

dissolution normalisées relevées pour tous les systèmes en fonction de l'activité des protons dans le milieu de dissolution à température ambiante.

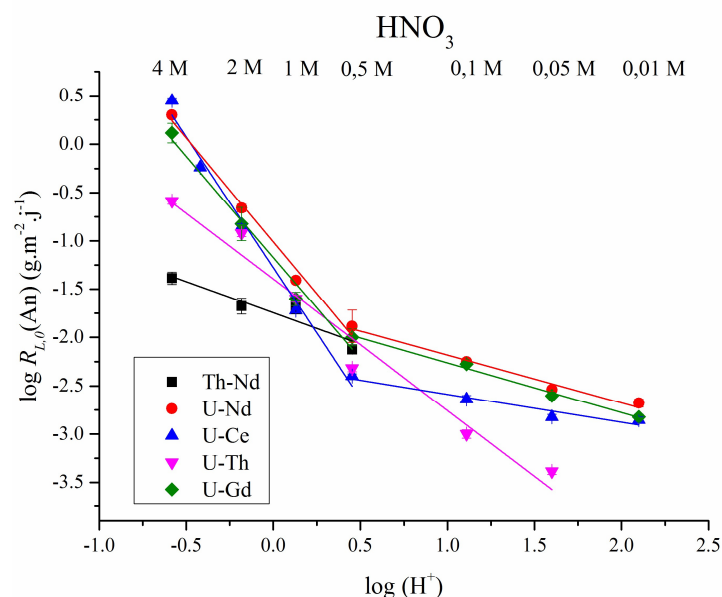


Figure 20. Variation de  $\log R_{L,0}(Th)$  ou  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log(H^+)$  relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , de  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ , de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  et de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans l'acide nitrique et à température ambiante.

Les vitesses de dissolution normalisées de  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  relevées en milieux sulfurique et chlorhydrique sont inférieures à celles déterminées en milieu nitrique dès lors que  $[HNO_3] \geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (jusqu'à un facteur 16 obtenu en milieu acide  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), sans que cet effet puisse être expliqué. Si les vitesses de dissolution normalisées des systèmes à base d'uranium sont du même ordre de grandeur en milieux nitrique, sulfurique et chlorhydrique dilués, une augmentation très forte de la vitesse de dissolution normalisée est observée pour tous ces systèmes en milieu acide nitrique concentré (typiquement pour  $[HNO_3] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). En particulier, la vitesse de dissolution normalisée est 200 fois plus élevée dans  $HNO_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  que dans  $HCl$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ , 800 fois plus élevée pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et jusqu'à 1600 fois plus élevée pour  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$ . Comme cela a déjà été mentionné, cette différence est imputable à la réaction d'oxydation de l'uranium (IV) en milieu nitrique et à l'existence probable de phénomènes auto-catalytiques à l'interface solide/solution. Cette modification du mécanisme de dissolution en acide nitrique se traduit par une augmentation de l'ordre partiel de la réaction par rapport au protons notamment pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ . En effet,  $n_{H^+}$  passe d'une valeur fractionnaire pour l'ensemble de la gamme de concentrations testées en milieux acides chlorhydrique et sulfurique, à une valeur supérieure à 1 dans l'acide nitrique ( $n_{H^+} = 1,4 \pm 0,1$ ). Le Tableau 2 permet de comparer les ordres de partiels de réactions déterminées dans les différents milieux acides.

Tableau 2. Valeurs de l'ordre de partiel de la réaction de dissolution par rapport au proton ( $n_{H^+}$ ) déterminées dans les différents milieux acides testés.

	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	
	0,1 → 4 mol.L <sup>-1</sup>	0,1 → 4 mol.L <sup>-1</sup>	0,01 → 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	0,5 → 4 mol.L <sup>-1</sup>
$Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$0,28 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,2$	
$U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$	$0,24 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$
$U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$	-	-	$0,51 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,2$
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$	$0,32 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,2$
$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$0,20 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,1$	

L'examen de la Figure 20 montre que les vitesses de dissolution de  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et de  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  sont supérieures à celles relevées pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  notamment lorsque  $[HNO_3] < 0,5$  mol.L<sup>-1</sup>. L'incorporation de 25 % mol. d'élément trivalent dans  $UO_2$  aurait donc un effet notable sur la cinétique de dissolution en particulier en milieu acide nitrique dilué. Les valeurs reportées dans le Tableau 2 montre un changement de la valeur de l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport aux protons pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  en fonction de la concentration en acide nitrique. Pour chacun de ces composés, la valeur de  $n_{H^+}$  passe d'une valeur fractionnaire pour  $0,01 < [HNO_3] < 0,5$  mol.L<sup>-1</sup> proche de celle relevée en milieu acide chlorhydrique, et caractéristique d'un mécanisme contrôlé par des réactions d'adsorption de protons à la surface du matériau et de désorption d'un complexe activé, à une valeur supérieure à 2 caractéristique d'un mécanisme contrôlé par l'oxydation de l'U(IV) à l'interface solide/solution pour  $0,5 < [HNO_3] < 4$  mol.L<sup>-1</sup>. Cette évolution n'est pas détectée pour  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  et serait donc liée à l'incorporation d'élément lanthanide trivalent dans la structure  $UO_2$ . Par analogie avec  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ , cette conclusion impliquerait que le Ce incorporé dans  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  n'est pas totalement sous forme Ce(IV). Le fait que seulement une proportion du Ce soit au degré d'oxydation (III) expliquerait d'une part la variation de l'ordre partiel observé lorsque  $[HNO_3] < 0,5$  mol.L<sup>-1</sup>, et d'autre part que les valeurs de vitesses de dissolution normalisées relevées soient systématiquement inférieures à celles obtenues pour  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$  lorsque  $[HNO_3] < 0,5$  mol.L<sup>-1</sup> (Figure 20).

L'analyse des spectres EELS enregistrés aux seuils  $M_5$  et  $M_4$  du Ce permet de mettre en évidence la présence de Ce(III) au sein de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$ . En effet, la forme des pics et le rapport des aires des pics  $[M_5]/[M_4]$  sont caractéristiques des degrés d'oxydation III et IV du Ce. Ainsi pour  $Ce_2O_3$ , le rapport  $[M_5]/[M_4]$  s'établit à 1,25 alors qu'il atteint 0,90 pour  $CeO_2$  [165-167]. En outre, le passage du degré d'oxydation (IV) à (III) conduit à un décalage de l'ensemble du spectre d'environ 3 eV vers les basses énergies [167, 168], le pic au seuil  $M_5$  passant de 883 à 880 eV et le pic au seuil  $M_4$  de 901 à 898 eV, à la disparition de pics satellites et à l'apparition d'un épaulement sur le pic  $M_4$ . L'un des spectres du composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  enregistré sur un grain aux seuils  $M_5$  et  $M_4$  du cérium est reporté sur la Figure 21 ainsi que les spectres des standards  $Ce_2O_3$  et  $CeO_2$ .

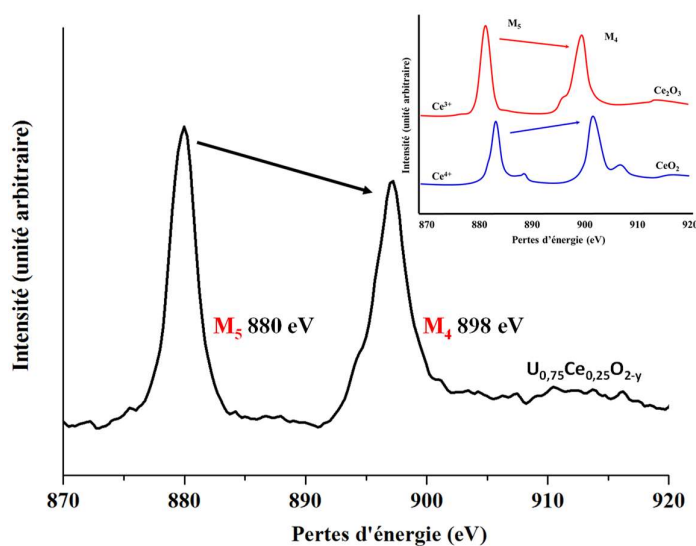


Figure 21. Spectre EELS enregistré sur l'un des grains de  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  dans la région des seuils  $M_5$  et  $M_4$  du Ce. Spectres de référence enregistrés pour les standards  $Ce_2O_3$  et  $CeO_2$  par Garvie et al. [165].

L'allure du spectre présenté sur la Figure 21 s'apparente à celle d'un oxyde de cérium (III). En particulier l'intensité du pic au seuil  $M_5$  est plus élevée qu'au seuil  $M_4$ , l'absence de pics satellites et un léger épaulement sur le pic  $M_4$  peuvent être observés. De plus, les positions des pics aux seuils  $M_5$  et  $M_4$  (respectivement à 880 et 898 eV) sont caractéristiques d'un oxyde de Ce(III). Ces résultats permettent de supposer que la majeure partie du cérium au sein du composé est présent sous la forme de Ce (III). Au sein des grains, le rapport  $[M_5] / [M_4]$  atteint  $1,14 \pm 0,06$ . En retenant comme d'autres auteurs [169], que le rapport  $[M_5] / [M_4]$  varie linéairement avec la proportion de Ce(III) dans l'oxyde (entre 0,90 pour  $CeO_2$  et 1,25 pour  $Ce_2O_3$ ), on peut supposer que  $68 \pm 17 \%$  du cérium dans les grains est présent au degré d'oxydation (III). La spectroscopie EELS au seuils  $M_5$  et  $M_4$  de l'uranium n'ayant pas permis d'identifier la présence d'U(V) dans ce composé, le mécanisme de compensation de charge privilégié serait l'incorporation de lacunes en oxygène. La composition exacte du solide est cependant difficile à déterminer précisément, c'est pourquoi la notation  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  a été adoptée. La présence de Ce(III) dans le composé  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  peut être liée au mode de préparation des pastilles. En effet, l'étape de frittage a lieu à  $1550^\circ C$  pendant 8 heures sous atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de l'uranium. Ces conditions sont suffisantes pour réduire le Ce(IV) en Ce(III).

Il apparait donc que le mécanisme de dissolution en milieu nitrique est nettement différent des deux autres milieux et gouverné par des réactions d'oxydo-réduction à l'interface solide/solution. Les résultats obtenus jusqu'ici mettent en évidence la particularité du milieu nitrique vis-à-vis de la dissolution de solutions solides d'oxydes à base d'uranium. Les résultats reportés dans la littérature indiquent que l'acide nitreux, HNO<sub>2</sub>, peut jouer un rôle de catalyseur dans le mécanisme conduisant à l'oxydation de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution. De nouvelles expériences de dissolution ont donc été menées de manière à mettre en évidence l'impact de l'acide nitreux.

Pour étudier spécifiquement le rôle de l'acide nitreux, des expériences de dissolution ont été menées sur des pastilles de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 1 mol.L<sup>-1</sup> à température ambiante et en présence de nitrate d'hydrazinium (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>). L'ion hydrazinium N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> réduit rapidement l'acide nitreux pour former N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O. C'est un réactif anti-nitreux fréquemment utilisé dans le cycle du combustible. D'autre part, des expériences de dissolution ont été réalisées dans HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et à différentes concentrations en NaNO<sub>2</sub> (de  $1 \times 10^{-2}$  à  $3 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>). Les calculs de spéciation du nitrite de sodium dans HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> indiquent que la majorité des ions nitrites sont présents sous la forme d'acide nitreux. L'ensemble des résultats obtenus dans les différents milieux acides préparés est reporté sur la Figure 22.

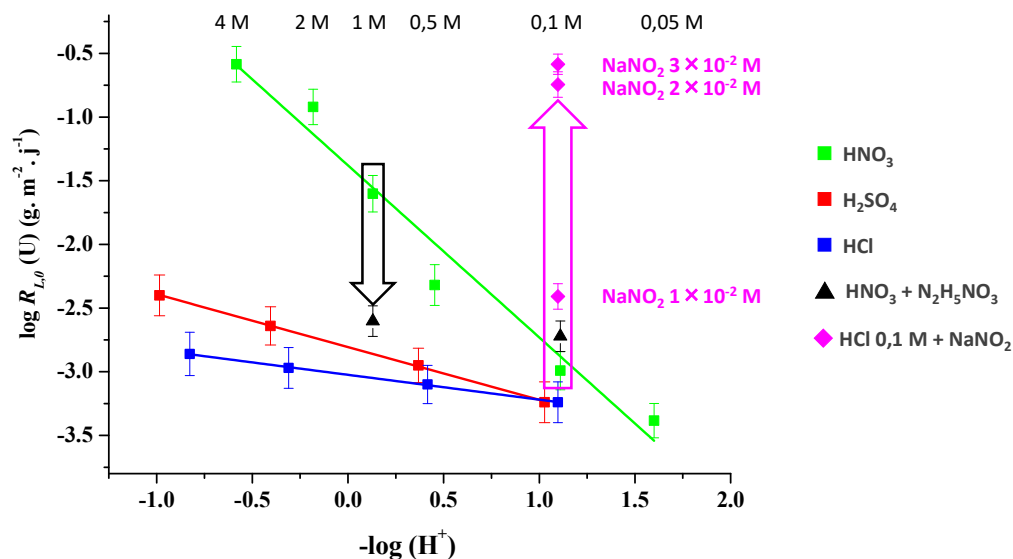


Figure 22. Variation de  $\log R_{L,0}(U)$  en fonction de  $\log(H^+)$  relevées lors de la dissolution à température ambiante d'un échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  en milieux chlorhydrique, sulfurique, nitrique ; en milieu acide nitrique 0,1 et 1 mol.L<sup>-1</sup> et en présence de nitrate d'hydrazinium ; et en milieu acide chlorhydrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en présence de nitrite de sodium.

Dans HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>, l'ajout d'un agent anti-nitieux conduit à une diminution de la vitesse de dissolution normalisée d'un facteur 10 environ pour atteindre une valeur proche de celles mesurées en milieux sulfurique et chlorhydrique à la même acidité. En revanche, en milieu acide nitrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, l'ajout d'hydrazinium ne conduit pas à une modification importante de la vitesse de dissolution normalisée. Ce résultat traduit la présence d'un seuil de concentration en dessous duquel la présence d'acide nitieux ne semble avoir aucun effet.

L'ajout de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de nitrite de sodium à une solution de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> conduit à une faible augmentation de la vitesse de dissolution. En revanche, l'ajout de 2×10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> conduit à une très forte accélération de la dissolution. Il existerait donc une valeur seuil comprise entre 10<sup>-2</sup> et 2×10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> d'acide nitieux au-delà de laquelle l'effet « catalytique » de cette espèce se ferait sentir. La Figure 23 permet de visualiser l'influence de la concentration en HNO<sub>2</sub> dans le milieu de dissolution sur la vitesse de dissolution normalisée.



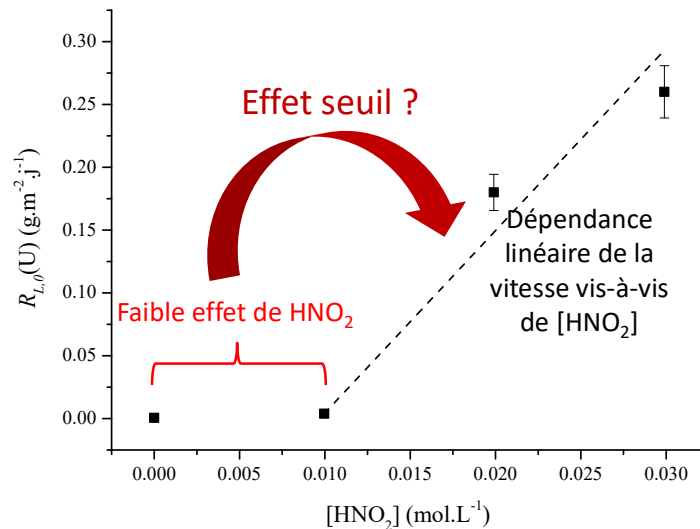


Figure 23. Variation de la vitesse de dissolution normalisée déterminée pour un échantillon fritté de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  dans  $HCl$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante en fonction de la concentration en  $HNO_2$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ikeda *et al.* [151] lors de la dissolution d'un échantillon pulvérulent de  $UO_2$  en milieu acide nitrique entre  $70^\circ C$  et  $90^\circ C$ . Ces auteurs ont quantifié la dépendance de la vitesse de dissolution normalisée de  $UO_2$  vis-à-vis de la concentration en  $HNO_2$  et en  $NO_3^-$ . Dans  $HNO_3$   $8 \text{ mol.L}^{-1}$ , Ikeda *et al.* ont montré que l'effet de la concentration en acide nitreux était sensible dès  $[HNO_2] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , la dépendance de la vitesse de dissolution normalisée vis-à-vis de  $[HNO_2]$  étant linéaire pour l'ensemble des conditions testées ( $[HNO_2] < 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $70^\circ C \leq T \leq 90^\circ C$ ). Par ailleurs, l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à  $NO_3^-$  atteignait 2,3 (pour  $4 \text{ mol.L}^{-1} \leq [NO_3^-] \leq 10 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ils ont également montré que la concentration en protons avait un effet négligeable sur la vitesse de dissolution par rapport aux deux espèces précédentes. A titre de comparaison, Taylor *et al.* [170] avaient montré que la vitesse de dissolution de pastilles de  $UO_2$  dans  $HNO_3$  2 à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$  dans une gamme de températures allant de  $20^\circ C$  à  $95^\circ C$  était proportionnelle à  $[HNO_3]^{2,3 \text{ à } 3,3}$ . Zhao et Chen [171] ont montré quant à eux, que lors de la dissolution de microsphère de  $UO_2$  assistée par micro-ondes, la vitesse de dissolution normalisée était proportionnelle à  $[HNO_3]^{1,58}$ . Ikeda *et al.* ont souligné que les espèces jouant un rôle dans le mécanisme de dissolution sont  $HNO_2$  et  $NO_3^-$  et non  $HNO_3$  ou  $H^+$ .

Dans le cas des solutions solides  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$ ,  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-\gamma}$  et  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ , les résultats obtenus nous orientent vers une conclusion similaire. La valeur fractionnaire de l'ordre partiel par rapport au proton obtenue dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique dilué ( $[HNO_3] < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) traduit la relativement faible influence de  $H^+$  dans le mécanisme de dissolution. En revanche des valeurs élevées et proches de celles reportées dans la littérature pour l'ordre partiel de la réaction de dissolution de  $UO_2$  vis-à-vis de  $NO_3^-$ , ont été déterminées dans l'acide nitrique concentré, traduisant un changement dans le mécanisme de dissolution prédominant. La similitude entre  $UO_2$  et les solutions solides à 75 % mol. en uranium est évidente dès lors que la dissolution a lieu dans l'acide nitrique concentré. L'oxydation de l'uranium(IV) à l'interface solide/solution par les espèces  $HNO_2$  et  $NO_3^-$  est le mécanisme prépondérant conduisant à la dissolution des solutions solides et masquant l'influence des éléments substitués à l'uranium au sein de la structure fluorine.

Il convient de mentionner à ce stade qu'un résultat similaire a été obtenu par Claparède *et al.* [59] lors d'une étude exhaustive de la cinétique de dissolution de solutions solides  $Th_{1-x}U_xO_2$  ( $0 \leq x \leq$

1) dans l'acide nitrique. Les Figure 24a et Figure 24b montrent respectivement la variation de l'ordre partiel de la réaction de dissolution en milieu  $\text{HNO}_3$  par rapport au proton ( $n_{H^+}$ ) en fonction de x dans  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  à 60°C et de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution ( $E_A$ ) dans l'acide nitrique à 2 mol.L<sup>-1</sup>.

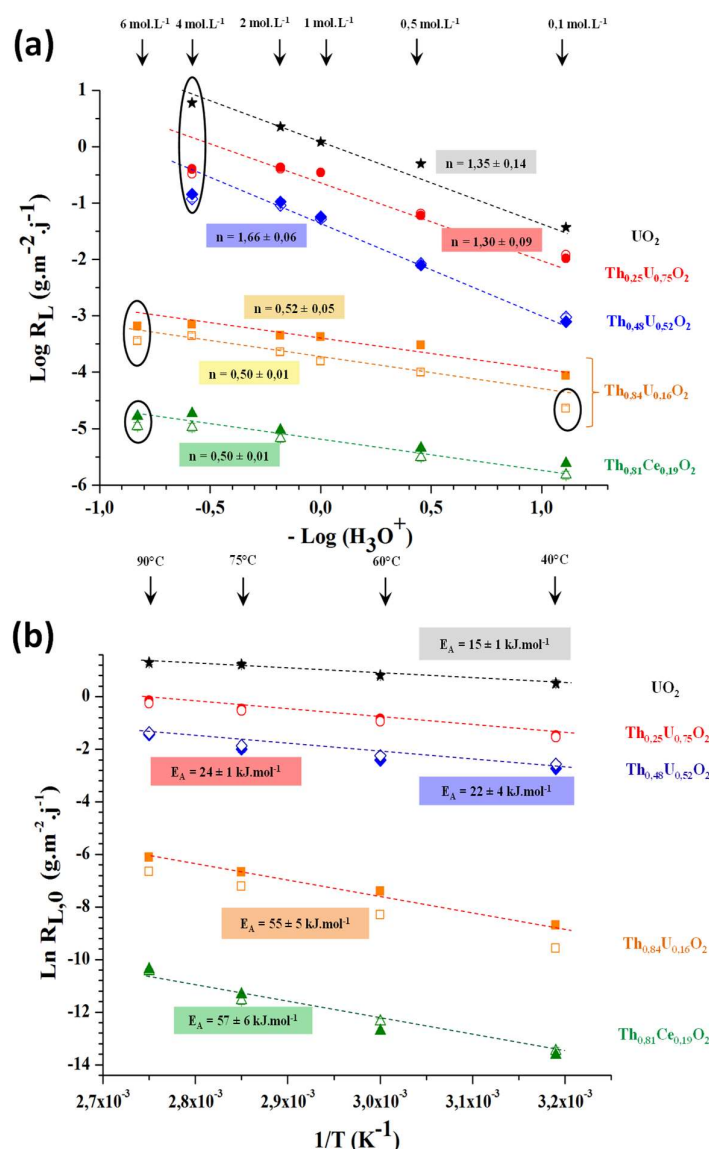


Figure 24. (a) Variation de  $\log R_{L,0}(i)$  ( $i = \text{U}$  : symboles pleins,  $\text{Th}$  : symboles vides) lors de la dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  à 60°C : ( $x = 0,16$  ;  $0,52$  ;  $0,75$  ;  $1$ ) et de  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$  en fonction de  $\log(\text{H}^+)$ . Les données entourées mettent en évidence un décalage par rapport à la tendance linéaire attribué soit à la saturation des sites réactifs (forte acidité), soit à la précipitation du thorium (faible acidité) [59]. (b) Variation de  $\text{Ln}(R_{L,0}(i))$  ( $i = \text{U}$  : symboles pleins,  $\text{Th}$  : symboles vides) en fonction de  $1/T$  (K<sup>-1</sup>) lors de la dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,16$  ;  $0,52$  ;  $0,75$  et  $1$ ) et de  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>.  $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$  est considéré comme matériau de référence peu sensible aux réactions rédox dans les conditions expérimentales de cette étude.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la teneur en uranium (IV) joue un rôle déterminant sur la vitesse de dissolution normalisée des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  en milieu nitrique. En effet, plus le taux d'incorporation en uranium augmente, plus la vitesse de dissolution normalisée est élevée. Par ailleurs, les solutions solides contenant moins de 16 % mol. d'uranium adoptent un comportement qui s'apparente à celui du dioxyde de thorium lors des tests de dissolution. En

revanche, dès 52 % mol. d'uranium, les solutions solides adoptent un comportement similaire à celui du dioxyde d'uranium. Ce changement de comportement se traduit d'une part par une augmentation significative de l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons ( $n_{H^+}$ ), passant de valeurs fractionnaires pour les composés à faibles teneurs, à des valeurs supérieures à 1 pour les composés à fortes teneurs en uranium. D'autre part, l'énergie d'activation apparente ( $E_A$ ) de la réaction de dissolution diminue fortement, passant de valeurs comprises entre 55 et 57  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les composés à faible teneur en uranium, à des valeurs plus faibles (15 à 24  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour les solides présentant de fortes teneurs en uranium. Les valeurs obtenues pour  $n_{H^+}$  et  $E_A$  pour les solutions solides contenant moins de 16 % mol. d'uranium sont compatibles avec un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions d'adsorption des protons à l'interface solide/solution et de désorption d'un complexe activé. Les valeurs obtenues pour les solutions solides à plus fortes teneurs en U montrent que les réactions à l'interface solide/solution conduisant à l'oxydation de U(IV) en U(VI) deviennent prépondérantes et que l'ordre partiel obtenu traduit également l'influence de l'évolution de la concentration des espèces oxydantes en milieu acide nitrique, notamment  $\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}_3^-$ . La diminution de l'énergie d'activation observée pourrait traduire le fait que la réaction est limitée cinétiquement par des phénomènes de transport à l'interface, mais peut également résulter de la dégradation de l'acide nitreux avec l'augmentation de la température.

Nous avons évoqué précédemment dans ce document le fait que l'évolution locale de la microstructure de solides en cours de dissolution renseignait sur les mécanismes de la dissolution. Différentes techniques ont pu être utilisées dans la littérature pour mettre en évidence l'évolution microstructurale de solides en cours de dissolution (*c.f.* paragraphe IV. 2. 2(c)). L'une des questions soulevées lors de la thèse de Florent Tocino ayant conduit à un important développement méthodologique et à la réalisation d'expériences originales était de savoir si ces changements observés en fonction de la teneur en uranium à l'échelle macroscopique se traduisaient aussi par une évolution microstructurale différente des pastilles frittées d'oxydes mixtes  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ .

#### IV. 3. 2. Mise en évidence de l'évolution microstructurale de l'interface solide/solution par une approche microscopique

Pour répondre à cette question deux pastilles de compositions  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  et  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  ont été préparées suivant le protocole présenté précédemment puis soumises à des tests de dissolution en conditions dynamiques respectivement dans  $\text{HNO}_3$  2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 90°C et  $\text{HNO}_3$  4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante. Le suivi *in operando* de l'évolution microstructurale de l'interface solide/solution a été réalisé par MEBE. Par rapport à d'autres techniques (VSI ou AFM), la microscopie électronique donne une information en deux dimensions. Néanmoins, la facilité d'accès, la résolution atteinte et le fait que l'intégrité de l'échantillon puisse être préservée par l'utilisation du mode environnemental rend cette technique particulièrement attractive.

Les pastilles ont été retirées du milieu de dissolution à intervalles de temps réguliers, plongées successivement pendant plusieurs minutes dans trois béchers contenant de l'eau distillée afin de stopper la réaction, puis la solution est simplement drainée avant le positionnement de la pastille dans la chambre du MEBE. Les conditions environnementales choisies (500 Pa, 2°C, 15 kV détecteur GSED, distance de travail = 8mm) ont permis de préserver l'intégrité de la surface de l'échantillon tout en garantissant une qualité d'imagerie optimale. Des images ont été enregistrées systématiquement dans des zones d'intérêt jugées représentatives et ayant été repérées au préalable sur les pastilles saines. L'acquisition et le traitement de ces images ont bénéficié du savoir-faire et de l'implication du L2ME

(Laboratoire d'étude de la Matière en Mode Environnemental) à l'ICSM, ainsi que du service d'informatique scientifique du CEA Marcoule.

*(a) Evolution de la surface spécifique de pastilles frittées en cours de dissolution*

Lors de l'étude de la dissolution de pastilles de  $UO_2$  dans l'acide nitrique, Taylor *et al.* [170] ou Fukasawa et Ozawa [172] ont montré que la surface spécifique de l'échantillon pouvait varier de manière significative et, de ce fait, modifier les relâchements élémentaires. Ces auteurs ont ainsi reporté que la surface spécifique du solide augmentait significativement en début de dissolution (jusqu'à un facteur 4 par rapport à la surface initiale) et atteignait un maximum pour des pertes de masses comprises entre 20 % et 30 %. Par la suite, la surface spécifique diminuait du fait de la disparition du solide. L'augmentation initiale de la surface spécifique pouvait être liée à la formation et le creusement de pores et de puits de corrosion localisés à la surface des grains ou au niveau de sites d'attaques préférentielles. Les joints de grains peuvent constituer des zones d'attaque préférentielle lors de la dissolution de matériaux oxydes frittés [60, 63, 114, 115]. En effet la jonction de deux cristaux d'orientations différentes donne naissance à un joint de grains au sein duquel le réseau cristallin est détérioré, diminuant ainsi localement l'énergie de cohésion du matériau. Ces points de faiblesse du matériau peuvent constituer des zones d'attaque préférentielle, en particulier lorsque les cristaux sains présentent une forte durabilité chimique. A la surface des grains, la présence de défauts cristallins (type dislocations) crée des points d'attaque préférentielle pour la solution lixivante. Au niveau de ces défauts, des puits de corrosion peuvent se former et leur géométrie évoluer. La poursuite de la réaction a pu conduire dans le cas des matériaux oxydes à la formation de puits de corrosion de forme cubique [60, 173] ou pyramidale [174], le reste du grain n'étant que peu ou pas altéré.

Le LIME, en collaboration avec le L2ME à l'ICSM, a développé une méthode originale de suivi *operando* de l'évolution de la surface spécifique de pastilles frittées par MEBE appelée SESAM (Study of Evolving Surface Area by Microscopy). Le principe de la méthode est résumé sur la Figure 25 et associe des mesures locales (images MEBE) à des mesures globales (pycnométrie He et mesures géométriques). Cette méthode est employée pour toutes les pastilles soumises à des tests de dissolution (y compris celles qui ne font pas l'objet d'un suivi *operando*) afin d'estimer au préalable leur surface spécifique et de comparer les échantillons entre eux.

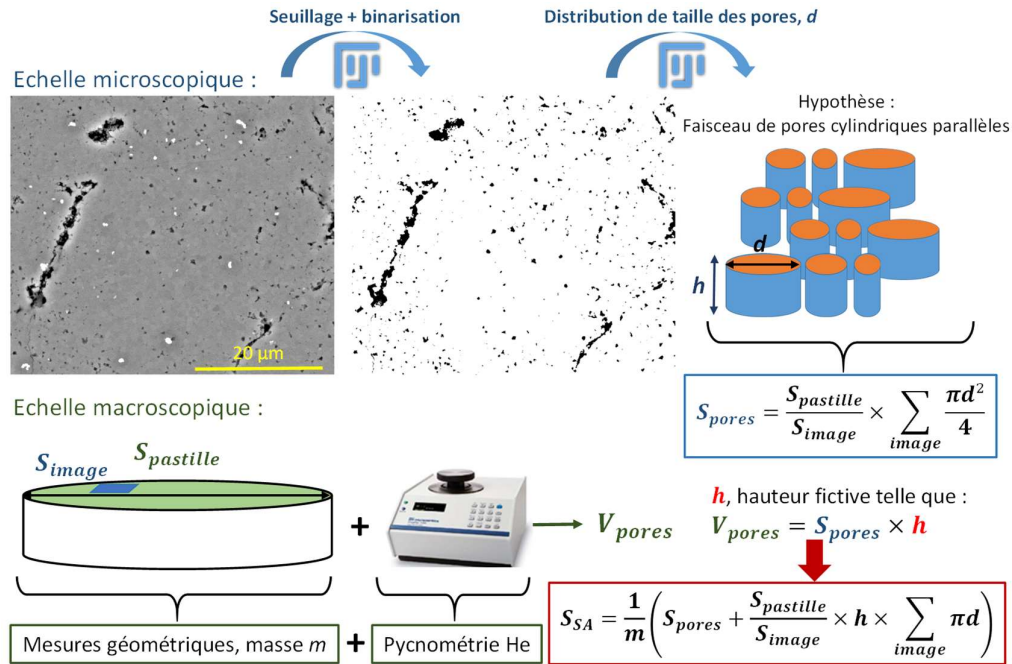


Figure 25. Principe de la méthode SESAM pour l'estimation de la surface spécifique ( $S_{SA}$  en  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) de pastilles frittées. La surface spécifique est assimilée à la surface développée par un faisceau parallèle de pores cylindriques non interconnectés et débouchant à la surface. La distribution de tailles des pores est déterminée par analyses d'images MEBE. Le volume de ces pores est déduit pour l'ensemble de la pastille de mesures géométrique et par pycnométrie He.

Dans le cadre de la thèse de Florent Tocino, des séquences d'images ont été enregistrées pour  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  et  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$  en cours de dissolution et chaque image traitée par la méthode SESAM. Parallèlement, des prélèvements réguliers de la solution ont été réalisés et analysés par ICP-AES afin de calculer les pertes de masses normalisées  $N_L(U)$  et  $N_L(Th)$  ( $g \cdot m^{-2}$ ). La Figure 26 et la Figure 27 présentent les résultats obtenus respectivement pour l'échantillon  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  et pour  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ .

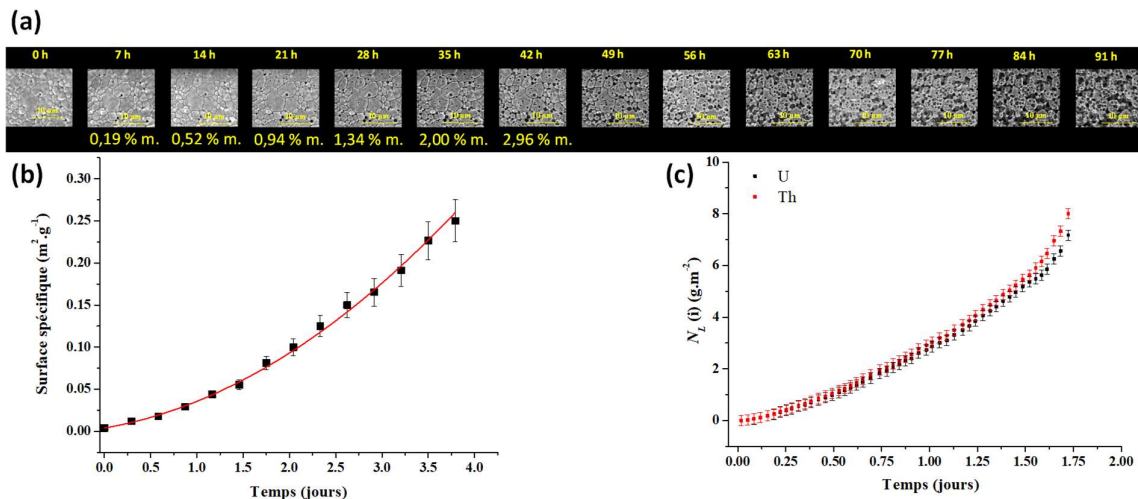


Figure 26. (a) Séquence d'images enregistrées lors de la dissolution d'une pastille de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$   $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  à  $90^\circ C$  (la durée de dissolution et le pourcentage massique dissous, lorsqu'il a été mesuré, est indiqué pour chaque image). (b) Evolution de la surface spécifique de la pastille estimée par la méthode SESAM. (c) Pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution (la surface spécifique initiale a été considérée comme constante pour la normalisation).

Le traitement des images enregistrées au cours de la dissolution de la pastille de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  par la méthode SESAM a permis de calculer la surface spécifique  $S_{SA}(t)$  au moments des observations par MEBE. L'évolution de  $S_{SA}(t)$  avec la durée de dissolution est importante et parabolique (Figure 26b). L'évolution des pertes de masse normalisées relevées pour le thorium et l'uranium en considérant que la surface spécifique est constante présente une allure analogue (Figure 26c), traduisant une augmentation régulière de la vitesse de dissolution normalisée.

L'évolution de la surface spécifique  $S_{SA}(t)$  pour la pastille de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  présentée Figure 27b est quant à elle, linéaire. L'évolution des pertes de masse normalisées relevées pour Th et U en considérant que la surface spécifique est constante présente plutôt deux régions (Figure 27c) : une période initiale au cours de laquelle les pertes de masse normalisées évoluent lentement et de façon linéaire, suivi d'une autre période durant laquelle l'évolution des pertes de masse normalisées est également linéaire mais plus rapide. De façon surprenante, si la dissolution est parfaitement congruente lors de la période initiale, la vitesse de relâchement du thorium devient supérieure d'un facteur 2 environ à celle de l'uranium lors de la seconde période.

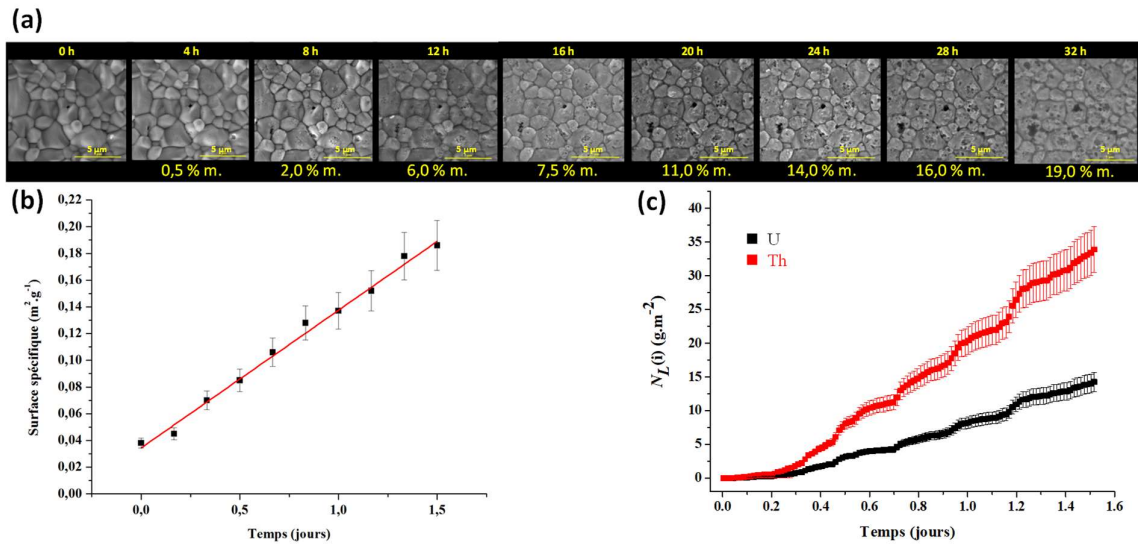


Figure 27. (a) Séquence d'images enregistrées lors de la dissolution d'une pastille de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (la durée de dissolution et le pourcentage massique dissous, lorsqu'il a été mesuré, est indiqué pour chaque image). (b) Evolution de la surface spécifique de la pastille estimée par la méthode SESAM. (c) Pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution (la surface spécifique initiale a été considérée comme constante pour la normalisation).

Il est possible de corriger la perte de masse normalisée afin de prendre en compte l'évolution de la surface spécifique au cours du temps. L'expression suivante a été utilisée pour effectuer cette correction :

$$N_L(i, t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S_{SA}(t-1) \times \left[ m_0 - \frac{m_i(t-1)}{f_i} \right]} \quad (32)$$

La Figure 28 montre l'impact de la prise en compte de l'évolution de la surface spécifique sur les valeurs de la perte de masse normalisée relevée pour l'uranium lors de la dissolution de chacune des deux pastilles.



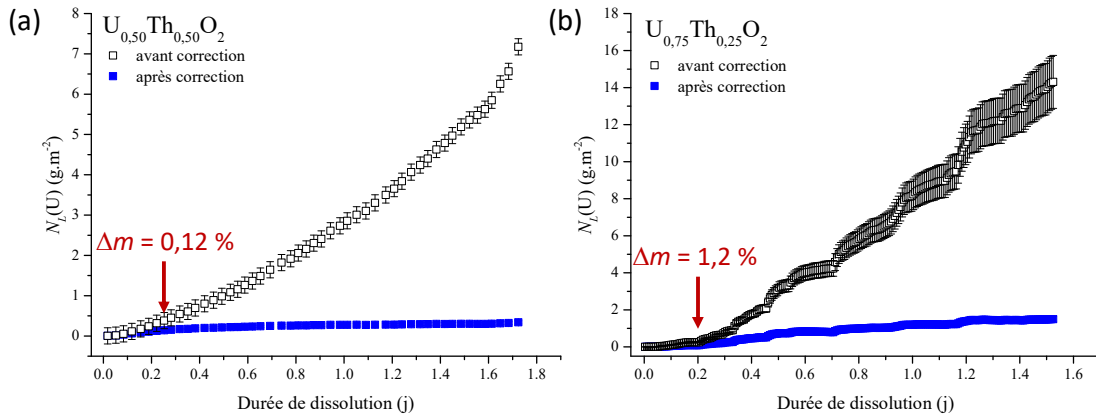


Figure 28. Evolutions de  $N_L(U)$  relevées lors de la dissolution d'une pastille (a) de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  dans  $HNO_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> à 90°C et (b) de  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$  dans  $HNO_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 25°C avant et après prise en compte de l'évolution de la surface spécifique.

Dans le cas de la pastille de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ , la correction réalisée conduit à une évolution quasi linéaire de  $N_L(U)$ . Il est alors possible d'évaluer une vitesse de dissolution qui devient quasi-constante tout au long de l'expérience et atteint  $R_{L,0}(U) = 0,40 \pm 0,01$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les mêmes conditions par Claparède *et al.* [59] pour un échantillon pulvérulent de même composition :  $R_{L,0}(U) = 0,25 \pm 0,04$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Après prise en compte de l'augmentation de la surface spécifique causée par la dissolution, l'impact de paramètres microstructuraux est donc faible, la vitesse de dissolution normalisée d'un échantillon pulvérulent est représentative de celle déterminée pour une pastille frittée. Par ailleurs, il est important de constater pour ce composé que l'effet de l'augmentation de la surface spécifique devient significatif à partir de 6 heures de dissolution dans les conditions testées, soit pour une perte de masse de la pastille de 0,12 %.

Dans le cas de la pastille de  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ , la prise en compte de l'augmentation de la surface spécifique ne conduit pas à une modification de la forme des courbes  $N_L(U,t)$ , mais à une diminution de la vitesse de dissolution normalisée enregistrée notamment dans le second régime ( $t > 0,2$  j). Pour l'uranium, il devient d'ailleurs difficile de distinguer deux régimes de dissolution. Après correction, la vitesse de dissolution normalisée atteint :  $R_{L,0}(U) = 0,7 \pm 0,1$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Tout comme pour  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ , cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les mêmes conditions par Claparède *et al.* [59] pour un échantillon pulvérulent :  $R_{L,0}(U) = 0,15 \pm 0,05$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Néanmoins dans ce cas, la vitesse corrigée reste supérieure à celle déterminée sur l'échantillon pulvérulent de même composition, l'impact de paramètres microstructuraux est significatif pour cette composition. Par ailleurs, il est important de constater pour ce solide que l'effet de l'augmentation de la surface spécifique influence significativement les valeurs de  $N_L(U)$  à partir de 5 heures de dissolution dans les conditions testées, soit pour une perte de masse de la pastille de 1,2 %.

La Figure 29 représente l'évolution relative de la surface spécifique de chaque pastille par rapport à leur surface initiale (qui était comparable).

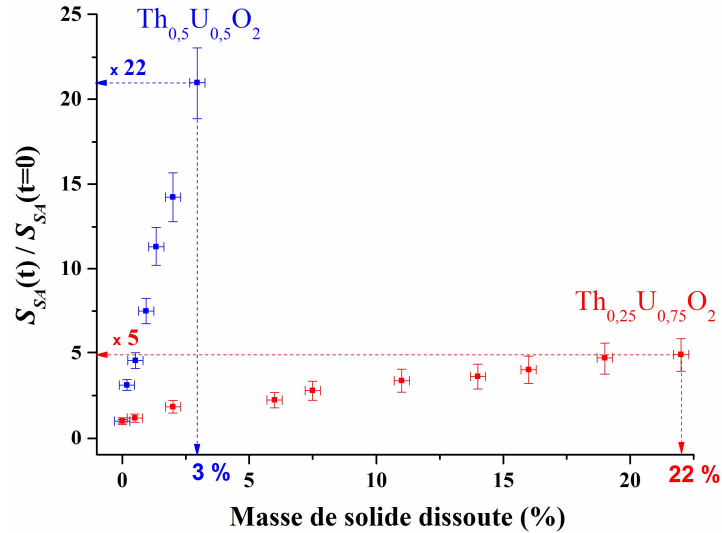


Figure 29. Variation du rapport  $S_{SA}(t)/S_{SA}(t=0)$  en fonction de la perte de masse des pastilles frittées de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  et de  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$  respectivement dans  $HNO_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante.

Sur cette figure, il apparaît clairement une différence en termes d'évolution de la surface spécifique en cours de dissolution des deux pastilles frittées. En effet, la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  provoque une augmentation rapide et très marquée du rapport  $S_{SA}/S_{SA}(t=0)$  ( $\times 21$  pour seulement 3 % de matériau dissous). Comparativement, la dissolution d'un échantillon fritté de  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$  conduit à une augmentation beaucoup moins prononcée puisque la surface spécifique a été multipliée par un facteur 5 lorsqu'une perte de masse de 22 % est atteinte. Cette étude montre que la vitesse de dissolution normalisée  $R_{L,0}(i)$  est très rapidement influencée par l'augmentation de la surface spécifique du matériau. A l'échelle macroscopique, il convient donc de relever les vitesses de dissolution d'échantillons frittés pour de faibles avancements de la réaction si aucune correction n'est réalisée.

Afin d'expliquer cette différence dans l'évolution de la surface spécifique, l'analyse des images MEBE enregistrées au cours de la dissolution est nécessaire.

#### (b) Mise en évidence de sites actifs pour la dissolution

Le suivi *operando* de la dissolution des deux pastilles frittées a été réalisé par MEBE à différents grossissements afin de mettre en évidence l'existence de zones d'attaques préférentielles au sein de l'échantillon. La Figure 30 et la Figure 31 présentent une sélection d'images enregistrées à fort grossissement lors de la dissolution de la pastille de  $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$  et de  $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ , respectivement.



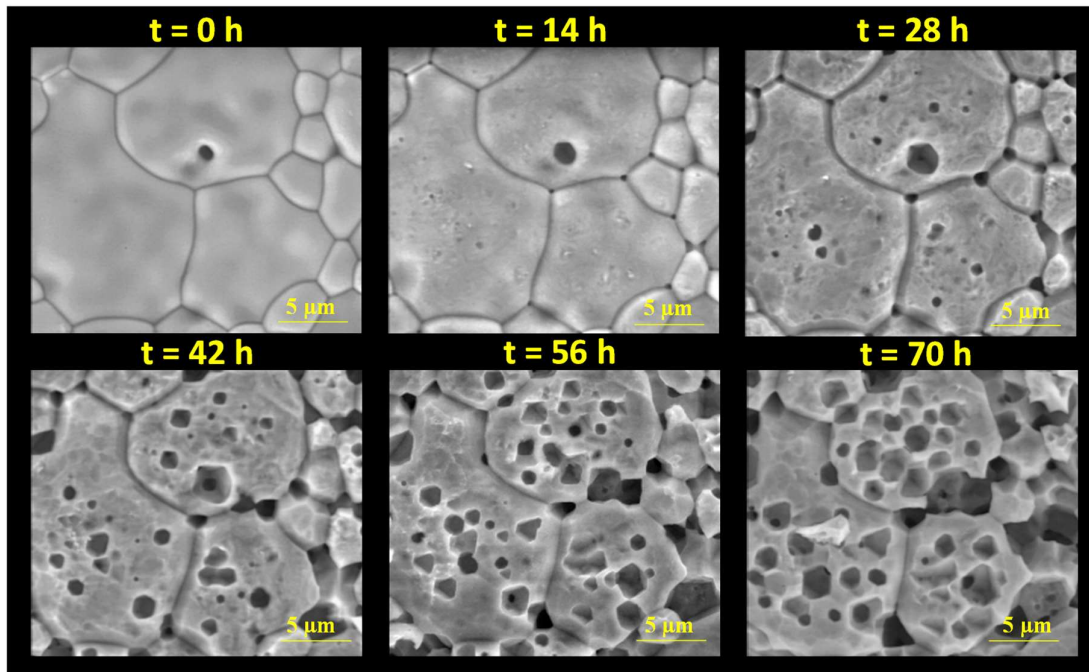


Figure 30. Séquence d'images MEBE (mode SE) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées à fort grossissement au cours de la dissolution de la pastille frittée de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  ( $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup>, 90°C).

D'après ces observations, il apparaît clairement que l'attaque de la surface de la pastille frittée de composition  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  par la solution acide intervient de manière hétérogène, mettant en évidence l'existence de zones d'attaques préférentielles. Lors des 28 premières heures, la dissolution du matériau intervient majoritairement au niveau des joints de grains, des jonctions triples et des pores intra-granulaires préexistants qui constituent des zones de faiblesse du matériau. Des puits de corrosion apparaissent simultanément à la surface des grains. D'abord de faible dimension, ces puits s'élargissent et se creusent lorsque la dissolution progresse. La forme des puits de corrosion évolue également vers une géométrie mieux définie (cubique ou pyramidale). Cette attaque hétérogène de la surface de l'échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  est corrélée à une évolution non-linéaire de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM (Figure 26b).

Les micrographies enregistrées lors de la dissolution de la pastille frittée de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  montrent une altération relativement homogène de cet échantillon. Contrairement à ce qui est observé pour l'échantillon fritté de  $\text{U}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{O}_2$ , l'attaque préférentielle des jonctions triples et des joints de grains n'est pas évidente. Les pores intra-granulaires constituent encore des zones où la dissolution semble s'opérer préférentiellement. Néanmoins, l'attaque des grains est généralisée, sans que le développement de puits de corrosion de forme bien définie soit observable. Cette attaque plus homogène de la surface de l'échantillon riche en uranium est corrélée à une évolution linéaire de la surface spécifique déterminée par la méthode SESAM (Figure 27-b).

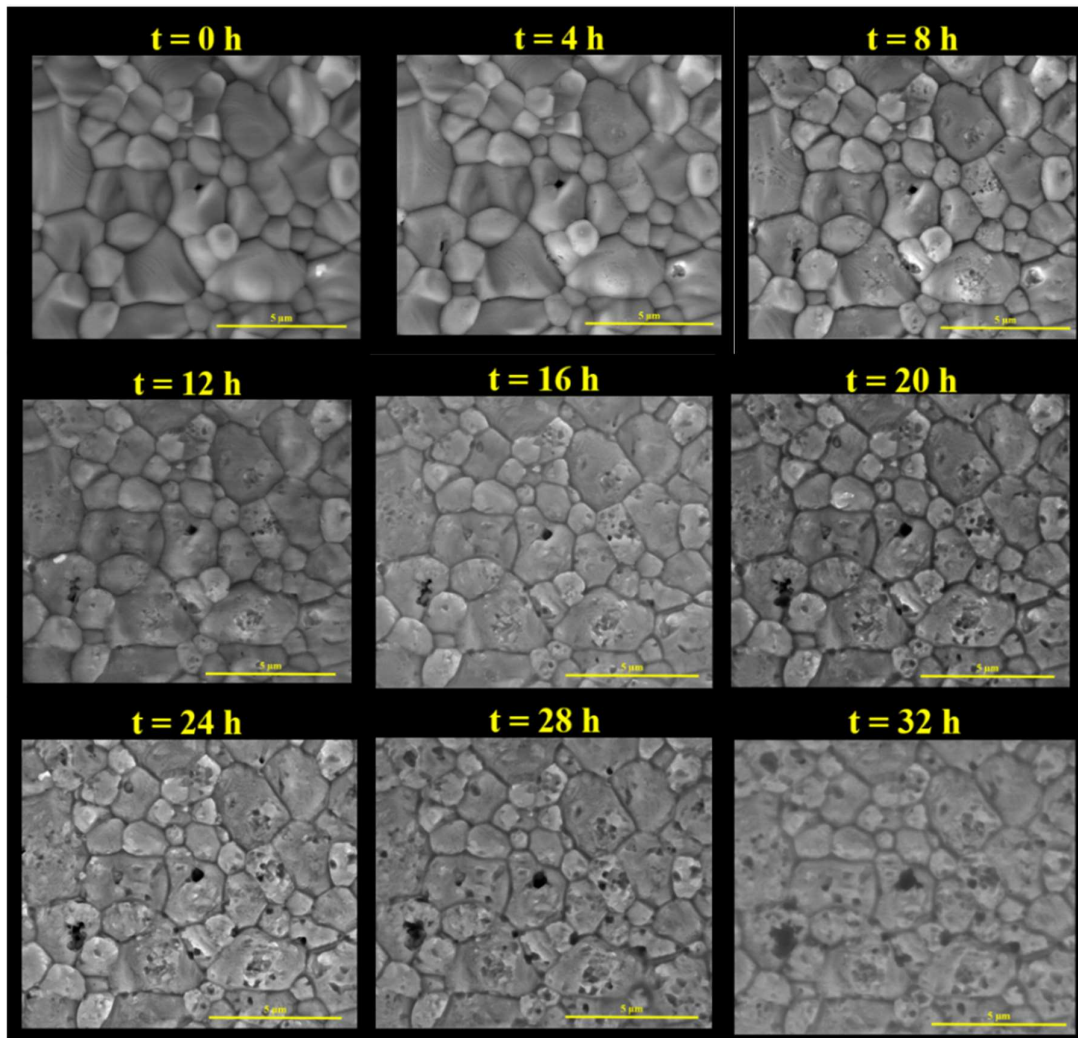


Figure 31. Séquence d'images MEBE (mode SE) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées à fort grossissement au cours de la dissolution de la pastille frittée de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  ( $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>, 25°C).

Cette analyse qualitative de la séquence d'images enregistrées dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{U}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{O}_2$  a été complétée par une première tentative de quantification de l'évolution de la surface développée par chacune des zones d'attaques préférentielles identifiées. Dans cette optique, le service d'informatique scientifique du CEA Marcoule a développé une première version d'un logiciel d'analyse et de traitement des images MEBE appelé SIP2D (Specific Interest Points Detection during Dissolution). L'utilisation d'algorithmes sophistiqués permet de détecter les contours d'objets tels que des pores ou des grains en se basant sur la variation locale des niveaux de gris de l'image, puis de classer ces objets. Cette méthode de détection et de suivi de points d'intérêt n'est toutefois pas applicable à toutes les séquences d'images. En particulier, pour l'échantillon de composition  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ , SIP2D n'identifie pas de zones dont les contours soient suffisamment marqués pour être détectés, puis classés, par les algorithmes utilisés. En revanche, SIP2D a fourni des résultats quantitatifs concernant l'évolution de la surface développée par différents objets dans la séquence d'images présentée sur la Figure 30. Les objets détectés par SIP2D sont les joints de grains, les pores intra-granulaires et inter-granulaires. La surface des grains est calculée comme la différence entre la surface totale de l'image et la somme des surfaces des différents objets détectés. La Figure 32 présente les résultats obtenus avec SIP2D pour cette séquence d'images.

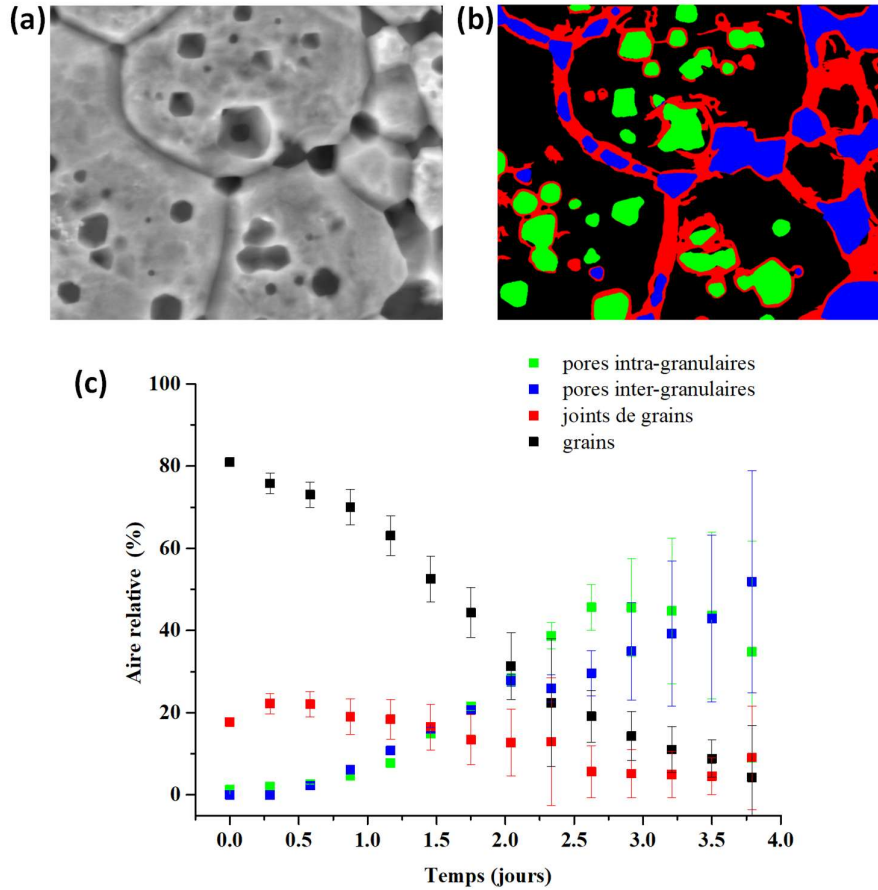


Figure 32. (a) Micrographie MEBE et (b) image correspondante après analyse des différentes zones d'intérêt par SIP2D. En vert apparaissent les pores intra-granulaires, en rouge les joints de grains, en bleu les pores inter-granulaires et en noir la surface des grains. (c) Evolution de l'aire de l'image occupée par chaque zone d'intérêt détectée et classifiée par SIP2D en fonction de la durée de dissolution (chaque point correspond au traitement d'une image de la séquence enregistrée).

L'analyse des résultats présentés sur la Figure 32c montre qu'en début de dissolution, la majeure partie de la surface (environ 80 %) est associée aux grains, tandis que les joints de grains représentent pratiquement 20 % de la surface et les pores intra- ou inter-granulaires quelques %. Cette répartition évolue de manière significative en cours de dissolution, notamment en raison de l'augmentation très importante de la taille des pores. Ainsi, après 2 jours de dissolution, la répartition s'établit à 32 % de grains, 12 % de joints de grains et 30 % de pores intra- ou inter-granulaires. Pour des durées de dissolution supérieures, les incertitudes associées aux mesures deviennent très importantes, rendant difficile toute interprétation. Toutefois, l'analyse des résultats montre une augmentation nette de la contribution des pores en cours de dissolution. Ces résultats indiquent que le développement de la surface spécifique est au départ associé à la dissolution des joints de grains, puis dans un second temps, majoritairement à celle des pores.

#### (c) Lien entre évolution microstructurale et mécanismes de dissolution

L'étude de la dissolution d'échantillons pulvérulents de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $0,16 \leq x \leq 1$ ) en milieu  $\text{HNO}_3$  réalisée à l'échelle macroscopique par Claparède *et al.* [59] montre que la teneur en uranium (IV) joue un rôle déterminant sur la vitesse et le mécanisme de dissolution. La vitesse de dissolution normalisée augmente avec la teneur en uranium dans les solutions solides quelles que soient les conditions

employées. Par ailleurs, un changement significatif dans les valeurs de l'ordre partiel par rapport aux protons et de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution est observé entre les solutions solides contenant moins de 16 % mol. d'uranium et celles contenant plus de 52 % mol. d'uranium (Figure 33). Bien que les vitesses de dissolution soient différentes, les solutions faiblement chargées en uranium adoptent un comportement s'apparentant à celui de  $\text{ThO}_2$  (valeurs de  $n_{H^+}$  fractionnaires et  $E_A$  de l'ordre de  $55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), tandis que les solutions solides plus chargées en uranium adoptent un comportement similaire à celui de  $\text{UO}_2$  (valeurs de  $n_{H^+} \geq 1,3$  et  $E_A$  de l'ordre de  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les valeurs obtenues pour  $n_{H^+}$  et  $E_A$  pour les solutions solides contenant moins de 16 % mol. d'uranium sont compatibles avec un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions d'adsorption des protons à l'interface solide/solution et de désorption d'un complexe activé. Les valeurs obtenues pour les solutions solides à plus fortes teneurs en uranium montrent que les réactions à l'interface solide/solution conduisant à l'oxydation de U(IV) en U(VI) deviennent prépondérantes et que l'ordre partiel obtenu traduit également l'influence de l'évolution des concentrations des espèces oxydantes présentes dans l'acide nitrique. La diminution de l'énergie d'activation observée pourrait traduire le fait que la réaction est limitée cinétiquement par des phénomènes de transport à l'interface, mais peut également résulter de la dégradation de l'acide nitreux avec l'augmentation de la température.

Parallèlement à cette étude sur poudre, l'étude multiparamétrique de la cinétique de dissolution de pastilles frittées de composition  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  a été réalisée. En milieu acide nitrique, l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'activité en protons atteint  $n_{H^+} = 1,4 \pm 0,1$ , soit une valeur parfaitement cohérente avec celle obtenue sur échantillons pulvérulents. En outre, les expériences de dissolution dans différents milieux acides et en présence ou non, d'acide nitreux ont confirmé le rôle clef de cette espèce dans le mécanisme de la dissolution oxydante de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ , ainsi que le faible impact de l'activité des protons, comme précédemment reporté dans le cas de la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans l'acide nitrique.

L'étude à l'échelle microscopique de l'évolution de la géométrie de l'interface solide/solution révèle également un changement net de comportement entre les pastilles frittées de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  et de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  dissoutes en milieu acide nitrique. La surface spécifique augmente linéairement lors de la dissolution de l'échantillon le plus riche en uranium. L'augmentation observée est toutefois modérée puisque la surface spécifique initiale est multipliée par 5 lorsque la perte de masse de la pastille atteint 22 %. D'autre part, l'existence de zones de dissolution préférentielle n'a pas été mise en évidence, et la dissolution apparaît spatialement homogène.

L'évolution microstructurale en cours de dissolution de la pastille frittée de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  est radicalement différente de la celle de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ , ceci alors que dans les conditions testées, les vitesses de dissolution mesurées à l'échelle macroscopique sont proches ( $R_{L,0}(\text{U}) = 0,4 \pm 0,01 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  contre  $R_{L,0}(\text{U}) = 0,7 \pm 0,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ ). L'augmentation de la surface spécifique lors de la dissolution est non linéaire et d'une plus grande ampleur que dans le cas de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ . En effet, pour  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ , la surface spécifique augmente d'un facteur 21 lorsque la perte de masse de la pastille atteint seulement 3 %. D'autre part, la dissolution apparaît localisée préférentiellement au niveau des joints de grains et des pores préexistants. La formation de puits de corrosion dont la géométrie évolue vers des formes cubiques ou pyramidales est généralisée. Ces observations conduisent à la conclusion que les défauts initialement présents dans le matériau après frittage constituent des points d'attaque préférentielle.

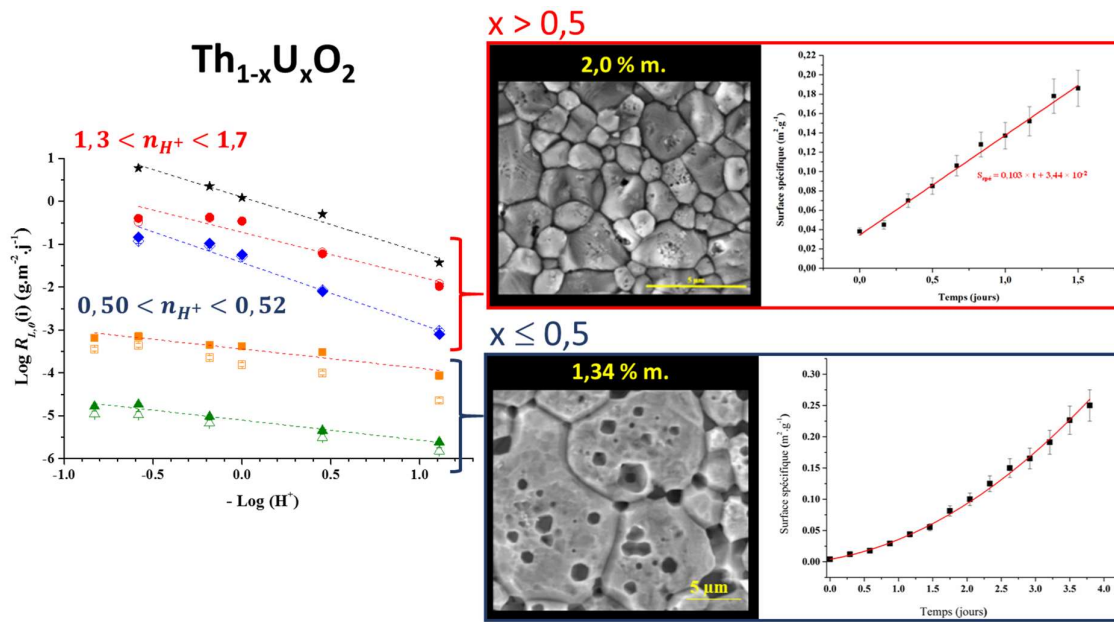


Figure 33. Variation de la vitesse de dissolution normalisée en milieu  $\text{HNO}_3$  à température ambiante des solutions solides de composition  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  ( $0,16 \leq x \leq 1$ ) en fonction de  $\log(\text{H}^+)$ . Micrographie MEBE de la surface d'une pastille frittée de  $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$  dissoute dans  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à température ambiante pour une perte de masse de 2,0 % et évolution de la surface spécifique de la pastille en cours de dissolution déterminée par la méthode SESAM. Micrographie MEBE de la surface d'une pastille frittée de  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  dissoute dans  $\text{HNO}_3$  2 mol.L<sup>-1</sup> à 90°C pour une perte de masse de 1,34 % et évolution de la surface spécifique de la pastille en cours de dissolution déterminée par la méthode SESAM.

Le basculement d'un mécanisme prédominant à l'autre en fonction de la teneur en uranium des solutions solides de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  mis en évidence à l'échelle macroscopique pour des échantillons pulvérulents, se traduit donc par des évolutions microstructurales différentes des échantillons frittés. L'effet de l'hétérogénéité spatiale de la réactivité de surface paraît « masqué » pour les composés riches en uranium, pour lesquels la réaction d'oxydation de U(IV) par les espèces réactives présentes dans l'acide nitrique est prédominante. Cet effet est encore visible pour les solutions solides à plus faible teneur en uranium, ce qui implique que des réactions de surface ayant lieu au niveau de sites énergétiquement favorables ont une influence qui reste non négligeable dans le mécanisme global de dissolution.

Il convient toutefois d'achever cette partie en précisant qu'il est difficile de découpler totalement évolution microstructurale de l'interface solide/solution et cinétique macroscopique de dissolution, en particulier pour un mécanisme catalysé comme celui de la dissolution de  $\text{UO}_2$  dans l'acide nitrique. En effet, la géométrie de l'interface solide/solution peut dans certaines conditions favoriser l'accumulation des espèces réactives (par exemple à l'intérieur des pores, des puits de corrosion ou des fissures) et donc augmenter localement la vitesse de dissolution. Au contraire, une géométrie particulière peut conduire au développement de zones de faible renouvellement des espèces réactives apportées par la solution fraîche, dans ce cas à l'échelle macroscopique, la cinétique de dissolution apparaîtra contrôlée par des étapes de transport par diffusion. Dans une récente revue de la littérature concernant la dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu nitrique, Marc *et al.* [175] avancent notamment cet argument pour expliquer la disparité des valeurs d'ordre partiel de réaction et d'énergie d'activation reportées dans la littérature. Les résultats pionniers obtenus lors de la thèse de

Florent Tocino semblent confirmer cette hypothèse et illustrent la pertinence d'une approche multi-échelle de la dissolution.





## IV. 4. Thermodynamique de dissolution de phases uranifères et thorifères : applications pour l'amont et l'aval du cycle du combustible

La méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques de phases uranifères et thorifères développée au LIME a été présentée précédemment (paragraphe IV. 2. 3). Les résultats obtenus pour trois exemples de phases sont détaillés ci-après. **A ce stade, rappelons que le choix des phases uranifères d'intérêt prioritaire est fondé sur leur occurrence naturelle ou sur des problématiques spécifiques posées dans les procédés du cycle du combustible nucléaire.** Le premier exemple concerne l'étude de la solubilité de la méta-torbernite,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  réalisée dans le cadre de la thèse de Fanny Crétaz [21] et ayant donné lieu à une publication fournie en annexe de ce mémoire [20]. Les propriétés thermodynamiques intéressantes de la méta-torbernite ont par la suite, été exploitées en vue de l'immobilisation de l'uranyle contenu dans les eaux d'exhaure des mines. La méthode développée a fait l'objet d'un brevet déposé en 2016. Le second exemple d'intérêt à la fois pour des problématiques relevant de l'amont et de l'aval du cycle est celui de la coffinite,  $\text{USiO}_4$  et des solutions solides d'uranothorite associées,  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ . L'une des publications relatives à ce travail est fournie en annexe de ce mémoire [126]. Enfin, le troisième exemple concerne l'étude de la stabilité relative des phases monazites,  $\text{LnPO}_4$  et rhabdophanes  $\text{LnPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$  réalisée dans le cadre de la thèse de Clémence Gausse [64]. La monazite étant considérée comme une matrice d'intérêt pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs (publication également fournie en annexe de ce mémoire [176]).

### IV. 4. 1. La méta-torbernite : des mesures de solubilité à la remédiation de sites miniers

#### *(a) Propriétés thermodynamiques de la méta-torbernite*

La méta-torbernite a été identifiée par AREVA Mines, commanditaire de la thèse de Fanny Crétaz [21], comme une phase d'intérêt à la fois en tant que ressource potentielle d'uranium, mais aussi en tant que piège pour l'uranium mobile dans l'environnement. Le protocole de synthèse d'échantillons synthétiques de méta-torbernite, première étape de la méthodologie utilisée pour la détermination des grandeurs thermodynamiques, a été décrite précédemment (IV. 2. 1(a)). Au cours de la synthèse réalisée par précipitation directe à différentes températures (296 - 333 K), des prélèvements réguliers de la solution ont été réalisés et des analyses élémentaires par ICP-AES ont été effectuées afin de déterminer la constante de solubilité de cette phase en atteignant l'équilibre par sur-saturation. La composition initiale de la solution, imposée par le protocole de synthèse, consistait en un mélange stœchiométrique de nitrate d'uranyle et de chlorure de cuivre dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 mol.L<sup>-1</sup>. Les échantillons obtenus ont été systématiquement caractérisés à l'issue des expériences de solubilité par DRX sur poudres, MEB X-EDS et spectroscopie Raman. Seule la phase méta-torbernite de composition,  $(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Cu}_{0,8}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$  a été identifiée comme produit de la réaction.

Les échantillons obtenus ont ensuite été placés dans différents milieux de dissolution afin de réaliser les expériences de solubilité par sous-saturation. L'objectif est de démontrer la réversibilité de l'équilibre atteint en comparant les constantes de solubilité standard obtenues par sur- et sous-saturation. Les expériences de dissolution ont été menées dans  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> à différentes températures (277 K, 296 K et 313 K). La comparaison des résultats obtenus dans ces différents milieux a permis de valider les calculs de spéciation des éléments constitutifs de la phase. A la fin des expériences de dissolution, les échantillons ont été à nouveau caractérisés afin de vérifier que la composition de la phase solide demeurait inchangée.



Au cours de ces différentes expériences, le pH de la solution à l'équilibre a été déterminé en étalonnant la sonde de mesure dans différentes solutions titrées de  $\text{HNO}_3$  pour lesquelles la force ionique a été maintenue à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en ajoutant la quantité nécessaire de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  ou  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . L'équilibre est considéré comme étant atteint, lorsque les résultats obtenus pour au moins trois mesures successives des concentrations élémentaires (U, P et Cu) et du pH ne sont pas significativement différentes. Les valeurs moyennes de ces concentrations et du pH ont été considérées ensuite dans le calcul des constantes de solubilité standard.

La Figure 34 présente à titre d'exemple, l'évolution des concentrations élémentaires enregistrées lors de la précipitation de la méta-torbernite à 333 K et de la dissolution d'un échantillon synthétique en milieu acide nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 296 K.

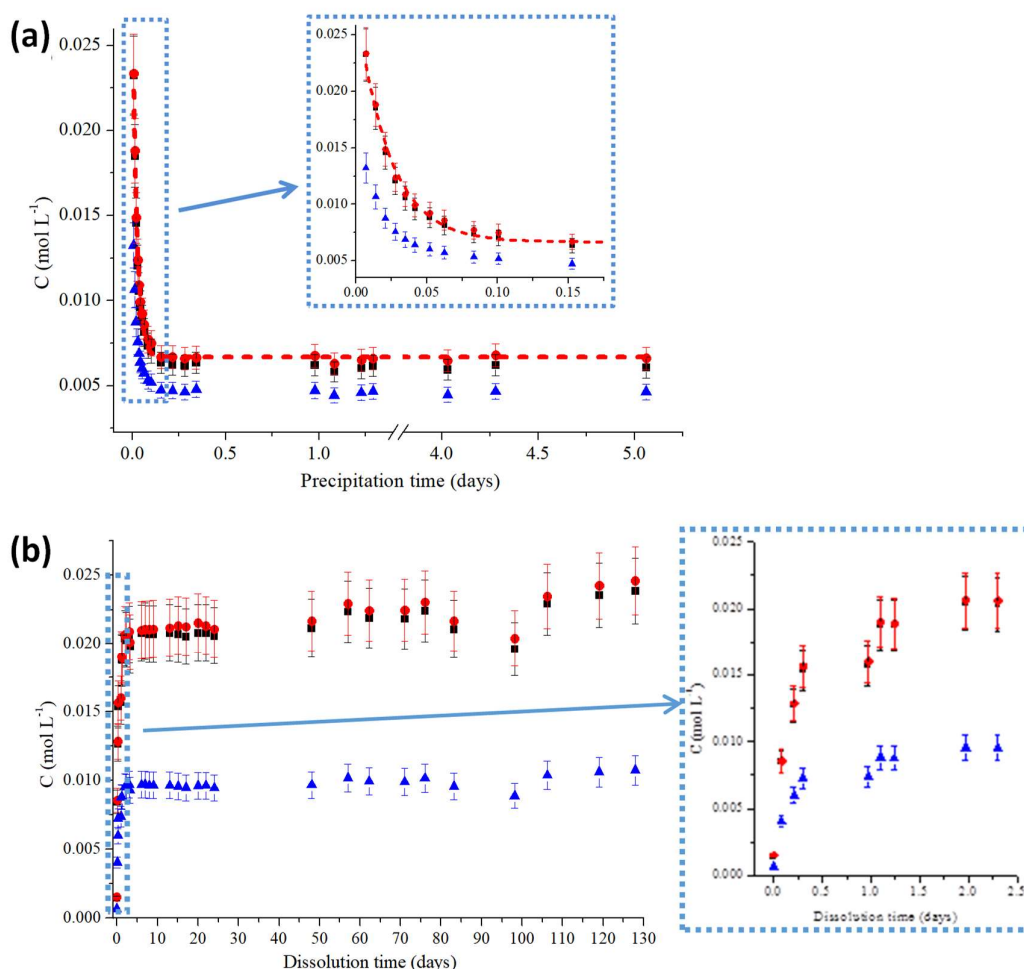


Figure 34. Evolution des concentrations élémentaires  $C_{\text{U}}$  (■),  $C_{\text{P}}$  (●) et  $C_{\text{Cu}}$  (▲) déterminées lors (a) : de la précipitation de la méta-torbernite à 333 K dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et zoom sur les 4 premières heures. (b) : de la dissolution de la méta-torbernite synthétique dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 296 K et zoom sur les 2 premiers jours.

Quelles que soient les conditions imposées, la précipitation et la dissolution de la méta-torbernite sont congruentes. Les rapports stœchiométriques des concentrations élémentaires en solution correspondent aux rapports dans la phase solide (U : P : Cu = 1 : 1 : 0,4). La cinétique de précipitation est rapide et un état stationnaire est atteint au bout de quelques heures. Lors de la dissolution, un état stationnaire est atteint au bout de 6 jours à 277 K et au bout de 2 jours à 313 K.

Pour la première fois, le comportement lors de tests de dissolution d'un échantillon synthétique a été comparé à celui d'un échantillon naturel de méta-torbernite en provenance de la mine de Margabal (Entraygues-sur-Truyère, Aveyron, France). Les expériences de dissolution de l'échantillon naturel ont été réalisées suivant le même protocole que pour l'échantillon synthétique et dans  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $296 \text{ K}$ .

La Figure 2 (paragraphe IV. 2. 1(a) de ce mémoire) présente les diagrammes DRX sur poudre ainsi que les micrographies MEB des deux échantillons. La morphologie des cristaux est comparable pour les deux échantillons, la taille des cristaux atteignant  $100 \mu\text{m}$  et  $500 \mu\text{m}$ , respectivement pour l'échantillon synthétique et naturel. La distribution de la taille des cristaux de méta-torbernite naturelle est toutefois nettement plus dispersée. La surface spécifique des deux échantillons mesurée par adsorption d'azote à  $77 \text{ K}$  par la méthode BET est faible et atteint  $0,4 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $2,6 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour l'échantillon synthétique et naturel, respectivement. Malgré toutes les précautions prises, l'échantillon naturel « purifié » contient encore des traces de  $\text{SiO}_2$  (cristobalite) et de  $\text{AlPO}_4$  provenant de la roche support. Les concentrations en aluminium et en silicium en solution ont donc également été déterminées lors de la dissolution de l'échantillon naturel. La présence de ces éléments a été prise en compte dans les calculs de spéciation. La stœchiométrie des deux échantillons déterminée par MEB X-EDS et analyses élémentaires après dissolution totale est en revanche tout à fait comparable. Les deux échantillons présentent un déficit en cuivre équivalent probablement compensé au sein de la structure par l'incorporation de protons.

La Figure 35 permet de comparer l'évolution des concentrations élémentaires en uranium, en cuivre et en phosphore lors de la dissolution dans  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $296 \text{ K}$  de chacun des deux échantillons. Il apparaît clairement sur la Figure 35a que, contrairement à l'échantillon synthétique, la dissolution de l'échantillon naturel n'est pas congruente. Un « pulse » initial est observé dans les relâchements élémentaires. Par la suite, alors que la concentration en uranium demeure pratiquement constante, la concentration en phosphore augmente et la concentration en cuivre diminue jusqu'à l'atteinte d'un état stationnaire au bout de 30 jours environ. Cet aspect « chaotique » des relâchements élémentaires n'est absolument pas mis en évidence pour l'échantillon synthétique pour lequel un état stationnaire est atteint au bout de 3 jours. Ce comportement particulier de l'échantillon naturel peut être attribué à de multiples facteurs. L'hétérogénéité de la distribution de taille des cristaux notamment, et leur état d'altération variable peut expliquer l'allure de ces courbes de dissolution. Par ailleurs, l'échantillon naturel soumis à des phénomènes d'auto-irradiation depuis sa formation, a subi une métamictisation partielle pouvant affecter sa durabilité chimique [177-179]. La fraction la plus réactive au sein de l'échantillon étant plus rapidement dissoute, des conditions de sur-saturation par rapport à une fraction « saine » de l'échantillon peuvent être alors atteintes de façon transitoire.

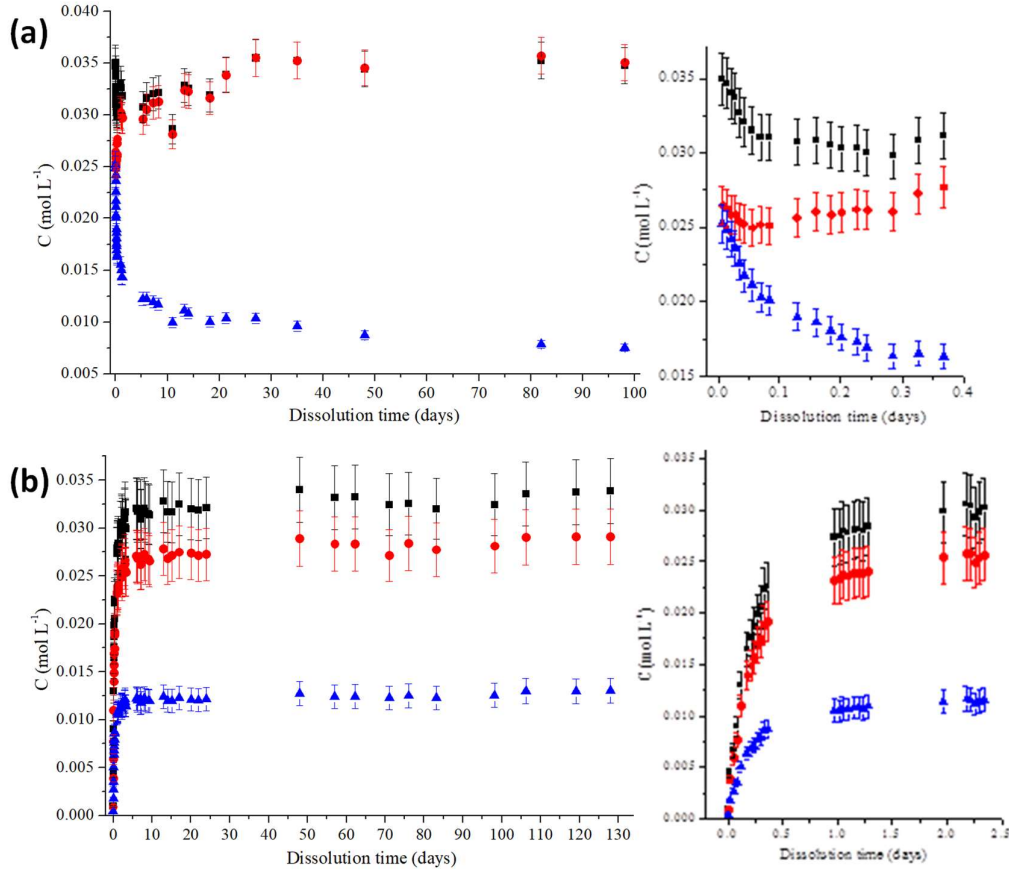
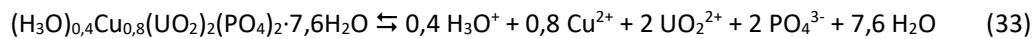


Figure 35. Evolution des concentrations élémentaires  $C_U$  (■),  $C_P$  (●) et  $C_{Cu}$  (▲) déterminées lors de la dissolution de (a) l'échantillon naturel de méta-torbernite dans une solution d'HCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $296 \text{ K}$  et zoom sur les premiers jours de la dissolution et (b) l'échantillon synthétique de méta-torbernite dans les mêmes conditions et zoom sur les premiers jours de la dissolution.

Ces observations montrent que le recours à un échantillon synthétique permet d'accéder à la vitesse de dissolution intrinsèque de la phase uranifère d'intérêt, sans perturbations créées par la présence d'impuretés, ou d'une fraction amorphisée et/ou altérée. Toute étude de la cinétique de dissolution d'un échantillon naturel est donc spécifique à un contexte géologique et géochimique et la transposition à d'autres situations requiert la plus grande prudence. Si des disparités sont observées dans la partie cinétique, l'impact de l'origine et de l'âge de l'échantillon sur l'état d'équilibre atteint paraît assez faible. Pour quantifier cet impact, il est nécessaire de calculer à partir des concentrations élémentaires à l'équilibre, les constantes standard de solubilité.

La constante de solubilité standard est définie comme la constante d'équilibre de la réaction de dissolution suivante :



La constante de solubilité standard correspondante est donc :

$$K_{s,0}^\circ = (\text{H}_3\text{O}^+)^{0,4} \times (\text{Cu}^{2+})^{0,8} \times (\text{UO}_2^{2+})^2 \times (\text{PO}_4^{3-})^2 (\text{H}_2\text{O})^{7,6} \quad (34)$$

Suivant la méthodologie décrite précédemment, les activités des espèces à l'équilibre ont été calculées à partir des concentrations élémentaires et du pH à différentes températures en utilisant le logiciel PHREEQC-2 [41] associé à la base de données thermodynamiques Minteq.v4 [180]. La théorie

de l'interaction spécifique a été utilisée pour estimer les coefficients d'activités des espèces d'intérêt dans les milieux HNO<sub>3</sub>, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (équation 17 et 18). Les concentrations des ions apportés par la solution électrolyte sont supérieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles des espèces réactives. En suivant les recommandations de la NEA [18], seuls les coefficients d'interaction spécifiques  $\varepsilon_{ij}$ , reportés dans Tableau 3 ont donc été pris en compte pour le calcul des  $\log(\gamma_i)$  de ces espèces. Certaines valeurs ont dû être estimées par analogie avec des ions de même charge et de même taille.

Tableau 3. Coefficients d'interaction spécifiques  $\varepsilon_{ij}$  considérés dans ce travail.

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.32 ± 0.05*	–
H <sup>+</sup>	0.07 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.17 ± 0.06*	-0.03 ± 0.05*
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.24 ± 0.03	0.21 ± 0.02	0.46 ± 0.05*	0.12 ± 0.05

\* Valeurs estimées par analogie (Li<sup>+</sup> considéré comme analogue de H<sup>+</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> analogue de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

L'analyse détaillée de l'ensemble des valeurs obtenues dans les différentes conditions ne présentent pas d'intérêt dans le cadre de ce mémoire. Une sélection de données d'intérêt est présentée dans le Tableau 4. Il convient néanmoins de préciser que, si les valeurs obtenues dans HNO<sub>3</sub> et HCl ne sont pas significativement différentes, les constantes de solubilité standard déterminées à différentes températures dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont systématiquement plus élevées. Cette tendance traduit probablement une prise en compte insuffisante de la complexation des cations par les ions sulfate apportés par le milieu de dissolution. Une analyse critique des constantes de complexation de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> d'une part, avec SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> d'autre part serait nécessaire afin d'identifier un biais éventuel dû à l'utilisation des données thermodynamiques de la base Minteq V4.

La valeur moyenne obtenue dans cette étude en sur- et sous-saturation dans HNO<sub>3</sub> et HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> pour  $\log K_{s,0^\circ}$  (298 K) atteint  $-52,9 \pm 0,1$  (Tableau 4). Cette valeur peut être comparée à celles déterminées par Pekarek *et al.* [181] et Ilton *et al.* [19] qui ont respectivement obtenu  $\log K_{s,0^\circ}$  (298 K) =  $-52,1 \pm 0,1$  et  $\log K_{s,0^\circ}$  (298 K) =  $-52,7 \pm 0,1$ . L'article publié par Pekarek *et al.* ne précise pas la méthode utilisée pour extrapoler les résultats obtenus en conditions standard. La valeur obtenue par Ilton *et al.* n'est pas significativement différente de celle obtenue dans notre étude, bien que ces auteurs aient utilisé un échantillon de méta-torbernite naturel pour réaliser les expériences de solubilité en conditions de sous-saturation uniquement. Cette information confirme notre première impression concernant la similitude de l'état d'équilibre obtenu entre échantillon synthétique et naturel. Après calcul des constantes de solubilité standard, il apparaît en effet que les valeurs déterminées à l'équilibre pour l'échantillon naturel de Margabal, sont certes systématiquement supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions pour l'échantillon synthétique, mais ne sont pas significativement différentes compte tenu des incertitudes (Tableau 4). Il convient de remarquer que la concentration en Cu paraît encore diminuer après 100 jours de dissolution pour l'échantillon de Margabal (Figure 35a). Il est donc possible que l'équilibre ne soit pas encore atteint, et que la valeur obtenue surestime la constante de solubilité standard pour l'échantillon naturel. Néanmoins, la valeur obtenue pour l'échantillon de Margabal :  $\log K_{s,0^\circ}$  (298 K) =  $-52,7 \pm 0,2$  est égale à celle obtenue par Ilton *et al.* [19] pour un échantillon en provenance de la mine de Musonoi au Zaïre, ce qui conforte l'ensemble des résultats obtenus.

Les valeurs de  $K_{s,0^\circ}$  déterminées par sur-saturation et sous-saturation (uniquement dans HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>) dans cette étude sont comparées sur la Figure 36.

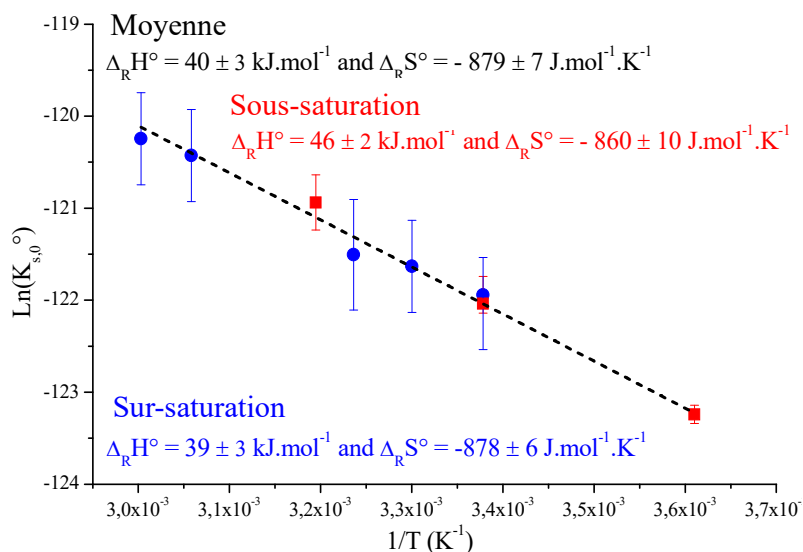


Figure 36. Variation de  $\text{Ln}(K_{s,0})$  avec  $1/T$  pour les expériences menées en conditions de sur-saturation (●) et de sous-saturation (■) pour l'échantillon synthétique dans  $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

En premier lieu, l'analyse de la Figure 36 montre que les résultats obtenus par sur- et sous-saturation sont en bon accord. Cette observation, associée au fait que les réactions de dissolution et de précipitation sont stœchiométriques et qu'aucune autre phase n'a été détectée dans les échantillons solides recueillis à la fin des expériences de solubilité, nous permet de calculer les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction de dissolution (33),  $\Delta_R X^\circ(T)$  ( $X = G, H, S$ ) et à la formation de la méta-torbernite,  $\Delta_f X^\circ(T)$  ( $X = G, H, S$ ). En particulier, la variation de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard peuvent être calculées à partir des résultats présentés sur la Figure 36 et en utilisant les équations (22) et (23). La dissolution de la méta-torbernite est endothermique, et la solubilité augmente faiblement lorsque la température augmente. Le Tableau 4 résume les valeurs calculées pour les grandeurs thermodynamiques de réaction et de formation de la méta-torbernite.

Tableau 4. Valeurs de  $\log K_{s,0}(298 \text{ K})$  obtenues. Grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dissolution (33) de la méta-torbernite synthétique calculées à partir des expériences menées en conditions de sur- et de sous-saturation dans  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Grandeurs thermodynamiques de formation de la méta-torbernite  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  et  $\Delta_f S^\circ$  à  $298 \text{ K}$  calculées à partir des grandeurs de réactions et de données thermodynamiques auxiliaires [18].

	$K_{s,0}^\circ(298 \text{ K})$ $\times 10^{53}$	$\Delta_R G^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_R H^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_R S^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
<b>Sur-saturation</b>	$1,1 \pm 0,2$	$300 \pm 1$	$39 \pm 3$	$-878 \pm 6$	$-6100 \pm 5$	$-6880 \pm 9$	$-2580 \pm 28$
<b>Sous-saturation</b>							
Echantillon synthétique							
$\text{HNO}_3$	$1,0 \pm 0,1$						
$\text{HCl}$	$1,1 \pm 0,5$	$300 \pm 3$	$46 \pm 3$	$-860 \pm 10$	$-6100 \pm 5$	$-6887 \pm 10$	$-2600 \pm 32$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1,9 \pm 0,9$						
Echantillon naturel							
$\text{HNO}_3$	$2 \pm 1$						
$\text{HCl}$	$2 \pm 1$						
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$4 \pm 2$						
<b>Calorimétrie [182]</b>					$-6090 \pm 7$	$-6885 \pm 7$	$-2667 \pm 4$

L'analyse des grandeurs de formation répertoriées dans le Tableau 4 montre la bonne adéquation entre les valeurs obtenues dans les expériences de solubilité mises en oeuvre et celles déterminées auparavant en suivant une méthode différente, basée sur des expériences de calorimétrie par Karyakin *et al.* [182].

Du point de vue méthodologique, cette étude de la solubilité de la méta-torbernite a permis de valider notre approche de la thermodynamique de dissolution de phases minérales uranifères. En premier lieu, cette étude a révélé l'intérêt de la synthèse d'échantillon monophasé de composition et d'état de cristallisation contrôlés pour la mesure de vitesses de dissolution, mais aussi de constante de solubilité. La réversibilité de l'équilibre peut en effet être démontrée dans le cas d'échantillons synthétiques, l'atteinte d'un état d'équilibre est plus rapide et la dissolution reste stœchiométrique tout au long de l'expérience contrairement à l'échantillon naturel.

L'acquisition de données thermodynamiques associées à la méta-torbernite permet en outre de mieux cerner le domaine de stabilité de cette phase en conditions environnementales. La Figure 37a représente le domaine de précipitation de la méta-torbernite dans l'espace des concentrations élémentaires en uranium et en phosphore dans une solution en équilibre avec l'atmosphère à pH = 6,5. La Figure 37b permet de comparer en fonction du pH de la solution, la solubilité de la méta-torbernite avec celle d'autres phosphates d'uranyle de la famille de l'autunite.

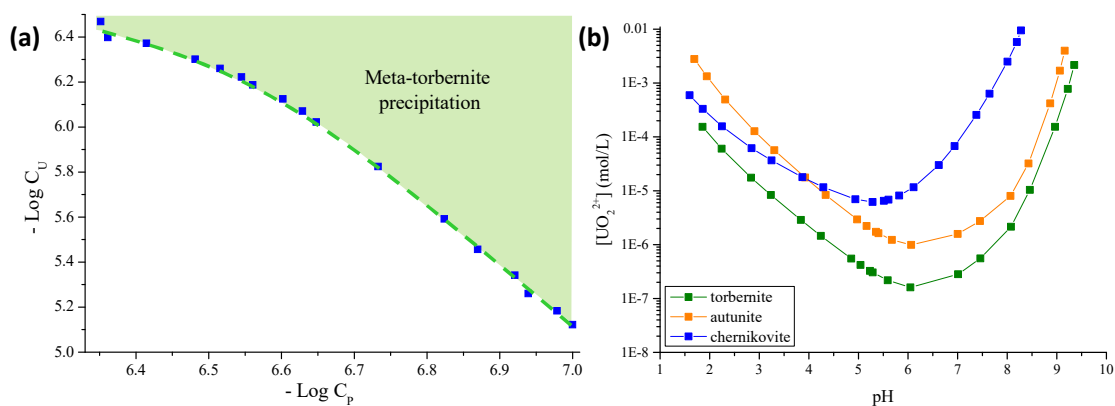


Figure 37. (a) Domaine de précipitation de la méta-torbernite calculé pour  $\log K_{s,0^\circ}$  (méta-torbernite, 298 K) = -52,9 à pH = 6,5. Variation de la concentration en uranyle en fonction du pH de la solution à l'équilibre avec la méta-torbernite [20], l'autunite [183] ou la chernikovite [183]. Calculs réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC-2 et de la base de données Minteq.v4 [180] dans NaCl 0,02 M, et à l'équilibre avec les pressions partielles de  $CO_2$  et d' $O_2$  de l'air.

Il apparaît sur cette figure que la phase méta-torbernite précipite pour des concentrations en uranium et en phosphore extrêmement faibles. En particulier, pour le phosphore, pour des concentrations nettement plus faibles que la limite imposée par la solubilité de l'hydroxyapatite dans ces conditions ( $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). D'autre part, il apparaît sur la Figure 37b que, par rapport à d'autres phases de la même famille, la méta-torbernite contrôle la solubilité de l'uranyle en solution sur toute la gamme de pH étudiée dans les conditions des simulations. La faible solubilité de cette phase explique notamment pourquoi elle a été identifiée dans des sédiments contaminés par de l'uranium dans la zone non saturée des sites d'Oak Ridge et de Hanford aux Etats-Unis [19]. Ce résultat signifie en outre, que la méta-torbernite peut contrôler la mobilité de l'uranyle dans l'environnement, pour peu que des concentrations suffisantes en cuivre et en phosphore soient apportées à la solution. Cet apport peut-être d'origine naturelle ou anthropique, résultant par exemple d'une activité minière.

Sur la base de ce constat, et en collaboration avec AREVA Mines, le LIME a proposé une méthode d'immobilisation de l'uranyle contenu dans les eaux d'exhaure des mines d'uranium par précipitation de méta-torbernite. Cette méthode a fait l'objet d'un brevet déposé en septembre 2016 (n°EN : 16 58525). Compte tenu du caractère récent du dépôt de ce brevet, la divulgation d'informations précises contenant cette méthode n'est pas autorisée. Seul le principe sera illustré par quelques résultats.

*(b) Développement d'une méthode d'immobilisation de l'uranyle sous forme de méta-torbernite*

L'objectif de la méthode proposée est d'abaisser la concentration en uranium en solution sous la norme de rejet autorisée en France à savoir  $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$  ou encore  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , et d'immobiliser l'uranium (VI) labile sous une forme stable d'un point de vue thermodynamique en conditions environnementales. L'immobilisation d'une substance polluante (métaux lourds, radioéléments, métalloïdes) implique son transfert vers une ou plusieurs phases non labiles par le biais d'une transformation induite chimiquement ou biologiquement. La précipitation au sein d'une phase minérale très peu soluble est une des transformations chimiques envisageables. **L'étude de la minéralogie de l'uranium notamment dans les gisements en conditions oxydantes, permet d'identifier des minéraux uranifères de forte occurrence permettant de guider le choix de phases contrôlant la solubilité de l'uranium dans les eaux naturelles**, qu'elles soient souterraines ou de surface. L'avantage principal de ce type de méthode basée sur la précipitation de phases minérales uranifères de forte occurrence, est donc que le procédé peut être mis en œuvre en conditions dites « environnementales », c'est-à-dire oxydantes, à un pH proche de la neutralité, à force ionique faible, pour des compositions représentatives des eaux naturelles, et notamment des concentrations faibles en uranium. Ceci constitue un avantage certain du point de vue de la durabilité de la méthode de dépollution : pas ou peu de réactifs chimiques sont ajoutés à l'eau à traiter, par conséquent pas ou peu de modifications du milieu environnant sont attendues.

Parmi les phases d'intérêt, les phosphates d'uranyle de la famille de l'autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ) ou de la chernikovite ( $\text{H}_3\text{O}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ), présentent une solubilité bien inférieure à celle de la schoepite (oxyde d'uranyle) ou de la rutherfordine (carbonate d'uranyle) [16, 183, 184]. L'idée d'immobiliser l'uranium sous forme de phosphates d'uranyle de la famille de l'autunite par apport de phosphore en solution a donc fait l'objet de recherches par le passé [185-187]. Plus récemment, Tokunaga *et al.* [188] propose d'utiliser la précipitation de vanadates d'uranyle (la carnotite,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ ) pour immobiliser l'uranium. A notre connaissance, aucune publication ne reporte la précipitation de méta-torbernite ( $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ) comme méthode d'immobilisation de l'uranyle. Pourtant, les résultats présentés sur la Figure 37b montrent que l'équilibre de la solution avec cette phase impose une concentration en uranyle plus faible que celle associée à la formation de l'autunite. Par conséquent la précipitation de cette phase doit se révéler plus efficace pour abaisser la concentration en uranyle dans une eau naturelle, à condition d'apporter au milieu les éléments nécessaires à savoir le cuivre et le phosphore.

L'originalité de la solution proposée réside donc dans le choix de la phase uranifère précipitée, et dans la méthode d'apport des éléments nécessaires à la précipitation de cette phase : par dissolution d'une matrice contenant du phosphore et du cuivre (Figure 38).



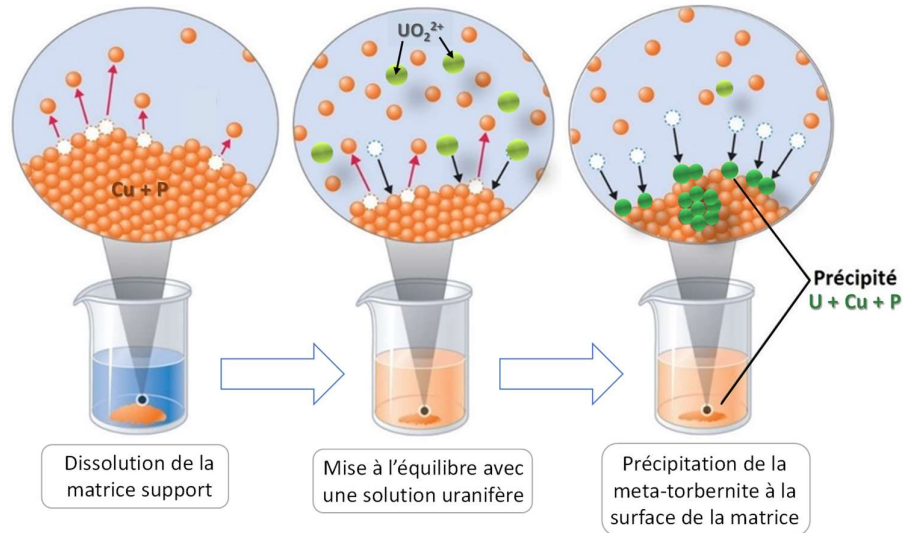


Figure 38. Schéma de principe de la méthode de décontamination proposée : par dissolution d'une matrice support contenant du cuivre et du phosphore et mise à l'équilibre avec une solution uranifère jusqu'à précipitation de la méta-torbernite.

De nombreux tests ont été réalisés au LIME depuis 2014 afin d'optimiser la synthèse de la matrice support et de vérifier l'efficacité de la méthode proposée dans différentes conditions. Ces tests consistent à mettre en contact la matrice support élaborée avec une solution contenant de l'uranyle. Des prélèvements réguliers de la solution sont réalisés afin de déterminer l'évolution des concentrations en uranium, phosphore et cuivre dans la solution. L'influence de différents paramètres tels que le pH, la concentration en uranium initiale, la composition de la solution et la teneur en cuivre de la matrice support a été évaluée sur l'efficacité de la méthode proposée. Après stabilisation des concentrations en solution, les résidus solides sont récupérés et analysés afin de mettre en évidence la précipitation de phases néoformées. La Figure 39 présente l'évolution de la concentration élémentaire en uranium dans différentes solutions mises en contact avec la matrice support : deux eaux de site de compositions différentes, l'une de ces eaux dopée en uranium par ajout de nitrate d'uranyle et deux solutions synthétiques de nitrate d'uranyle de concentrations initiales en uranium différentes.

Les résultats obtenus dans ces différentes expériences montrent un abaissement très important et rapide de la concentration en uranium dans les solutions mises au contact de la matrice support. Un état stationnaire est obtenu dans tous les cas au bout de 8 h de mise en contact. Le facteur d'épuration de la solution peut atteindre 200 dans le cas des solutions les plus concentrées. A l'équilibre, la concentration élémentaire en uranium (déterminée par ICP-MS) dans les différentes solutions se situe entre  $2 \times 10^{-8}$  et  $2 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>, soit très nettement en-deçà de la norme de rejet autorisé actuellement en France ( $7,5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>).



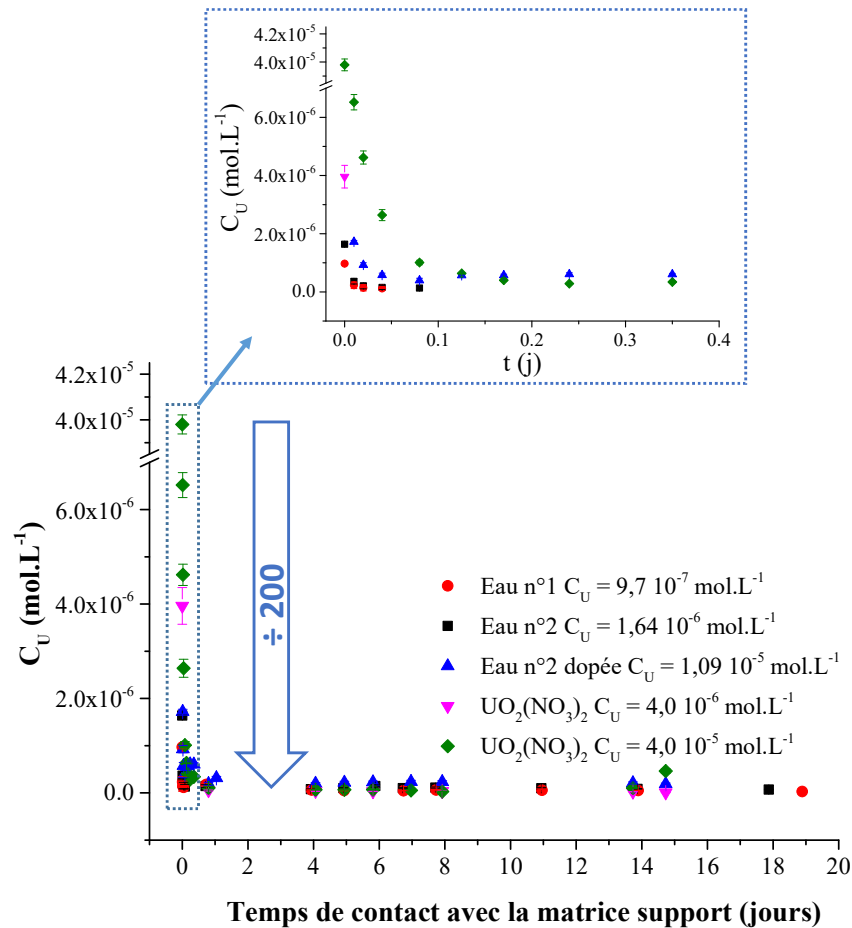


Figure 39. Evolution de la concentration élémentaire en uranium dans des solutions mises en contact avec la matrice support à température ambiante et zoom sur les 10 premières heures de mise en contact. Tests réalisés avec deux eaux de site différentes et non modifiées, l'une des eaux de site dopée en uranium et deux solutions synthétiques de nitrate d'uranyle dans  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (les concentrations initiales des solutions sont précisées dans la légende).

Les mesures de pH et des concentrations en uranium, en cuivre et en phosphore permettent de calculer l'indice de saturation ( $IS$ ) des solutions mises en contact avec la matrice support. L'indice de saturation est défini par la relation :

$$IS = \log \left( \frac{Q}{K_{s,0}^\circ} \right) \text{ avec } Q = \prod_i (i)^{\nu_i} \quad (35)$$

Un indice de saturation égal à 0 signifie donc que la solution est à l'équilibre avec la phase solide, un  $IS$  positif signifie que la solution est sursaturée et que la phase peut précipiter. Dans tous les cas reportés sur la Figure 39, l' $IS$  de la solution par rapport à la méta-torbernite calculé avec le logiciel PHREEQC-2 associé à la base de données Thermochimie [125] et en considérant  $\log K_{s,0}^\circ (298 \text{ K}) = -52,9 \pm 0,1$ , est compris entre 0 et 4,5, soit à l'équilibre ou sursaturée par rapport à la méta-torbernite.

Les phases solides résiduelles obtenues à l'issue des expériences de mise en contact ont été caractérisées par DRX sur poudre, MEB et MEB couplé à l'analyse X-EDS après enrobage, polissage et métallisation. La Figure 40 présente des micrographies obtenues pour certains de ces résidus solides.

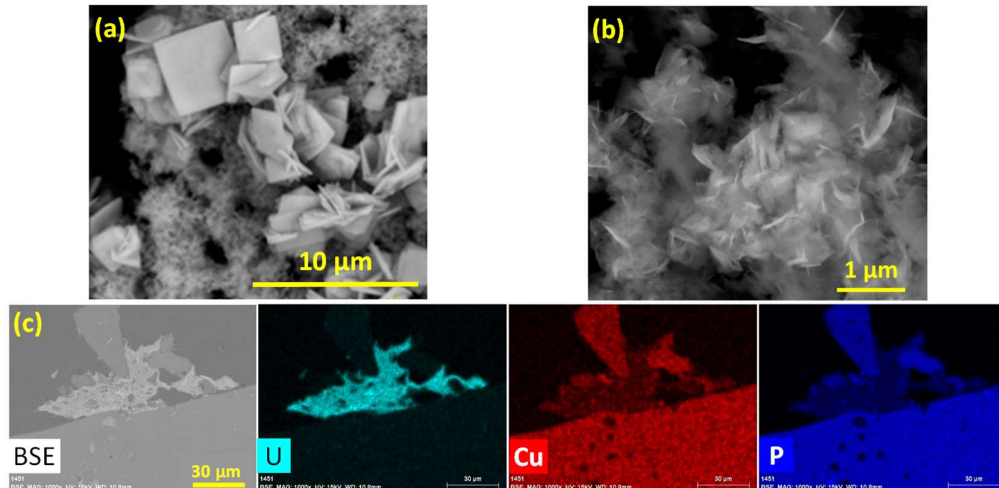


Figure 40. (a) et (b) Micrographies MEB de la méta-torbernite précipitée après mise en contact d'une solution synthétique de nitrate d'uranyle avec la matrice support. (a)  $C_U$  initiale =  $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 3 et (b)  $C_U$  initiale =  $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 7,5. (c) Micrographie MEB en mode BSE et cartographies élémentaires déterminées par X-EDS réalisées sur l'échantillon (a) après enrobage, polissage et métallisation.

Des grains de morphologie caractéristique de la méta-torbernite (Figure 40a) sont observés dans un certain nombre de résidus solides, en particulier lorsque le pH de la solution est acide. Dans ce cas, et lorsque la concentration initiale d'uranium introduite dans la solution est suffisamment élevée, les diagrammes DRX sur poudre permettent également d'identifier sans équivoque la phase méta-torbernite (données non présentées). Les cartographies élémentaires réalisées sur ce type d'échantillons montrent la coexistence de la matrice support (gris foncé sur la micrographie en mode BSE présentée Figure 40c) avec une phase uranifère (en gris clair sur la micrographie en mode BSE présentée Figure 40c) dont la stœchiométrie correspond à celle de la méta-torbernite. Lorsque le pH de la solution uranifère est proche de la neutralité et que la concentration initiale en uranyle diminue, la morphologie de la phase précipitée devient moins bien définie et s'apparente à un enchevêtrement de très fines plaquettes (Figure 40b). L'identification de la phase uranifère formée devient plus complexe. En fonction de la concentration en uranyle initialement introduite, l'analyse des diagrammes DRX permet seulement de suspecter la présence de méta-torbernite mal cristallisée dans les résidus solides (données non présentées).

Même si des caractérisations complémentaires permettraient de mieux comprendre les mécanismes d'immobilisation de l'uranyle dans les différentes conditions testées, l'efficacité de la méthode proposée est démontrée. **Ce travail montre tout l'intérêt de disposer de données thermodynamiques fiables pour les phases minérales uranifères de forte occurrence dans l'environnement de sites miniers, que ce soit dans les gisements ou dans les stériles.** Grâce à l'acquisition d'un jeu de données thermodynamiques complet concernant la méta-torbernite, il a été possible d'imaginer une nouvelle méthode d'immobilisation de l'uranyle. De façon plus générale, disposer de données thermodynamiques standard permet de comparer les domaines de stabilité relatives des phases et de mieux évaluer la mobilité de l'uranium dans l'environnement.

#### IV. 4. 2. La coffinite et les solutions solides d'uranothorites : des mesures de solubilité à l'impact en conditions de stockage

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont issus de plusieurs publications portant sur la détermination des propriétés thermodynamiques de la coffinite,  $USiO_4$  et des solutions solides d'uranothorites,  $Th_{1-x}U_xSiO_4$  en associant des mesures de solubilité à des expériences de calorimétrie de dissolution à haute température, notamment : Szenknect *et al.* (2013) [35], Guo *et al.* (2015) [189], Szenknect *et al.* (2016) [126] et Guo *et al.* (2016) [190]. L'objet de notre travail est plus précisément la réalisation des expériences de solubilité, les mesures calorimétriques ayant été réalisées par Xiaofeng Guo à l'Université de Californie, Davis. Nous voulons néanmoins illustrer le fait que l'association de ces deux types d'expériences permet d'accéder à des grandeurs thermodynamiques complémentaires.

##### (a) Propriétés thermodynamiques de la coffinite

La synthèse de la phase coffinite suivant un protocole optimisé [40] a été décrite précédemment au paragraphe IV. 2. 1(b). Ce protocole consiste en un mélange sous atmosphère d'argon ( $pO_2 < 2$  ppm) d'une solution de U(IV) stabilisé dans HCl  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $Na_2SiO_3$  tel que le rapport molaire Si/U = 1,1. Le pH de cette solution est ensuite ajusté jusqu'à  $11,2 \pm 0,1$  par ajout d'une solution de NaOH à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis tamponné à 8,7 par ajout de  $NaHCO_3$ . Le mélange est ensuite placé dans une enceinte autoclave de 50 mL fermée sous atmosphère inerte, puis dans une étuve à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 16 jours afin de procéder au traitement hydrothermal. L'affinement par la méthode Rietveld du diagramme DRX sur poudre et les résultats des analyses réalisées par MEB/ X-EDS montrent la coexistence de plusieurs phases dans le précipité obtenu : 59 % mol. de coffinite,  $USiO_4$ , 24 % mol. de  $UO_2$  sous forme de nanoparticules et 16 % mol. de  $SiO_2$  amorphe.

La réalisation des expériences de solubilité par sous-saturation nécessite l'obtention d'une phase pure. Un protocole de purification de l'échantillon obtenu suivant le protocole de synthèse précédent a été développé, adapté de Clavier *et al.* [191]. Afin de dissoudre sélectivement le mélange d'oxydes, en préservant au maximum la phase coffinite, deux à trois cycles de purification ont été réalisés. Chaque cycle comprend une étape de mise en contact pendant trois jours sous agitation constante de 100 mg de précipité avec 50 mL d'une solution d' $HNO_3$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , une étape de séparation et de lavage à l'eau distillée du solide, une étape de mise en contact du solide pendant trois à cinq jours sous agitation constante avec 50 mL d'une solution de  $KOH$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , suivie d'une étape de séparation du solide et lavage à l'eau distillée. A l'issue de ces cycles, le solide est lavé une dernière fois à l'éthanol, puis séché à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  dans une étuve pendant 16 h.

Des caractérisations du solide par DRX sur poudre et MEB/X-EDS ont été réalisées respectivement à l'issue de 2 cycles et de 3 cycles de purification. La Figure 41 représente les micrographies MEB et la distribution des rapports molaires U/Si déterminées par X-EDS de l'échantillon synthétisé, de l'échantillon obtenu à l'issue de 2 cycles de purification par  $HNO_3$   $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $KOH$   $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'échantillon de coffinite pure obtenu après 3 cycles de purification. Ces résultats montrent que 3 cycles de purification sont nécessaires pour dissoudre complètement les deux phases oxydes. A l'issue de ces trois cycles, le rapport molaire U/Si moyen s'établit à  $1,01 \pm 0,08$ , correspondant à la stœchiométrie de la phase coffinite pure (contre  $1,14 \pm 0,40$  dans l'échantillon avant purification). L'échantillon obtenu après 2 cycles de purification présente un rapport molaire U/Si moyen de  $0,65 \pm 0,08$ , correspondant à un échantillon de coffinite contenant de la silice amorphe.

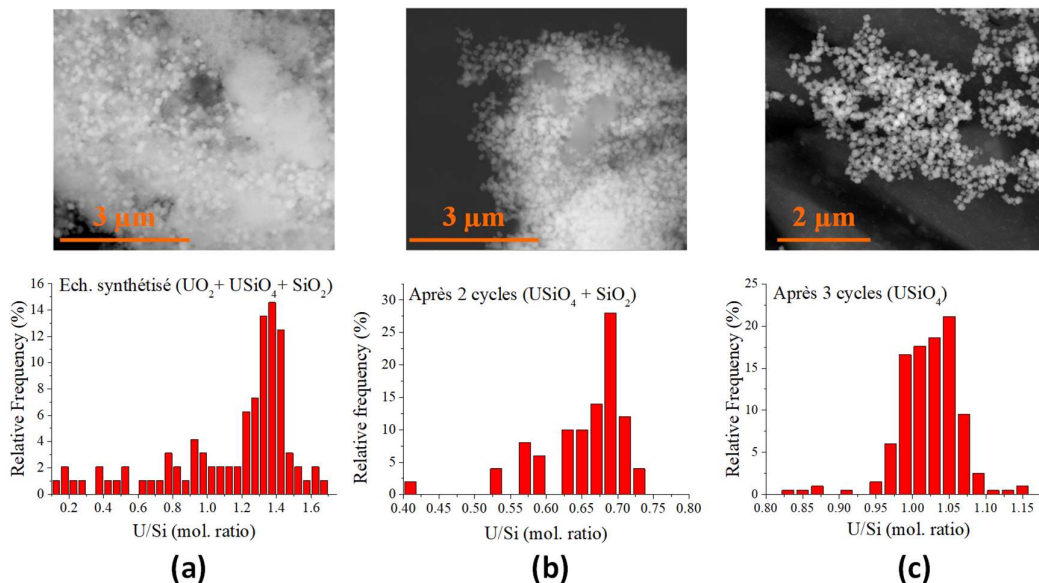


Figure 41. Micrographies MEB et analyses X-EDS de : (a) échantillon synthétisé, (b) échantillon obtenu à l'issue de 2 cycles de purification par  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  et  $\text{KOH}$   $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  et (c) échantillon de coffinite pure obtenu après 3 cycles de purification. Les histogrammes représentent la distribution en fréquence des rapports molaires U/Si déterminée par X-EDS sur une centaine de points d'analyses.

Des expériences de dissolution de ces trois échantillons (désignés par la suite :  $\text{USiO}_4$ ,  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{UO}_2$ ) ont été mises en œuvre. Afin d'évaluer l'influence des phases oxydes dans les relâchements élémentaires, un quatrième échantillon contenant uniquement ces phases a été préparé (désigné par la suite :  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$ ). Pour cela, le protocole optimisé pour la préparation de la phase coffinite a été modifié. Le pH de la solution contenant le mélange des précurseurs a été porté à 12,5 avant l'ajout du tampon  $\text{NaHCO}_3$ . En effet, Mesbah et al. [40] ont montré que cette simple modification conduisait à l'obtention du mélange d'oxydes à l'issue du traitement hydrothermal. La Figure 42a présente les diagrammes DRX sur poudre des échantillons de  $\text{USiO}_4$ , de  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{UO}_2$  et de  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  ainsi qu'une micrographie MEB de la phase coffinite pure et du mélange des oxydes.

Le diagramme DRX sur poudre de l'échantillon synthétisé à pH = 12,5 montre uniquement la présence de cristaux nanométriques de  $\text{UO}_2$ . La Figure 42b obtenu par MET montre que les nanoparticules de  $\text{UO}_2$  ont un diamètre relativement homogène compris entre 3 et 5 nm. Ces nanoparticules sont entourées de silice amorphe se présentant sous forme de gel. Les micrographies MEB confirment l'absence de ces nanoparticules dans l'échantillon de coffinite pure. Les cristaux de coffinite se présentent sous forme de cubes plus ou moins réguliers de 200 nm de côté environ. La morphologie en bipyramide à base carrée attendue pour la structure zircon n'est plus visible, les cristaux ayant subi une altération lors des cycles de purification. Il convient de préciser que des caractérisations additionnelles de l'échantillon de coffinite pure ont été réalisées par spectroscopie Raman [192] d'une part, et par EXAFS d'autre part [40]. Les résultats obtenus montrent l'absence de U(VI) dans l'échantillon. Le protocole de purification n'affecte donc pas de façon significative la valence de l'uranium au sein de la phase coffinite.

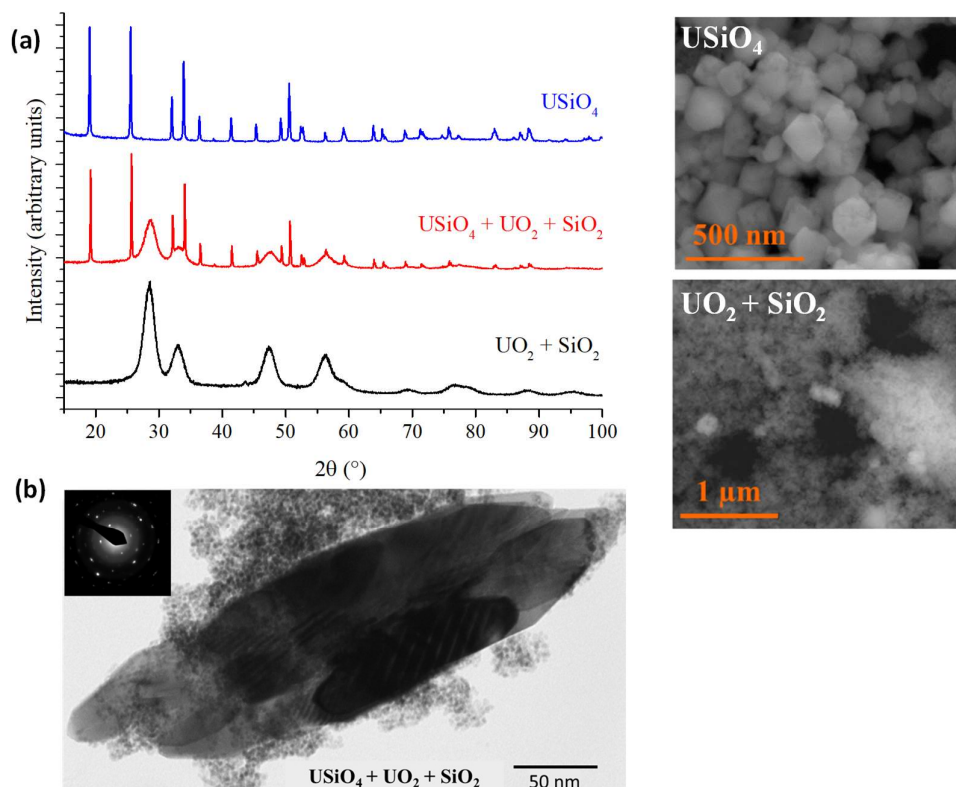


Figure 42. (a) Diagrammes DRX sur poudre de l'échantillon obtenu à l'issue de la synthèse à  $pH = 12,5$  ( $UO_2 + SiO_2$  en noir), de l'échantillon obtenu à l'issue du protocole de synthèse optimisé ( $USiO_4 + SiO_2 + UO_2$  en rouge) et de l'échantillon obtenu à l'issue des 3 cycles de purification ( $USiO_4$  en bleu). Micrographies MEB de l'échantillon de coffinite pure et du mélange d'oxydes. (b) Micrographie MET d'un grain de coffinite entouré de nanoparticules d'oxydes d'uranium.

Les expériences de solubilité ont été réalisées en milieu  $HCl$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$  sous atmosphère inerte d'argon ( $pO_2 < 2 \text{ ppm}$ ) pour les 4 assemblages de phases (à l'exception de l'échantillon  $USiO_4$ , toutes les expériences ont été dupliquées). La solution a été préparée à partir d'eau déionisée et dégazée au préalable et mise en équilibre avec l'atmosphère inerte régnant dans la boîte à gants. Compte tenu des conditions imposées et des précautions prises afin d'éviter l'oxydation de l'uranium, nous avons calculé la quantité d'uranium (VI) en solution correspondait à moins de 1 % de la quantité totale d'uranium solubilisé au cours des expériences. Cette estimation nous permet d'affirmer que les expériences de dissolution ont été réalisées en conditions anoxiques. Cette information est importante pour effectuer les calculs de spéciation de l'uranium en solution et déterminer le produit de solubilité standard de la coffinite. La Figure 43 présente l'évolution des concentrations élémentaires en uranium et en silicium déterminées lors de la dissolution des 4 échantillons préparés.

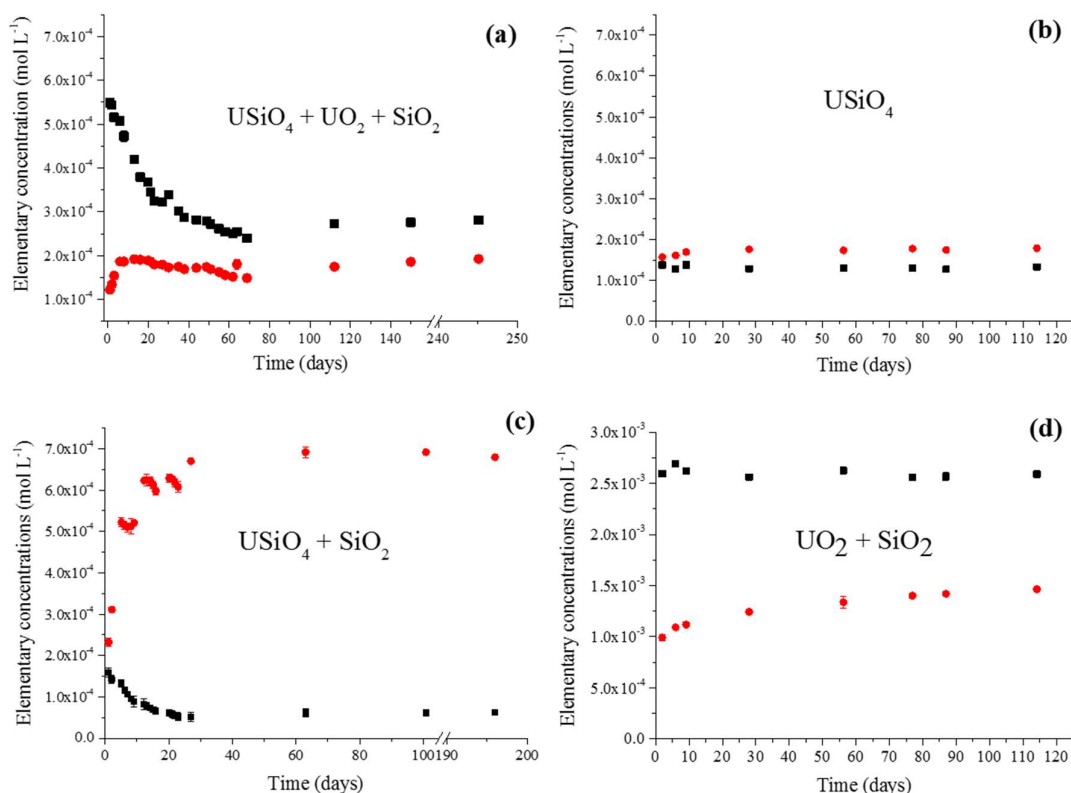


Figure 43. Evolution des concentrations élémentaires en uranium (■) et en silicium (●) lors de la dissolution en milieu HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$  et sous atmosphère d'argon pour l'échantillon (a) de  $\text{USiO}_4 + \text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  synthétisé, (b) de  $\text{USiO}_4$  obtenu après 3 cycles de purification, (c) de  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2$  obtenu après 2 cycles de purification et (d) de  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  obtenu par synthèse à  $\text{pH} = 12,5$ .

Pour l'ensemble des expériences, les concentrations élémentaires se stabilisent après 30 à 60 jours de dissolution. Pour tous les échantillons, à l'exception de  $\text{USiO}_4$  monophasé, la dissolution apparaît comme étant non-stœchiométrique.

Dans le cas de l'échantillon de  $\text{USiO}_4 + \text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  synthétisé (Figure 43a), le rapport molaire U/Si atteint 5 dans les premiers jours de dissolution. Ce résultat indique clairement une dissolution préférentielle des nanoparticules de  $\text{UO}_2$  par rapport aux autres phases présentes dans l'assemblage. Par la suite, la concentration en uranium diminue pour atteindre une valeur constante après 60 jours de dissolution. A ce stade, la dissolution est pratiquement stœchiométrique et le rapport molaire U/Si en solution s'établit à 1,4. Il est important de noter que les concentrations atteintes à l'équilibre pour cet échantillon synthétisé sont proches de celles obtenues pour  $\text{USiO}_4$  (Figure 43b). En conséquence, nous pouvons supposer que la phase  $\text{USiO}_4$  contrôle les concentrations à l'équilibre également dans le cas de l'assemblage de  $\text{USiO}_4 + \text{UO}_2 + \text{SiO}_2$ , et que cet état d'équilibre a été atteint par sur-saturation. L'état de sur-saturation de la solution par rapport à la phase coffinite a été créé par la dissolution préférentielle des nanoparticules de  $\text{UO}_2$ .

L'examen de la Figure 43c, montre qu'un état d'équilibre est atteint après 30 jours de dissolution pour l'assemblage de  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2$  et que le rapport molaire U/Si en solution reste inférieur à 1 tout au long de l'expérience. En effet, la concentration en silicium augmente dans les 30 premiers jours et reste toujours supérieure à celle de l'uranium. En supposant que l'état d'équilibre atteint est également contrôlé par la phase coffinite, la dissolution préférentielle de la silice amorphe a également

entraîné l'établissement de conditions de sur-saturation, ce qui explique la diminution de la concentration en uranium observée.

Enfin, dans le cas de l'assemblage de  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  (Figure 43d), la dissolution des nanoparticules de  $\text{UO}_2$  et de la silice amorphe conduit à une augmentation, puis au bout de 50 jours, à une stabilisation de la concentration en uranium et en silicium. En considérant la valeur de la constante de solubilité de  $\text{SiO}_2$  amorphe répertoriée dans la base de données Thermochimie [125] ( $\log {}^*K_S^\circ(\text{SiO}_2, \text{am}) = -2,71$  à 298 K) et les conditions de l'essai, il apparaît que la solution est en équilibre avec la silice amorphe au bout de 50 jours. Ce résultat explique le ralentissement de la dissolution, puis la stabilisation de la concentration en silicium. Concernant l'uranium, la concentration se stabilise en solution à une valeur de  $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit une valeur supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celles atteintes dans le cas des autres assemblages de phases qui contiennent tous la coffinite. En considérant les constantes de solubilité de  $\text{UO}_2(\text{cr})$  et de  $\text{UO}_2(\text{am})$  répertoriées dans la base de donnée Thermochimie [125], l'indice de saturation de la solution vis-à-vis de ces phases atteint respectivement 4 et -2,4 dans les conditions de l'essai. Cette observation suggère que si les nanoparticules de  $\text{UO}_2$  contrôlent l'état d'équilibre atteint, leur solubilité est intermédiaire entre  $\text{UO}_2$  cristallin et  $\text{UO}_2$  amorphe. L'effet de la taille des particules de  $\text{UO}_2$  sur la valeur de la solubilité a déjà été démontré par Casas *et al.* [193]. Les cristaux de faibles dimensions étant thermodynamiquement moins stables, leur solubilité est plus importante. Cette explication n'est pas la seule possible pour justifier l'augmentation de la solubilité apparente des nanocristaux de  $\text{UO}_2$  dans les conditions de nos essais. En particulier, il convient de réaliser que les calculs de spéciation de l'uranium tétravalent en milieu riche en espèces silicatées restent approximatifs, puisqu'aucune constante de complexation entre  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{H}_x\text{SiO}_4^{-4+x}$  n'est reportée dans la littérature. Or, par analogie avec  $\text{Th}^{4+}$ , des complexes hydroxosilicatés d'U(IV) pourraient exister et augmenter la solubilité apparente de  $\text{UO}_2$  [42, 194].

La réaction de dissolution suivante décrit l'équilibre thermodynamique entre la phase coffinite et la solution :



La constante de solubilité standard de la coffinite a été calculée suivant :

$${}^*K_S^\circ(\text{USiO}_4, 298 \text{ K}) = (\text{U}^{4+})(\text{H}_4\text{SiO}_4)(\text{H}^+)^{-4} \quad (37)$$

Suivant la méthodologie présentée au paragraphe IV. 2. 3(b), les molalités des espèces d'intérêt ont été calculées en milieu HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et en conditions d'anoxie à l'aide du logiciel PHREEQC-2 associé à la base de données Thermochimie [125] en considérant les concentrations élémentaires et le pH mesurés à l'équilibre pour chaque expérience. Les activités ont été calculées en utilisant la SIT (équations 17 et 18).

Les données obtenues pour les trois assemblages contenant la phase coffinite ne sont pas significativement différentes compte tenu des incertitudes, à l'exception de l'un des répliquats pour l'assemblage de  $\text{USiO}_4 + \text{SiO}_2$  pour lequel la mesure de pH à l'équilibre est anormalement élevée. Cette valeur a été écartée dans la suite. Les valeurs de  $\log {}^*K_S^\circ(\text{USiO}_4, 298 \text{ K})$  obtenues sont comprises entre  $-5,34 \pm 0,13$  et  $-5,19 \pm 0,08$ . La valeur déterminée pour l'échantillon de coffinite pure atteint  $-5,25 \pm 0,05$ . La phase coffinite n'ayant pas été identifiée dans l'échantillon de  $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$  à l'issue de l'expérience, ce calcul n'a pas été effectué.

Ces résultats montrent que la phase coffinite contrôle les concentrations en silicium et en uranium au sein de la solution dans les trois assemblages contenant initialement cette phase, et que cet équilibre est réversible puisque des valeurs de  ${}^*K_S^\circ(\text{USiO}_4, 298 \text{ K})$  similaires ont été obtenues par



sous-saturation (échantillon monophasé de coffinite) et sur-saturation (pour les assemblages contenant  $UO_2$  et/ou  $SiO_2$ ). Le fait que la précipitation de coffinite n'ait pas été observée dans le cas de l'assemblage de  $UO_2 + SiO_2$ , alors que la solution est sursaturée par rapport à  $USiO_4$  suggère une probable limitation cinétique à la formation de coffinite dans les conditions des essais dès lors que des cristaux de coffinite ne sont pas initialement présents. Ces cristaux agiraient alors comme des *nucléi* qui accélèreraient la précipitation de coffinite à leur surface.

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs associée à la réaction (36) a été déterminée à partir de la valeur de la constante de solubilité standard en utilisant la relation (20) :

$$\Delta_R G^o(T) = -R \times T \times \ln {}^*K_S^o(T) \quad (20)$$

Par la suite la variation de l'énergie libre de formation de la coffinite a été calculée en utilisant la relation (21) et les données auxiliaires fournies par Guillaumont *et al.* [18] pour  $\Delta_f G^o(U^{4+})$ ,  $\Delta_f G^o(H_4SiO_4)$  et  $\Delta_f G^o(H^+) = 0$ .

$$\Delta_R G^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^o(T) \quad (21)$$

Enfin, la stabilité relative de la coffinite par rapport au mélange des oxydes a été évaluée par le calcul de la variation de l'énergie libre standard de la réaction (38) notée  $\Delta_{r,ox} G^o(T)$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :



L'utilisation de la réaction (21), de la valeur de  $\Delta_f G^o(USiO_4)$  et des données auxiliaires fournies par Guillaumont *et al.* [18] pour  $\Delta_f G^o(UO_2, cr)$ ,  $\Delta_f G^o(SiO_2, quartz)$  a permis d'évaluer  $\Delta_{r,ox} G^o(T)$ .

Le Tableau 5 permet de comparer les résultats obtenus pour l'ensemble de ces grandeurs avec les données thermodynamiques reportées précédemment dans la littérature. Certaines données figurant dans ce tableau ont été calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz reliant énergie libre molaire standard, enthalpie molaire standard et entropie molaire standard :

$$\Delta_f G^o(T) = \Delta_f H^o(T) - T \Delta_f S^o(T) \quad (39)$$

*Tableau 5. Revue des données thermodynamiques reportées dans la littérature pour la phase coffinite. Les valeurs en caractère gras sont celles mesurées ou estimées dans la publication. Les autres valeurs ont été calculées par Szenknect *et al.* (2016) [126] à partir des données figurant en gras et de données auxiliaires compatibles, ou calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz.*

	$\Delta_f G^o$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^o$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^o$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f S^o$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{r,ox} G^o$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{r,ox} H^o$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R G^o$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\log {}^*K_S^o$
Langmuir (1978)	-1891,17	-2001,21	117,15	-369,26 <sup>1</sup>	-3,10	-4,4	52,38	-9,18
Langmuir & Chatham (1980)	-1882,38	-1990,33	117,15	-362,24 <sup>1</sup>	5,69	5,3	43,60	-7,64
Hemingway (1982)	-1886 ± 20				2 ± 22 <sup>b</sup>		47 ± 23 <sup>b</sup>	-8 ± 4
Fleche (2002)	-1915,9 ± 32,4 <sup>1</sup>	-2021,7 ± 30,3	124,3 ± 6,6	-355,0 ± 7,0	-27,8 ± 34,4	-26,0 ± 32,3	78,3 ± 35,3	-13,73 ± 6,19
Grenthe <i>et al.</i> (1992)	-1883,6 ± 4,0	-1991,326 ± 5,367 <sup>1</sup>	118 ± 12	-361 ± 12	4,52 ± 6,06	4,374 ± 7,367	46,005 ± 6,921	-8,06 ± 1,21
Guillaumont <i>et al.</i> (2003)								
Szenknect <i>et al.</i> (2013)	-1872,6 ± 3,8	-1980,3 ± 7,4 <sup>1</sup>	118 ± 12	-361 ± 12	15,5 ± 5,8	15,4 ± 9,4	35,0 ± 0,9	-6,1 ± 0,2
Guo <i>et al.</i> (2015)	-1862,3 ± 7,8 <sup>1</sup>	-1970,0 ± 4,2	118 ± 12	-361 ± 12	25,8 ± 9,8	25,6 ± 3,9	24,7 ± 10,7	-4,34 ± 1,88
Szenknect <i>et al.</i> (2016)	-1867,6 ± 3,2	-1970,0 ± 4,2	136 ± 25	-344 ± 25 <sup>1</sup>	20,6 ± 5,2	25,6 ± 3,9	30,0 ± 0,3	-5,25 ± 0,05

<sup>1</sup>calculé avec l'équation de Gibbs-Helmholtz

L'examen du Tableau 5 montre une forte disparité dans les valeurs de  $\log {}^*K_S^o(USiO_4, 298 \text{ K})$  publiées dans la littérature. Cette disparité peut toutefois s'expliquer par les différentes méthodes de détermination utilisées. La seule valeur mesurée directement est celle que nous avons obtenue [126]. En effet, les valeurs déterminées par Langmuir [195, 196], puis Hemingway [197] sont basées sur une



estimation de la concentration en espèces silicatées, respectivement  $10^{-3}$  et  $2,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> d'une solution à l'équilibre avec l'uraninite et la coffinite pour la réaction suivante :



Les estimations faites par ces auteurs reposent sur l'analyse des eaux naturelles drainant différentes formations géologiques au sein desquelles les phases uraninite et coffinite coexistent.

Les données reportées par Grenthe *et al.* [17] puis Guillaumont *et al.* [18] dans la base de données thermodynamiques de la NEA, reprennent l'hypothèse de Langmuir mais utilisent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des données auxiliaires différentes, en cohérence avec l'ensemble de la base.

En 2002, Flèche [198] a déterminé une valeur de  $\Delta_f H^\circ$  et  $S_m^\circ$  pour la coffinite à partir de calculs *ab initio*. Les autres valeurs reportées dans le Tableau 5 ont été calculées à partir de ces deux valeurs et en utilisant les données auxiliaires sélectionnées par la NEA.

Enfin, la valeur que nous avons proposée en 2013 [35] repose sur l'extrapolation des constantes de solubilité mesurées pour des solutions solides d'uranothorites,  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) en supposant que la solution solide est idéale (nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe consacré aux uranothorites). D'autre part, les calculs de spéciation ont été réalisés en 2013 avec la base de données LLNL [124] et non pas la base Thermochimie [125], comme dans le cas du pôle pur coffinite. Etant donné les différences existant entre les constantes d'équilibre de réactions impliquant  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (*c.f.* Tableau 1), il est probable qu'une partie de l'écart (presque un ordre de grandeur) entre la valeur de  $^*K_S^\circ(\text{USiO}_4, 298 \text{ K})$  estimée en 2013 et la valeur mesurée en 2016 soit imputable à ce changement de base de données.

La valeur positive de  $\Delta_{r,ox} G^\circ$  (298 K) obtenue dans ce travail ( $20,6 \pm 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), indique sans ambiguïté que la coffinite est moins stable à température ambiante qu'un mélange de quartz et d'uraninite. La valeur également positive de  $\Delta_{r,ox} H^\circ$  obtenue par Guo *et al.* [189] par calorimétrie en utilisant le même échantillon de coffinite purifiée que celui utilisé dans ce travail, confirme la métastabilité de la coffinite vis-à-vis du mélange d'oxydes. Ce résultat implique notamment que la coffinite ne peut pas être obtenue à partir du mélange binaire des oxydes. En revanche, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la constante d'équilibre de la réaction de coffinitisation de l'uraninite (40) est égale à  $-2,3 \pm 5,6$ , soit approximativement 0 compte tenu de l'incertitude. Même si la coffinite est métastable par rapport au mélange uraninite et quartz, cette phase peut donc se former à partir d'uranium (IV) en solution dès lors que la concentration en espèces silicatées est suffisante.

En outre, la combinaison des données issues des expériences de solubilité avec celles de Guo *et al.* [189] a permis de calculer l'entropie standard molaire de la coffinite ( $S_m^\circ = 136 \pm 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz. **Ainsi, l'association des expériences de solubilité et de calorimétrie de dissolution à haute température réalisées sur un échantillon de synthèse a permis pour la première fois, d'accéder à un jeu complet de données thermodynamiques relatives à la phase coffinite.**

### *(b) Stabilité relative de la coffinite et de l'uraninite*

La constante de solubilité standard de la coffinite a été utilisée conjointement à la base de données Thermochimie et au logiciel PHREEQC-2 afin de délimiter le domaine de stabilité de cette phase par rapport à  $\text{UO}_2$ . Les conditions favorables à la formation de la coffinite à pH = 6 et en conditions anoxiques apparaissent sur la Figure 44 en terme de concentrations des espèces  $\text{U}(\text{OH})_4$  et

$\text{H}_4\text{SiO}_4$ . En utilisant la constante de solubilité standard de l'uraninite sélectionnée par la NEA ( $\log K_{s,0}^\circ(\text{UO}_2, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -60,86 \pm 0,36$ ), il apparaît qu'une solution en équilibre avec l'uraninite dans les conditions de la simulation devient sursaturée par rapport à la coffinite dès lors que  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] > 0,41 \text{ mol L}^{-1}$ . Une concentration aussi élevée dans les eaux naturelles n'est pas réaliste. Cette limite est bien entendu conditionnée par le choix de la constante de solubilité standard de l'uraninite qui impose la concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4$  à l'équilibre en solution. La détermination de cette constante a fait l'objet de nombreuses études et il apparaît que de multiples paramètres peuvent influencer cette valeur [72, 127, 199, 200]. En considérant cette fois que  $\text{UO}_2$  amorphe ( $K_{s,0}^\circ(\text{UO}_2, \text{am}, 298 \text{ K}) = -54,5 \pm 1,0$ , sélectionnée par la NEA) contrôle le concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4$  dans les conditions de la simulation, il apparaît alors que la solution devient sursaturée par rapport à la coffinite dès lors que  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] > 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Enfin, en utilisant la constante de solubilité standard de  $\text{UO}_2(\text{cr})$  déterminée par Parks et Pohl [201], la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite atteint  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

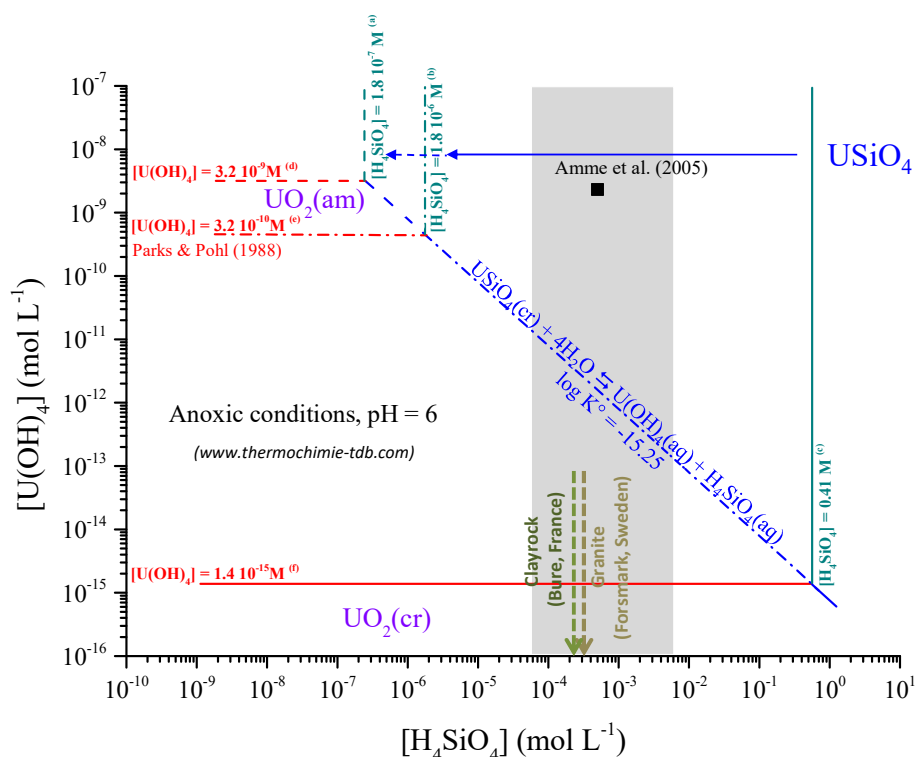


Figure 44. Domaine de stabilité de la coffinite en fonction de la concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en solution. Diagramme construit pour  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $f(\text{O}_2) = 10^{-69} \text{ atm}$  et  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , avec  $\log^* K_s^\circ(\text{USiO}_4) = -5,25 \pm 0,05$ . La ligne pointillée verte ( $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$  est contrôlée par la solubilité de  $\text{UO}_2(\text{am})$ . La ligne verte continue ( $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 0,41 \text{ mol L}^{-1}$ ) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$  est contrôlée par la solubilité de  $\text{UO}_2(\text{cr})$ . La ligne verte en pointillés mixtes ( $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$  est contrôlée par la solubilité de  $\text{UO}_2(\text{cr})$  déterminée par Parks and Pohl [201]. Le domaine grisé représente la gamme de concentrations en silicates mesurées dans les eaux naturelles selon White [202].

White [202] a indiqué que les concentrations en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  mesurées dans les eaux naturelles sont généralement limitées d'une part par la solubilité de la silice amorphe ( $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), et d'autre part par celle du quartz ( $\sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Cette gamme de concentrations est représentée par le domaine grisé sur la Figure 44. Ainsi, la coffinitisation d'un échantillon de dioxyde d'uranium dont la solubilité est intermédiaire entre l'uraninite ( $\log K_{s,0}^\circ(\text{UO}_2, \text{cr}) = -60,86$ ) et  $\text{UO}_2$  amorphe ( $\log K_{s,0}^\circ(\text{UO}_2, \text{am}) = -$

54,5) est possible à température ambiante dans la gamme de concentration en silicates des eaux naturelles. Plus précisément, les points d'intersection du domaine grisé avec la ligne bleue en pointillés sur la Figure 44, fournissent un intervalle pour la concentration en  $U(OH)_4$  minimale dans les eaux naturelles autorisant la précipitation de coffinite, cette concentration est typiquement comprise entre  $1,4 \times 10^{-13}$  et  $1,4 \times 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup>. De tels niveaux de concentrations en uranium sont communément rencontrés au sein des gisements uranifères, en particulier pour les minéralisations localisées dans les grès et les roches ignées fracturées [24, 31, 203, 204]. Différents mécanismes peuvent induire localement des conditions de sursaturation par rapport à l'uraninite. Par exemple, la concentration en U(IV) peut dépasser de plusieurs ordres de grandeurs la solubilité de l'uraninite avant que les premiers *nucléi* ne se forment par réduction de l'U(VI) en U(IV) au niveau d'un front rédox. Si la concentration en silicates est également suffisamment élevée dans ces conditions réductrices, on peut imaginer que la coffinite se forme et coexiste éventuellement avec  $UO_2$ .

Dans un contexte de stockage direct du combustible nucléaire usé en formation géologique profonde, la constante d'équilibre de la réaction (40) peut être également utilisée afin d'évaluer le risque de coffinitisation de la matrice  $UO_2$ . Par exemple, la concentration élémentaire en silicium dans l'eau en équilibre avec l'argilite de callovo-oxfordien atteint  $1,4 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Cette valeur peut être jugée représentative d'un site de stockage localisé en formation argileuse [205]. Pour les sites granitiques comme Forsmark et Äspö en Suède, les concentrations élémentaires en silicium sont du même ordre de grandeur (respectivement  $1,8 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> et  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). En considérant ces valeurs, la coffinitisation de la matrice  $UO_2$  est possible si la dissolution du combustible au contact de l'eau souterraine entraîne une élévation de la concentration en  $U(OH)_4$  jusqu'à  $8 \times 10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup>. La prédiction des niveaux de concentration en uranium(IV) à proximité du site de stockage est bien entendu complexe et dépend d'un grand nombre de facteurs, notamment la composition de l'eau souterraine (potentiellement modifiée par les phénomènes de radiolyse) et sa vitesse d'écoulement, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la température, la microstructure et la composition du combustible usé. L'ensemble de ces paramètres sont variables spatialement et temporellement et leur évolution dépend de la géométrie du stockage et du type de barrières choisies [137]. Appréhender cette évolution nécessite d'avoir recours à une modélisation couplée des différents phénomènes physico-chimiques impliqués. L'intégration des données thermodynamiques relatives à la phase coffinite au sein de cette modélisation est toutefois désormais possible.

### (c) Propriétés thermodynamiques des uranothorites

Chronologiquement, nous avons étudié dans un premier temps la solubilité des solutions solides d'uranothorites  $Th_{1-x}U_xSiO_4$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) [35]. Cette étude a été rendue possible grâce à la préparation d'échantillons synthétiques purs [23, 33, 191]. En effet, contrairement à la coffinite, la synthèse de solutions solides d'uranothorites enrichies en thorium s'est révélée relativement aisée. Ce résultat a été attribué au fait que les solutions solides les plus riches en thorium adoptaient un comportement s'apparentant à celui de la thorite. En effet, Schuiling *et al.* [206] ont montré que la phase thorite (structure zircon,  $I4_1/amd$ ), était plus stable à 298 K que le mélange binaire des oxydes thorianite et quartz avec  $\Delta_{r,ox}G^0 = -19,0 \pm 5,5$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce résultat indique que la formation de la phase thorite est thermodynamiquement favorable, contrairement à la coffinite pour laquelle  $\Delta_{r,ox}G^0 = 20,6 \pm 5,2$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Plus tard, Mazeina *et al.* [207] ont déterminé l'enthalpie de la réaction de formation de la thorite à partir du mélange des oxydes par des mesures calorimétriques. Ces auteurs ont obtenu :  $\Delta_{r,ox}H^0 = 19,4 \pm 2,1$  kJ.mol<sup>-1</sup>. L'association de ces deux informations ( $\Delta_{r,ox}G^0$  (298 K) < 0 et  $\Delta_{r,ox}H^0$  > 0) indique que la thorite est stabilisée thermodynamiquement à température ambiante par rapport au mélange thorianite et quartz par le terme entropique. La coffinite est quant à elle moins stable que le mélange uraninite et quartz avec  $\Delta_{r,ox}G^0$  (298 K) > 0 et  $\Delta_{r,ox}H^0$  > 0. Le terme entropique ne

semble donc pas suffisant pour favoriser la formation de cette phase à température ambiante. Les propriétés thermodynamiques évoluent donc de façon significative entre les deux pôles purs. L'examen des solutions solides intermédiaires présente un grand intérêt afin d'évaluer la variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la teneur en uranium au sein des solutions solides et de statuer quant à l'idéalité de la solution solide.

Du point de vue de la cristalochimie, l'idéalité de la solution solide se caractérise par une variation linéaire des paramètres de maille en fonction du taux d'incorporation des éléments au sein de la structure. Pour une solution solide idéale  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ , et compte tenu des rayons ioniques de  $\text{Th}^{4+}$  et de  $\text{U}^{4+}$  en coordinence VIII (respectivement 1,05 et 1,00 Å), une diminution linéaire du volume de maille en fonction de la fraction molaire en uranium est attendue. La Figure 45a (symboles bleus) représente la variation du volume de maille des solutions d'uranothorites préparées par Costin *et al.* [33] en fonction de la fraction molaire en uranium déterminée par analyse X-EDS (notée  $x_{\text{mesuré}}$ ). Sur cette figure, on constate que la dispersion des valeurs de  $x_{\text{mesuré}}$  augmente avec le taux d'incorporation en uranium. Il est probable que le rapport molaire U/Th ne soit pas complètement homogène au sein de ces échantillons. Sur la base de ces résultats, et compte tenu des incertitudes, nous avons toutefois conclu que la variation du volume de maille des uranothorites suivait une loi de Vegard.

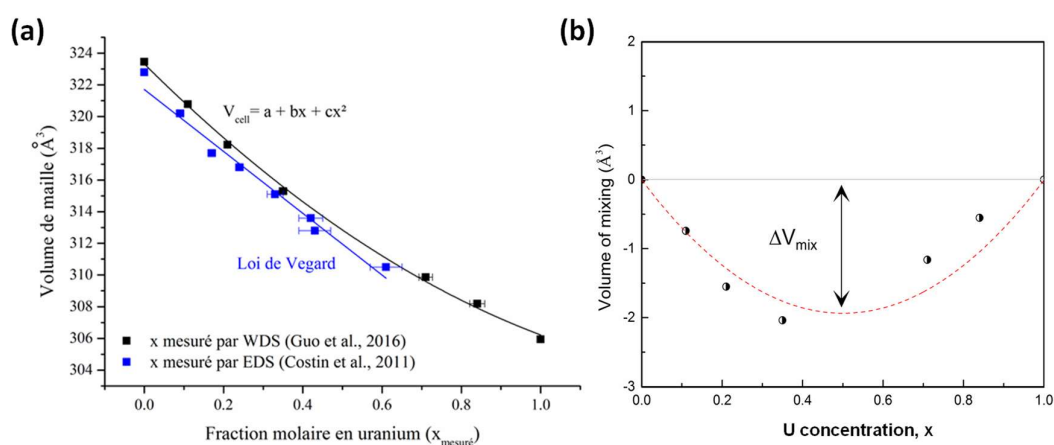


Figure 45. (a) Variation du volume de maille des solutions solides d'uranothorites,  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$  en fonction de la fraction molaire en uranium,  $x_{\text{mesuré}}$ , déterminée sur deux séries d'échantillons respectivement par Costin *et al.* [33] et par Guo *et al.* [190]. (b) Ecart de volume entre les mesures réalisées sur les uranothorites et une solution solide idéale, ou volume de mélange (symboles). La ligne pointillée rouge représente la fonction ajustée :  $\Delta V_{\text{mix}} = -7,7x(1-x)$ . (Figure (b) extraite de [190]).

Par la suite, la synthèse du pôle pur coffinite ainsi que des solutions solides enrichies en uranium a été réalisée au LIME [40]. De plus, un protocole de purification des solutions solides d'uranothorites a été développé garantissant l'obtention de composés monophasés et homogènes [191]. Certains de ces échantillons ont été envoyés à l'Université de Californie à Davis pour y réaliser des mesures calorimétriques. A cette occasion, Guo *et al.* [190] ont mesuré précisément les teneurs en uranium et en thorium de ces échantillons par microsonde électronique (EPMA – WDS). Parallèlement, l'affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX enregistrés au LIME a permis de déterminer le volume de maille de ces échantillons. La Figure 45a présente les résultats obtenus par les deux équipes et reportés dans Guo *et al.* [190] (symboles noirs). Il apparaît sur cette figure que la variation du volume de maille des solutions solides s'écarte de la linéarité. Un polynôme d'ordre 2 permet de décrire parfaitement cette variation. A partir du volume de maille des solutions solides  $V_{\text{cell}}$  ( $\text{Å}^3$ ), Guo *et al.* [190] ont calculé l'écart par rapport à une solution solide idéale, ou volume de mélange  $\Delta V_{\text{mix}}$  ( $\text{Å}^3$ ) :

$$V_{cell}^{Th_{1-x}U_xSi_4} = (1-x)V_{cell}^{ThSiO_4} + xV_{cell}^{USiO_4} + \Delta V_{mix} \quad (41)$$

La Figure 45b représente la variation du volume de mélange en fonction de la fraction molaire en uranium au sein de la solution solide. Ce volume est négatif sur toute la gamme de compositions considérée, et présente un minimum pour  $x \sim 0,5$ . L'ajustement d'une fonction parabolique présentant un minimum pour  $x = 0,5$  décrit correctement la variation du volume de mélange. L'analyse des données cristallographiques montre bien l'écart à l'idéalité de la solution solide.

Cet écart à l'idéalité peut également être évalué à partir de la détermination des grandeurs thermodynamiques des solutions solides [208]. Par exemple dans le cas de l'énergie libre molaire :

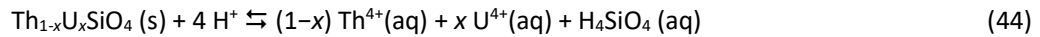
$$\Delta G(Th_{1-x}U_xSiO_4, T) = (1-x)\Delta G^\circ(ThSiO_4, T) + x\Delta G^\circ(USiO_4, T) + \Delta G_{mix}(T) \quad (42)$$

$\Delta G_{mix}$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) correspond à l'énergie libre de mélange, qui se décompose également en un terme enthalpique et un terme entropique :

$$\Delta G_{mix}(T) = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (43)$$

Si l'énergie libre de mélange est négative, la solution solide est énergétiquement plus stable que le mélange des pôles purs. Sa formation est donc favorisée. La principale contribution à l'entropie de mélange provient du caractère plus ou moins aléatoire de l'occupation des sites cationiques par Th<sup>4+</sup> ou U<sup>4+</sup>. Un mélange statistiquement idéal correspond au cas où la distribution de l'un ou l'autre des cations sur le même site cristallographique est totalement aléatoire, dans ce cas  $\Delta S_{mix} = 0$ , et la seule contribution à l'énergie libre de mélange provient du terme enthalpique. Une enthalpie de mélange positive indique généralement une tendance à la démixtion, qui peut se traduire par la formation de clusters, ou de nano-domaines dont la composition est celle des pôles purs. En revanche une enthalpie de mélange négative suggère l'existence d'un ordonnancement des cations au sein de la structure et une tendance à la formation d'une nouvelle phase intermédiaire.

L'énergie libre de mélange des solutions solides d'uranothorites a été estimée en déterminant l'énergie libre associée à la réaction (44) pour des solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub> de différentes compositions ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) [35]:



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée produit de solubilité stœchiométrique, définie par [209] :

$$*K_{st} = \frac{(U^{4+})^x (Th^{4+})^{1-x} (H_4SiO_4)}{(H^+)^4} \quad (45)$$

Où  $(i)$  désigne les activités des espèces à l'équilibre. Le produit de solubilité stœchiométrique tel que défini précédemment considère la solution solide comme une phase pure d'activité égale à 1.

Le produit de solubilité stœchiométrique s'exprime en fonction des constantes de solubilité standard des deux pôles purs suivant la relation :

$$*K_{st} = (*K_s^\circ(USiO_4) \gamma_U x)^x (*K_s^\circ(ThSiO_4) \gamma_{Th} (1-x))^{(1-x)} \quad (46)$$

Où  $\gamma_{An}$  désigne le coefficient d'activité de l'actinide (Th ou U) dans la solution solide. Ce coefficient est égal à 1 quelle que soit la valeur de  $x$  si la solution solide est idéale.

Cette notion est utilisable uniquement si la dissolution est congruente et que la composition de la phase solide peut être considérée comme invariante tout au long de l'expérience. Cette condition

ayant été remplie dans le cas de nos expériences, nous avons calculé le produit de solubilité stœchiométrique des solutions solides à notre disposition en utilisant la méthodologie décrite précédemment (paragraphe IV. 2. 3(b)). A partir des résultats publiés [35], les produits de solubilité stœchiométriques ont été recalculés en utilisant cette fois-ci la base de données Thermochimie [125]. La Figure 46 représente la variation de  $\log^* K_{st}(Th_{1-x}U_xSiO_4, 298 K)$  en fonction de  $x$ . Les résultats obtenus pour les pôles purs sont également comparés sur cette figure avec les données issues de la littérature (listées dans le Tableau 5 pour la coffinite et la valeur reportée par Schuiling *et al.* [206] pour la thorite).

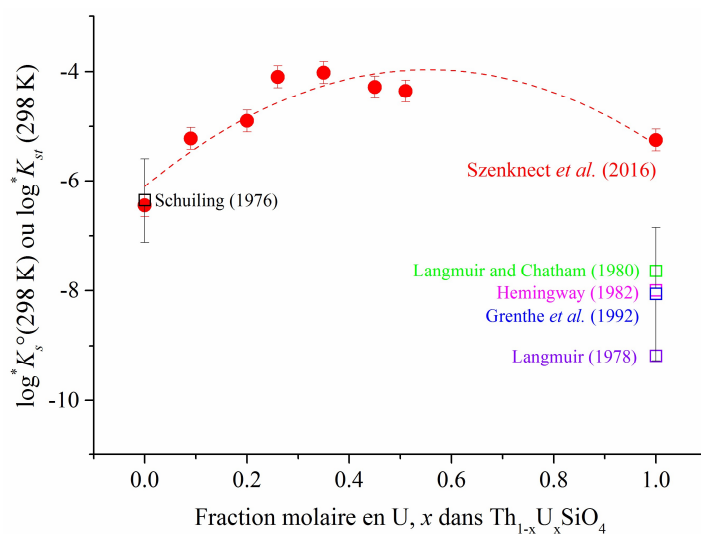


Figure 46. Variation de  $\log^* K_{st}(Th_{1-x}U_xSiO_4, 298 K)$  en fonction de  $x$  pour  $0 \leq x < 1$ . Données recalculées à partir des résultats reportés dans Schenknect *et al.* [35] en utilisant la base de données Thermochimie. Valeurs de  $\log^* K_s^{\circ}(USiO_4, 298 K)$  et  $\log^* K_s^{\circ}(ThSiO_4, 298 K)$  reportées dans la littérature (symboles ouverts).

Les résultats présentés Figure 46 montrent que les produits de solubilité stœchiométriques s'écartent sensiblement du comportement attendu pour une solution solide idéale. A ce stade, deux explications sont plausibles : soit la solution solide n'est pas idéale, soit le produit de solubilité stœchiométrique ne décrit pas un état d'équilibre thermodynamique, mais plutôt un état d'équilibre métastable. Les résultats fournis par Guo *et al.* (2016) attestent du caractère non idéal de la solution solide. En effet, Guo *et al.* [190] ont calculé l'enthalpie de mélange à partir des enthalpies de dissolution mesurées par calorimétrie (à 802 °C dans un solvant de  $2PbO \cdot B_2O_3$ ) des solutions solides et des pôles purs fournis par notre équipe. La variation de l'enthalpie de mélange en fonction de  $x$  calculée par Guo *et al.* [190] est présentée sur la Figure 47a.

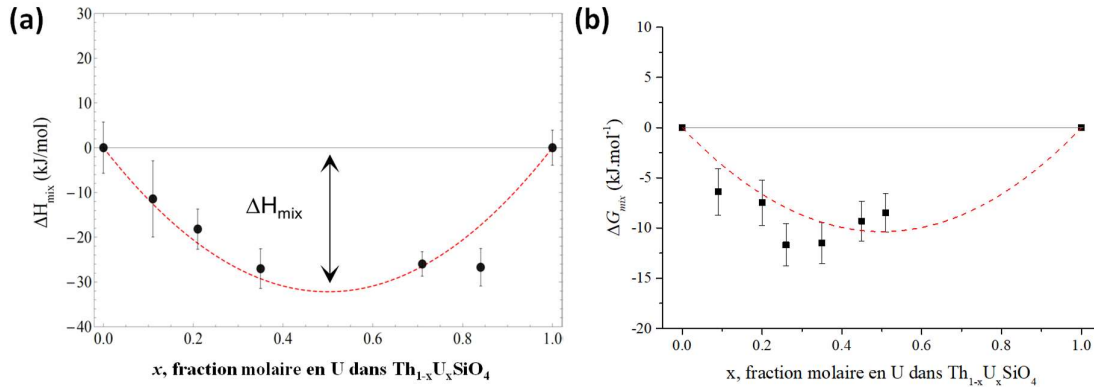


Figure 47. (a) Variation en fonction de  $x$  de l'enthalpie de mélange des solutions solides d'uranothorites déterminées par Guo *et al.* (2016) et ajustement sur ces données d'une fonction de la forme :  $\Delta H_{mix} = -118,7 \cdot x(1-x)$ , figure extraite de [190]. (b) Variation en fonction de  $x$  de l'énergie libre de mélange des solutions solides d'uranothorites déterminées à partir des valeurs de  $\Delta_R G(Th_{1-x}U_xSiO_4)$  en utilisant l'équation (42) et les valeurs obtenues pour les pôles purs.

A partir de ces résultats, Guo *et al.* ont conclu que les solutions solide sont plus stables énergétiquement que le mélange des pôles purs. Le modèle utilisé pour décrire la variation de l'enthalpie de mélange avec la fraction molaire en uranium,  $x$  traduit le fait que la formation des solutions solides de compositions intermédiaires ( $x \sim 0,5$ ) est particulièrement favorisée. Compte tenu des similitudes entre les cations  $U^{4+}$  et  $Th^{4+}$  et du fait que la thorite et la coffinite sont deux phases isostructurales, une enthalpie de mélange nulle correspondant à une substitution aléatoire des deux cations au sein de la structure zircon était attendue. Pourtant, le résultat obtenu ( $\Delta H_{mix} < 0$ ) traduit bel et bien un ordonnancement des cations au sein de la structure ; cette organisation conduisant à une plus grande stabilité des solutions solides de compositions intermédiaires. Il convient de rappeler que cette organisation structurale se traduit également par une variation non linéaire des paramètres de maille en fonction de la fraction molaire en uranium (Figure 45).

En supposant, que les valeurs des produits de solubilité stœchiométriques décrivent bien un état d'équilibre thermodynamique caractéristique de la dissolution d'une solution solide non idéale, la variation de l'énergie libre de la réaction de dissolution des solutions solides a été calculée en utilisant l'équation (20) :

$$\Delta_R G(Th_{1-x}U_xSiO_4, T) = -R \times T \times \ln {}^*K_{St}(T) \quad (20)$$

La valeur obtenue pour chaque composition a été comparée à l'énergie libre du mélange des pôles purs afin de calculer l'énergie libre de mélange  $\Delta G_{mix}(298\text{ K})$  (suivant l'équation (42)). La variation de  $\Delta G_{mix}$  obtenue avec  $x$  est présentée sur la Figure 47b. La variation de l'enthalpie et de l'énergie libre de mélange suivent une tendance similaire. Les solutions solides présentent toutes une énergie de mélange négative, synonyme d'une plus grande stabilité thermodynamique que le mélange des pôles purs. Néanmoins, la valeur absolue de  $\Delta G_{mix}$  est inférieure à celle de  $\Delta H_{mix}$  ce qui montre une contribution non négligeable et antagoniste ( $\Delta S_{mix} > 0$ ) du terme entropique.

A partir de l'ensemble de ces résultats, la variation de l'énergie libre et de l'enthalpie de formation des solutions solides peuvent être calculées, puis en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz, l'entropie standard molaire peut être déduite de ces valeurs. La Figure 48 présente la variation de ces grandeurs thermodynamiques avec la fraction molaire en uranium au sein de la solution solide.

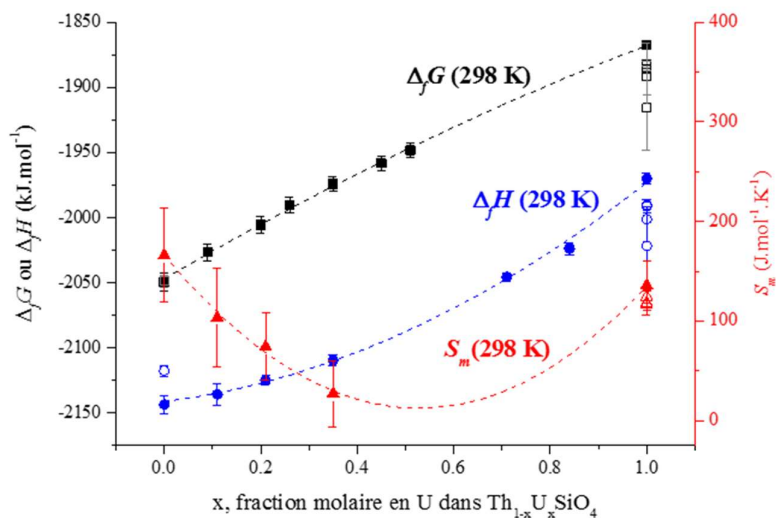


Figure 48. ■ : Valeurs de  $\Delta_f G(\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4, 298 \text{ K})$  déduites des valeurs de  $\Delta_R G(\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4, 298 \text{ K})$  en utilisant les données auxiliaires fournies par la NEA [18]. Valeur de  $\Delta_f G^\circ(\text{USiO}_4, 298 \text{ K})$  extraite de Szenknect et al. (2016) [126]. ● : Valeurs de  $\Delta_f H(\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4, 298 \text{ K})$  extraites de Guo et al. (2016) [190]. ▲ : Valeurs de  $S_m$  calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz et les résultats précédents. Les symboles ouverts représentent les données de la littérature (listées dans le Tableau 5 pour la coffinite, et reportées par Schuiling et al. [206] et Mazeina et al. [207] pour la thorite).

Enfin, la stabilité relative des solutions solides d'uranothorites par rapport au mélange des oxydes peut être évaluée par le calcul de la variation de l'énergie libre associée à la réaction suivante  $\Delta_{r,ox} G(T)$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :



L'utilisation de la réaction (21), des valeurs de  $\Delta_f G(\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4, T)$  calculées et des données auxiliaires fournies par Guillaumont et al. [18] pour  $\Delta_f G^\circ(\text{UO}_2, \text{cr})$ ,  $\Delta_f G^\circ(\text{ThO}_2, \text{cr})$  et  $\Delta_f G^\circ(\text{SiO}_2, \text{quartz})$  a permis d'évaluer la variation de  $\Delta_{r,ox} G(T)$  en fonction de  $x$  (Figure 49).

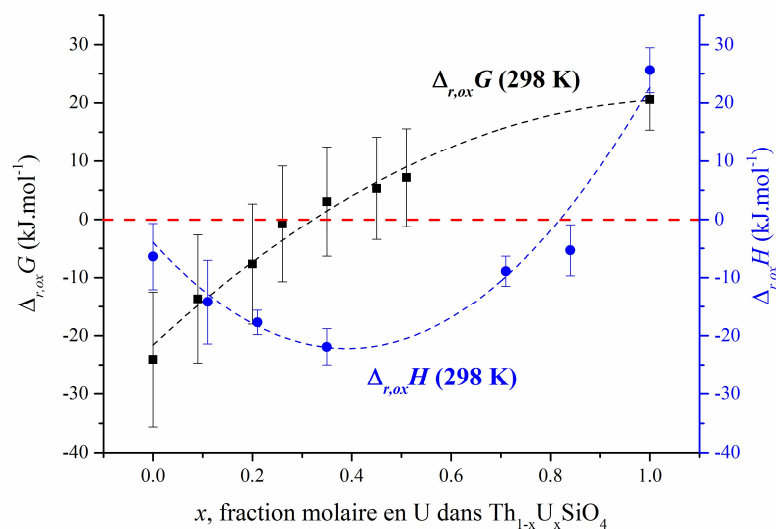


Figure 49. Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie [190] de la réaction de formation des solutions solides à partir du mélange des oxydes.



Les résultats obtenus montrent que la formation des solutions solides d'uranothorites à partir du mélange des oxydes est défavorable thermodynamiquement à 298 K pour  $x > 0,3$  ( $\Delta_{r,ox}G > 0$ ). Compte tenu des incertitudes liées à la méthode de détermination, cette limite pourrait atteindre  $x \sim 0,5$ . Cette limite est plus basse que celle déterminée par Guo *et al.* [190] sur la base de la mesure de  $\Delta_{r,ox}H(298 K)$ . En effet, il apparaît sur la Figure 49 que  $\Delta_{r,ox}H(298 K) > 0$  pour  $x > 0,8$ . Cette différence est probablement imputable à l'effet de la variation de l'entropie des solutions solides. La conclusion est néanmoins similaire : la formation de solutions solides enrichies en uranium n'est pas favorisée thermodynamiquement. Initialement, nous avons expliqué les difficultés rencontrées lors de la synthèse de solutions solides enrichies en uranium, et notamment la formation simultanée d'uranothorianite, par un blocage cinétique [33]. En fait, il est tout à fait envisageable que le mécanisme de formation des solutions solides enrichies en uranium (typiquement pour  $x > 0,5$ ) s'apparente plutôt à celui de la coffinite (dissolution de l'oxyde, formation d'un intermédiaire réactionnel en solution, et précipitation de la phases silicate), alors que la formation des solutions solides enrichies en thorium est possible, tout comme pour la thorite, directement par voie solide à partir du mélange  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ .

L'ensemble de ces résultats montre à quel point l'extrapolation des données thermodynamiques relatives aux pôles purs aux solutions solides de compositions intermédiaires est hasardeuse, y compris dans le cas de phases isostructurales et de cations dont les propriétés sont proches comme  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$  au sein de la structure zircon. L'analyse des données obtenues sur l'ensemble de la série des solutions solides d'uranothorites suggère l'existence d'une organisation des cations au sein de la structure plutôt qu'une substitution aléatoire de  $\text{U}^{4+}$  par  $\text{Th}^{4+}$ . Des informations structurales supplémentaires sont nécessaires pour valider cette hypothèse. De plus, des données thermodynamiques complémentaires seraient d'un grand intérêt. La mesure directe de l'entropie standard molaire de la coffinite et de l'entropie des solutions solides pures permettrait de confirmer le caractère non idéal de la solution solide et de valider l'ensemble de la démarche.

#### IV. 4. 3. La monazite : de la solubilité à l'évaluation du comportement à long terme d'une matrice de conditionnement

Le troisième exemple d'application de la méthodologie d'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques de phases d'intérêt pour le cycle du nucléaire concerne l'évaluation de la durabilité chimique de la monazite ( $\text{LnPO}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$ ). Ce travail s'inscrit dans la thèse de Clémence Gausse, soutenue le 13/12/2016 [64].

La gestion à long terme des déchets radioactifs issus de la filière électronucléaire française s'est inscrite dans la loi Bataille, votée le 30 décembre 1991. Cette loi décrivait plusieurs axes de recherches à poursuivre dans le domaine de la séparation poussée, de la transmutation, de l'entreposage de longue durée et du stockage en formation géologique profonde. Dans ce cadre, la fabrication et la caractérisation de nouveaux matériaux susceptibles de permettre un confinement spécifique efficace de certains radionucléides de longues périodes (dont les actinides mineurs) ont fait l'objet d'études poussées. Sur la base des propriétés relevées, quatre matériaux céramiques ont été retenus comme candidats potentiels pour assurer le conditionnement spécifique des actinides. Il s'agit de la zirconolite  $(\text{Ca}_{1-x}\text{An}_x^{3+})(\text{Zr}_{1-y}\text{An}_y^{4+})\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ , de la britholite  $\text{Ca}_9\text{An}_{1-x}^{3+}\text{An}_x^{4+}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , des monazites  $\text{LnPO}_4$  et des solutions solides

monazite/chérialite associées  $\text{Ln}_{1-x-2} \text{An}_x^{3+} \text{Ca}_y \text{An}_y^{4+} \text{PO}_4$ , du phosphate-diphosphate de thorium  $\beta - \text{Th}_{4-x} \text{An}_x^{4+} (\text{PO}_4)_2 \text{P}_2\text{O}_7$  et des composites  $\beta$ -PDT/monazite.

Le processus d'évaluation ayant abouti à la sélection de ces matrices spécifiques s'est déroulé en deux étapes. La première, qualifiée de "faisabilité scientifique", consistait à identifier les matériaux d'intérêt sur la base de leur capacité à incorporer des radionucléides (par exemple des actinides aux degrés d'oxydation III et IV), de leur capacité de frittage et de leur durabilité chimique. La seconde étape, appelée "faisabilité technique", consistait à préparer et à caractériser des matériaux incorporant les actinides, à optimiser les conditions de densification, à étudier leur comportement à long terme par la réalisation de tests de lixiviation (en présence ou non de matériaux d'environnement) et de tester leur stabilité sous irradiation. Dans ce but, certains échantillons ont été soumis à des irradiation externes tandis que d'autres ont été dopés avec des radionucléides de très fortes activités spécifiques tels que le plutonium  $^{238}\text{Pu}$  [210, 211]. Enfin, l'étude poussée d'analogues naturels et le développement de modèles prédictifs ont permis d'évaluer le comportement à long terme des matrices sélectionnées [212]. Pour certaines de ces phases, les analogues naturels demeurent parfaitement cristallisés (absence de métamictisation) notamment en raison d'un recuit à basse température des défauts cristallins générés par l'auto-irradiation [213]. La grande durabilité chimique des analogues naturels a également été démontrée en analysant les conditions associées à leur formation (pression-température-temps), ainsi que les processus conduisant à leur altération [213-216]. L'analyse chimique de tels analogues naturels a également contribué à une meilleure compréhension des substitutions autorisant l'incorporation de quantités importantes d'actinides mineurs ou de produits de fission de longue période [217-223].

Bien que l'intensité des recherches dans le domaine des matériaux céramiques pour le conditionnement spécifiques des actinides ait diminué en France depuis la fin de la loi Bataille en 2006, plusieurs programmes nationaux ont vu le jour au niveau international. En particulier, un projet de recherche allemand financé par le Ministère de l'Éducation et de la Recherche (BMBF), d'une durée de trois ans (2013-2016), a porté sur l'étude du conditionnement spécifique de radionucléides de longue période dans des matrices céramiques. L'Institut pour la recherche sur l'Énergie et le Climat (IEK-6) du centre de recherches de Jülich a coordonné ce projet et a participé à différentes tâches dont le développement et l'optimisation des voies de synthèse, la caractérisation structurale et microstructurale des phases synthétisées, l'étude de la stabilité thermodynamique et de la réactivité chimique de ces phases dans des conditions de stockage en formation géologique profonde et enfin l'évaluation de leur résistance à l'irradiation. Dans le cadre de ce projet, cinq matériaux ont été sélectionnés dont les monazites ( $\text{LnPO}_4$ ;  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$ ). Le travail de thèse de Clémence Gausse s'est donc inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'ICSM/LIME et l'IEK-6 du centre de recherches de Jülich. Il a porté sur l'étude de la monazite et les solutions solides associées de type monazite/chérialite. Au-delà de l'intérêt porté aux phases monazitiques pour le conditionnement spécifique des actinides, ces phases minérales représentent l'une des principales sources d'éléments terre rare. L'étude de leur durabilité chimique est donc également d'un intérêt primordial pour l'extraction de terres rares contenues au sein de ces minerais.

Dans ce contexte, le travail de thèse de Clémence Gausse a été consacré à :

- **la synthèse et la caractérisation de rhabdophanes  $\text{LnPO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$ ), utilisées en tant que précurseurs préparés à basse température de la monazite.** Cette étude a notamment conduit à un réexamen de la structure de la phase rhabdophane en menant des expériences de diffraction des rayons X sur poudre sous rayonnement synchrotron en précisant la localisation et le nombre de molécules d'eau structurales [224]. Enfin, la conversion thermique du

rhabdophane en monazite  $\text{LnPO}_4$  a été suivie par des expériences menées par DRX à haute température.

- **l'étude multiparamétrique de la cinétique de dissolution de la monazite  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$ ).** L'influence de plusieurs paramètres dont l'acidité, la température et la nature de l'élément lanthanide a été évaluée en conditions dynamiques. L'impact de phénomènes de saturation liés à la précipitation du rhabdophane sur la vitesse de dissolution normalisée a également été démontré au moyen d'expériences réalisées en conditions statiques. Ces résultats ont permis d'établir l'expression multiparamétrique de la dissolution et d'appréhender le comportement à long-terme des céramiques de type monazite ;
- **la solubilité des rhabdophanes de formule  $\text{LnPO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$ ) ainsi que la détermination des données thermodynamiques associées à leur formation [176].** Pour mener à bien ce travail, des expériences de solubilité ont été menées à différentes températures (de 298 K à 363 K) en conditions de sur- et de sous- saturation. La nature de la phase néoformée a été contrôlée afin d'attribuer sans ambiguïté les produits de solubilité ( $K_{S,0}^o$ ) et les grandeurs thermodynamiques associées ( $\Delta_R G^o$ ,  $\Delta_R H^o$ ,  $\Delta_R S^o$ ,  $\Delta_f G^o$ ,  $\Delta_f H^o$  et  $S_m^o$ ) à la phase rhabdophane ;
- **le suivi *in operando* de l'évolution structurale et microstructurale de monazites frittées en cours de dissolution par des techniques de caractérisation de surface complémentaires,** telles que MEBE, AFM, XRR et DRX sous incidence rasante. Les différents résultats obtenus ont été combinés afin d'évaluer la réactivité de la surface des pastilles frittées et de mieux comprendre les mécanismes de dissolution mis en œuvre.
- **l'optimisation du protocole de synthèse de rhabdophanes dopées avec du thorium, de formule générale  $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$ ,** en tant que précurseurs préparés à basse température des solutions solides thorifères de type monazite/chérolite. Des études préliminaires visant à évaluer la stabilité thermodynamique de cette phase ont également été réalisées.

Dans la suite de ce mémoire, nous allons plus spécifiquement décrire les résultats obtenus concernant l'évaluation de la durabilité chimique des monazites synthétiques préparées au cours de la thèse par conversion thermique de la phase rhabdophane. Cette étude comporte un volet thermodynamique ayant fait l'objet d'une publication fournie en annexe de ce mémoire [176] et un volet cinétique faisant l'objet d'une publication soumise [112]. Dans le cas de l'évaluation du comportement à long terme de matrices de conditionnement, nous allons voir que ces deux aspects sont en réalité totalement interdépendants.

#### *(a) Stabilité relative des phases monazite et rhabdophane*

Les phases minérales de formule générale  $\text{REEPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  et de structure monazite, xénotime, rhabdophane ou churchite présentent, pour certaines d'entre elles, une forte occurrence naturelle [225-227]. La monazite est une phase anhydre de structure monoclinique (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$ ) [226, 228], tandis que le xénotime, également anhydre, cristallise dans un système tétragonal (structure type zircon,  $\text{I}4_1/\text{amd}$ ) [228, 229]. Les éléments lanthanide légers ( $\text{La} \rightarrow \text{Eu}$ ) ont été identifiés uniquement dans la monazite [225]. Les éléments lanthanide intermédiaires ( $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$  et  $\text{Dy}$ ) se retrouvent à la fois dans la monazite et le xénotime [225]. Les éléments terre rare les plus lourds, tels que l'holmium, le lutetium et l'yttrium apparaissent seulement au sein de la phase xénotime. Les éléments lanthanide légers ( $\text{La} \rightarrow \text{Dy}$ ), peuvent être également incorporés au sein de la phase hydratée rhabdophane,  $\text{LnPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$  qui cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace  $\text{C}2$ ). Les éléments terre rare plus lourds ( $\text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$  et  $\text{Y}$ ) ont été quant à eux identifiés au sein de la phase churchite de formule générale  $\text{REEPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [227, 230]. Les formes hydratées de ces phases sont toutefois moins répandues dans la nature que les formes anhydres.

Les phases phosphatées sont fortement impliquées dans les mécanismes d'immobilisation des actinides dans la géosphère [183, 231]. On sait notamment que les monazites naturelles peuvent

contenir des quantités importantes de thorium et d'uranium, sans que les processus naturels d'altération de ces minéraux ne provoquent le relâchement des actinides [232]. Pour cette raison, la monazite a été largement étudiée pour évaluer ses performances en tant que matrice de conditionnement spécifique des actinides mineurs (Np, Am, Cm). La plupart de ces études reposent sur l'utilisation des éléments lanthanide (en particulier Nd et Gd) en tant qu'analogues chimiques des actinides mineurs trivalents. Lors d'études portant sur la durabilité chimique de différentes matrices céramiques phosphatées, la formation de la phase rhabdophane a été observée à plusieurs reprises [233] [234] [235]. En particulier, à température ambiante, la précipitation rapide du rhabdophane à la surface des matrices phosphatées assurerait la séquestration des éléments trivalents. D'autre part des nanocristaux de rhabdophane incorporant du plutonium et du fer ont été identifiés dans les sols et sédiments contaminés du site de Hanford (USA) [236]. Le rhabdophane pourrait donc contrôler la solubilité des actinides dans des conditions de subsurface, notamment à basse température et à pression atmosphérique.

Pourtant, les données thermodynamiques relatives à la phase rhabdophane ne sont pas reportées dans la littérature. Poitrasson *et al.* [237] ont mené une étude en vue de déterminer les constantes de solubilité de monazites  $GdPO_4$  et  $NdPO_4$  à différentes températures. Dans cette étude, les échantillons de monazite ont été préparés par conversion thermique de la phase rhabdophane à 1073 K. Ces échantillons parfaitement cristallisés ont ensuite été lixiviés en milieu acide chlorhydrique à différentes températures entre 294 K et 573 K. À l'issue des expériences de solubilité, la caractérisation poussée des échantillons n'a pas révélée la présence de rhabdophane, quelle que soit la température maintenue lors de la dissolution de la monazite. Les constantes de solubilité calculées ont donc été attribuées à la phase monazite. Plus récemment, Cetiner *et al.* [238] ont réalisés une étude systématique pour tous les éléments terre rare de la solubilité de phases phosphatées entre 295 K et 423 K. Les phases synthétiques préparées présentent la structure monazite pour les éléments lanthanide étudiés et xénotime pour l'yttrium. Cetiner *et al.* [238] ont également attribué les constantes de solubilité déterminées dans des expériences de sous-saturation à la phase monazite, tout en précisant que la réversibilité de l'équilibre atteint ne pouvait pas être démontrée par des expériences menées en conditions de sur-saturation. D'après les résultats reportés par de Kerdaniel *et al.* [234], le rhabdophane aurait dû contrôler les concentrations des éléments lanthanide et du phosphore en solution dans les expériences de dissolution de la monazite menées respectivement par Cetiner *et al.* [238] et par Poitrasson *et al.* [237] entre 294 K et 423 K.

Partant du constat qu'il était extrêmement difficile d'identifier le rhabdophane en tant que phase néoformée dans des expériences de dissolution de la monazite, nous avons choisi une approche différente afin de déterminer sans ambiguïté les propriétés thermodynamiques du rhabdophane et d'évaluer ainsi son rôle dans l'immobilisation des éléments trivalents lanthanide ou actinide dans l'environnement. Une étude systématique de l'influence de la température (entre 298 K et 393 K) et de la nature de l'élément lanthanide sur la solubilité des rhabdophanes,  $LnPO_4 \cdot 0,667 H_2O$  ( $Ln = La \rightarrow Dy$ ) a été menée en réalisant à la fois des expériences en conditions de sous- et de sur-saturation. Une attention toute particulière a été portée sur l'identification des phases néoformées en fonction de la température et du rayon ionique de l'élément lanthanide dans le but d'attribuer les constantes de solubilité et les données thermodynamiques dérivées à la phase rhabdophane. Enfin, les résultats obtenus ont été comparés aux nombreuses données disponibles relatives à la monazite afin de mieux délimiter les domaines de stabilité réciproque et de mieux appréhender la thermodynamique des relations existant entre ces deux phases.

Afin de réaliser des expériences de solubilité en conditions de sous-saturation, des échantillons monophasés de rhabdophane,  $LnPO_4 \cdot 0,667 H_2O$  ( $Ln = La \rightarrow Dy$ ) ont tout d'abord été préparés. Le

protocole développé consiste en un mélange à température ambiante d'une solution de  $\text{LnCl}_3$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'acide phosphorique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  (en considérant un excès molaire en phosphore de 2 %). Le mélange a ensuite été placé dans une étuve à 363 K pendant 14 jours. A l'issue du traitement thermique, les échantillons obtenus ont été lavés puis séchés à 363 K dans une étuve et caractérisés par DRX sur poudre et MEB. 100 mg de ces échantillons synthétiques ont ensuite été placés au contact de 100 mL d'une solution d'HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans des réacteurs de dissolution en téflon et maintenus sous agitation constante dans un agitateur orbitalaire dont la température est réglée à  $298 \pm 5 \text{ K}$  ou  $343 \pm 5 \text{ K}$ . Tout au long de la dissolution, des échantillons de solution ont été prélevés et les concentrations élémentaires ont été analysées par ICP-AES. Les expériences ont été interrompues lorsque les concentrations et le pH en solution sont stabilisés. La phase solide résiduelle a alors été séparée de la solution pour être à nouveau caractérisée. Pour toutes les expériences réalisées, la dissolution des échantillons de rhabdophane préparés s'est révélée congruente.

Les expériences de solubilité en conditions de sur-saturation ont été réalisées à différentes températures : 298 K, 333 K, 343 K et 363 K ( $\pm 5 \text{ K}$ ). Le protocole utilisé pour la synthèse des échantillons de rhabdophane placés en dissolution est reproduit, le mélange initial des réactifs étant simplement dilué dans une solution d'HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour atteindre un volume total de 100 mL. Au cours de la précipitation, des échantillons de solution ont été également prélevés à intervalles de temps réguliers pour réaliser une analyse des concentrations élémentaires par ICP-AES. À nouveau, lorsque les concentrations et le pH ne variaient plus significativement, l'expérience a été interrompue, la phase solide séparée et caractérisée. Pour toutes les expériences réalisées, la précipitation des phases solides s'est révélée congruente.

Comme évoqué précédemment, plusieurs phases néoformées de même stœchiométrie, de morphologie similaire (rhabdophane, churchite, monazite et xénotime) et ne différant que par leur degré d'hydratation ou leur structure cristallographique sont susceptibles de précipiter dans les conditions des expériences de solubilité. La comparaison des diagrammes DRX sur poudre des échantillons avant et après les expériences de dissolution menées à  $298 \pm 5 \text{ K}$  ou  $343 \pm 5 \text{ K}$  n'a pas révélé d'évolution structurale particulière et montre la présence de la seule phase rhabdophane quel que soit l'élément lanthanide considéré. Dans ce cas, nous avons donc considéré que le rhabdophane contrôlait l'équilibre de solubilité atteint.

La Figure 50 présente les diagrammes DRX sur poudre enregistrés à l'issue des expériences menées en conditions de sur-saturation pour La, Nd et Dy, ainsi que les micrographies MEB des cristaux précipités à 298 K et 363 K pour chacun de ces éléments lanthanide.

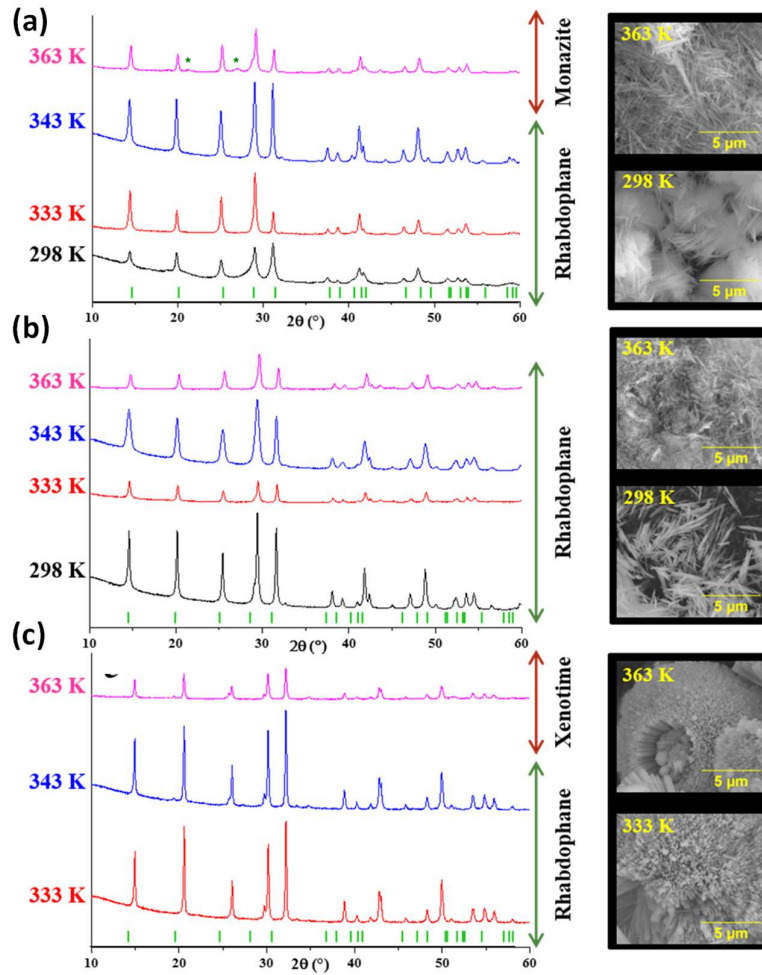


Figure 50. Diagrammes DRX sur poudre enregistrés à l'issue des expériences menées en conditions de sur-saturation (JCPDS #034-1380), et micrographies MEB des cristaux précipités à 298 K et 363 K pour (a) La, (b) Nd et (c) Dy.

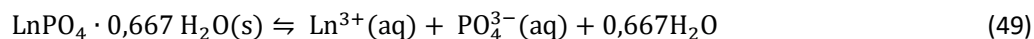
Dans la plupart des conditions testées, les diagrammes collectés présentent uniquement les pics caractéristiques de la structure rhabdophane [224]. Néanmoins, la présence de phases additionnelles a pu être détectée et leur quantité évaluée dans différents cas. Pour le lanthane à  $T = 363$  K, la phase rhabdophane coexiste avec la monazite, pour le terbium à  $T = 333$  K et le dysprosium à  $T = 363$  K, rhabdophane et xénotime coexistent, tandis que la phase churchite est formée à  $T = 298$  K du gadolinium au dysprosium. Ces résultats sont en accord avec les données reportées dans la littérature concernant les conditions de préparation de ces différentes phases.

Deux phases présentant la même stœchiométrie et des degrés d'hydratation différents peuvent être thermodynamiquement stables dans une certaine gamme de températures. Dans ce cas, les constantes de solubilité ont la même valeur numérique. Ainsi, il n'y a pas de raison *a priori* les expériences ayant abouti à la coexistence du rhabdophane avec la monazite ou le xénotime pour le calcul des constantes de solubilité du rhabdophane.

La constante de solubilité standard du rhabdophane est exprimée, avec les notations habituelles comme :

$$K_{S,0}^o = (\text{Ln}^{3+})(\text{PO}_4^{3-})(\text{H}_2\text{O})^{0,667} = (\gamma_{\text{Ln}^{3+}}m_{\text{Ln}^{3+}})(\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}m_{\text{PO}_4^{3-}})(\text{H}_2\text{O})^{0,667} \quad (48)$$

Par définition, l'activité de l'eau à force ionique nulle est égale à 1. Cette expression correspond à l'expression de la constante d'équilibre de la réaction suivante de dissolution de la rhabdophane :



Suivant la méthodologie présentée dans ce mémoire à plusieurs reprises, les constantes de solubilité ont été évaluées à partir des concentrations élémentaires en Ln et en P et du pH de la solution à l'équilibre (rappelons que la dissolution et la précipitation des phases solides sont parfaitement congruentes). Le logiciel PHREEQC-2 [41] associé à la base de données thermodynamiques LLNL [124] a été utilisé pour évaluer les concentrations des espèces d'intérêt dans les conditions contrôlées des différentes expériences de solubilité. L'expression analytique décrivant la dépendance de chaque constante fournie dans la base LLNL vis à vis de la température (0 - 573 K) est la suivante :

$$\log_{10} K = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10} T + \frac{A_5}{T^2} \quad (50)$$

La variation de  $\log K_{s,0}(T)$  en fonction du rayon ionique de l'élément lanthanide en coordination VIII dans la structure rhabdophane aussi bien en conditions de sous- que de sur-saturation est reportée sur la Figure 51.

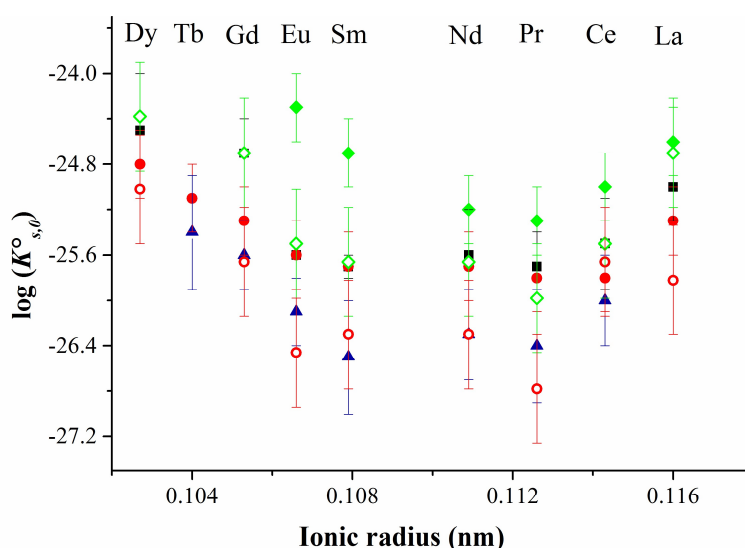


Figure 51. Variation de la constante de solubilité de la rhabdophane en fonction du rayon ionique de l'élément Ln en coordination VIII à différentes températures. Expériences réalisées en conditions de sur-saturation (◆ : 298 K, ■ : 333 K, ● : 343 K, ▲ : 363 K) et de sous-saturation (◇ : 298 K, ○ : 343 K).

Les résultats présentés sur la Figure 51 montrent que pour une température donnée, les valeurs de  $\log K_{s,0}(T)$  déterminées sont proches quel que soit le rayon ionique de l'élément lanthanide considéré. Une tendance se dégage malgré tout de ces résultats. En effet, le produit de solubilité du rhabdophane présente un minimum quelle que soit la température entre Pr et Sm. Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés par Firshing et Brune [239], Liu et Byrne [240], Cetiner *et al.* [238] ou Poitrasson *et al.* [237] pour une température comprise entre 294 K et 298 K, mais attribués à la phase monazite  $\text{LnPO}_4$ . Les valeurs numériques des produits de solubilité standard ne sont pas significativement différentes de celles obtenues dans le cadre de nos travaux à 298 K et la même tendance est observée en fonction du rayon ionique de l'élément lanthanide considéré.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, les valeurs des constantes de solubilité standard déterminées à partir des expériences menées en conditions de sur-ou sous-saturation ne sont pas significativement différentes dans la plupart des cas (sauf pour Eu et Sm à température ambiante). On remarque cependant que les valeurs issues des expériences de dissolution sont systématiquement inférieures à celles obtenues par précipitation de la phase. Cet écart systématique pourrait être lié au fait que les échantillons dissous à 298 K et 343 K ont été préparés à 363 K. L'état de cristallisation des échantillons mis en dissolution à 298 K et 343 K pourrait donc différer de celui des échantillons précipités à ces mêmes températures. Cetiner *et al.* [238] ont également noté un impact de l'état de cristallisation des échantillons préparés (en comparant des échantillons « frais » et « vieillis ») sur la valeur de la constante de solubilité. Sur la base des résultats obtenus, nous avons conclu néanmoins à l'établissement d'un même état d'équilibre par sur- et sous-saturation.

Les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction (49) ont été déterminées à partir des données obtenues par sur-saturation. La variation de l'énergie libre standard de la réaction (49) a été calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta_R G^o(T) = -R \times T \times \ln K_{s,0}^o \quad (20)$$

Le Tableau 6 permet de comparer les valeurs des constantes de solubilité standard et d'énergie libre standard de réaction déterminées pour les différents échantillons de rhabdophanes.

*Tableau 6. Constantes de solubilité des rhabdophanes déterminées dans ce travail à 298 K en conditions de sur-saturation. Énergie libre et enthalpie standard associées à la réaction (49). Énergie libre et enthalpie standard de formation calculées à partir des grandeurs de réactions et de données auxiliaires compatibles. Enthalpies standard de formation des monazites déterminées par calorimétrie d'après [241].*

	Log $K_{s,0}^o(298K)$	$\Delta_R G^o(298 K)$	$\Delta_R H^o$	$\Delta_R G^o(298 K)$	$\Delta_R H^o$	$\Delta_f H^o (LnPO_4)^{\#}$
	Sur-saturation	(kJ. mol <sup>-1</sup> )	(kJ. mol <sup>-1</sup> )	(kJ. mol <sup>-1</sup> )	(kJ. mol <sup>-1</sup> )	(kJ. mol <sup>-1</sup> )
LaPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-24,6 ± 0,3	141 ± 3	-26 ± 11	-2004 ± 2	-2151 ± 13	-1970,7 ± 1,8
CePO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-25,0 ± 0,3	144 ± 5	-21 ± 7	-1997 ± 2	-2147 ± 9	-1967,8 ± 2,4
PrPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-25,3 ± 0,3	146 ± 5	-30 ± 8	-2003 ± 2	-2144 ± 10	-1969,5 ± 3,7
NdPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-25,2 ± 0,3	145 ± 3	-22 ± 4	-1994 ± 2	-2143 ± 6	-1968,4 ± 2,3
SmPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-24,7 ± 0,3	143 ± 7	-22 ± 8	-1989 ± 2	-2137 ± 10	-1965,7 ± 2,4
EuPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-24,3 ± 0,3	142 ± 10	-17 ± 7	-1896 ± 2	-2057 ± 9	-1870,6 ± 2,6
GdPO <sub>4</sub> ·0,667 H <sub>2</sub> O	-25,0 ± 0,3	143 ± 2	-25 ± 10	-1984 ± 2	-2130 ± 12	-1962,2 ± 4,4

<sup>#</sup> données déterminées par Ushakov *et al.* [241] pour les monazites par calorimétrie.

La Figure 52 représente la variation de l'énergie libre standard de la réaction de dissolution de la phase rhabdophane NdPO<sub>4</sub>·0,667 H<sub>2</sub>O en fonction de la température. Les résultats obtenus sont comparés sur cette figure avec l'ensemble des données disponibles dans la littérature associée à la dissolution de la monazite NdPO<sub>4</sub> (les monazites à base d'autres éléments lanthanide ayant été moins étudiées). En premier lieu, il apparaît que toutes les données issues de la littérature et attribuées à NdPO<sub>4</sub> entre 298 K et 373 K sont parfaitement cohérentes avec les données déterminées dans ce travail pour la phase rhabdophane. Ce domaine de température correspond donc au domaine de stabilité de la rhabdophane NdPO<sub>4</sub>·0,667 H<sub>2</sub>O, et les données précédemment obtenues par dissolution de la phase monazite peuvent être attribuées à la phase rhabdophane. Il est fort probable que la précipitation de rhabdophane n'ait pu être observée par les différents auteurs étant donné la faible quantité de matière impliquée dans les processus de dissolution de la monazite – re-précipitation de la phase



rhabdophane et le fait que ces deux phases présentent strictement la même stœchiométrie. Les données obtenues au-delà de 373 K correspondent en revanche sans ambiguïté à un équilibre contrôlé par la solubilité de la monazite.

La variation de l'énergie libre standard de réaction avec la température est linéaire dans les deux domaines de températures (298 K à 373 K : domaine de stabilité du rhabdophane et  $T > 373$  K : domaine de stabilité de la monazite), mais présente un changement de pente significatif traduisant une variation de l'entropie standard de la réaction avec la température. Une modification des grandeurs thermodynamiques de réaction avec la température n'est pas étonnante si ces grandeurs correspondent en réalité à des réactions mettant en jeu des phases différentes.

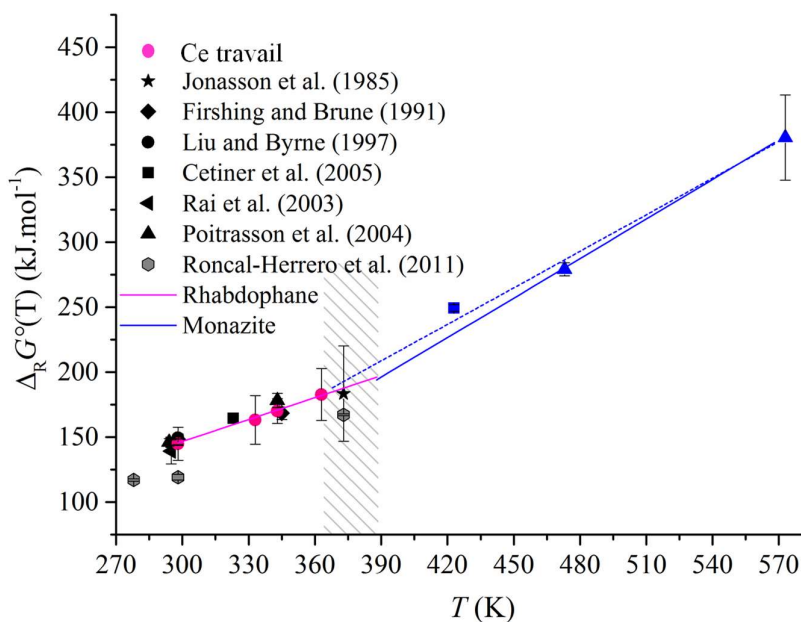


Figure 52. Variation de l'énergie libre standard de la réaction de dissolution de la monazite  $\text{NdPO}_4$  et du rhabdophane  $\text{NdPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température. Les symboles roses représentent les données que nous avons obtenues et attribuées à la phase rhabdophane (expériences menées par sur-saturation). Les symboles bleus représentent les résultats obtenus par Cetiner et al. [238] et Poitrasson et al. [237] par dissolution de la monazite dans le domaine de stabilité de la monazite, les symboles noirs représentent les résultats obtenus par Jonasson et al. [242], Firshing et Brune [239], Liu et Byrne [240], Cetiner et al. [238], Rai et al., Poitrasson et al. [237] par dissolution de la monazite dans le domaine de stabilité du rhabdophane. Les symboles gris correspondent aux résultats obtenus par précipitation de nanocristaux de rhabdophane par Roncal-Herrero et al. [243]. La ligne rose correspond à la droite ajustée par régression linéaire sur nos données. La ligne bleue continue correspond à la droite passant par les données obtenues par Poitrasson et al. [237] à 373 K et 573 K. La ligne bleue en pointillés correspond à la droite ajustée par régression linéaire sur les données de Poitrasson et al. [237] et de Cetiner et al. [238] entre 373 K et 573 K. Les points d'intersection entre les deux lignes bleues et la ligne rose définissent un domaine de température dans lequel les deux phases peuvent coexister thermodynamiquement (zone hachurée).

La Figure 52 montre également qu'il existe un domaine de température entre 365 K et 390 K, dans lequel les deux phases peuvent coexister thermodynamiquement. Pour préciser d'avantage l'intervalle de température correspondant, des mesures complémentaires de la solubilité de  $\text{NdPO}_4$  entre 375 K et 420 K seraient nécessaires. Une analyse similaire pour l'ensemble des éléments lanthanide considérés a permis de mieux délimiter les domaines de stabilité des phases monazite et rhabdophane.

Afin de déterminer l'enthalpie standard de la réaction (49), l'expression de Van't Hoff a été également utilisée (cette approximation ayant été jugée valable dans la gamme restreinte de températures investiguées et correspondant au domaine de stabilité du rhabdophane) :

$$\ln K_{s,0}^o(T) - \ln K_{s,0}^o(T_0) = -\frac{\Delta_R H^o(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (22)$$

La Figure 53 représente pour l'ensemble des éléments lanthanide considérés la variation de  $\ln K_{s,0}^o(T)$  avec  $1/T$ . Pour l'ensemble des éléments lanthanide, l'approximation de Van't Hoff consistant à considérer que la capacité calorifique standard de réaction est nulle est acceptable. L'ajustement d'un modèle linéaire permet de déterminer l'enthalpie standard de la réaction (49). L'incertitude liée à cette méthode repose sur la qualité de l'ajustement des paramètres de ce modèle. Le Tableau 6 permet de comparer les valeurs de l'enthalpie standard de la réaction (49) déterminée par cette méthode pour tous les éléments lanthanide.

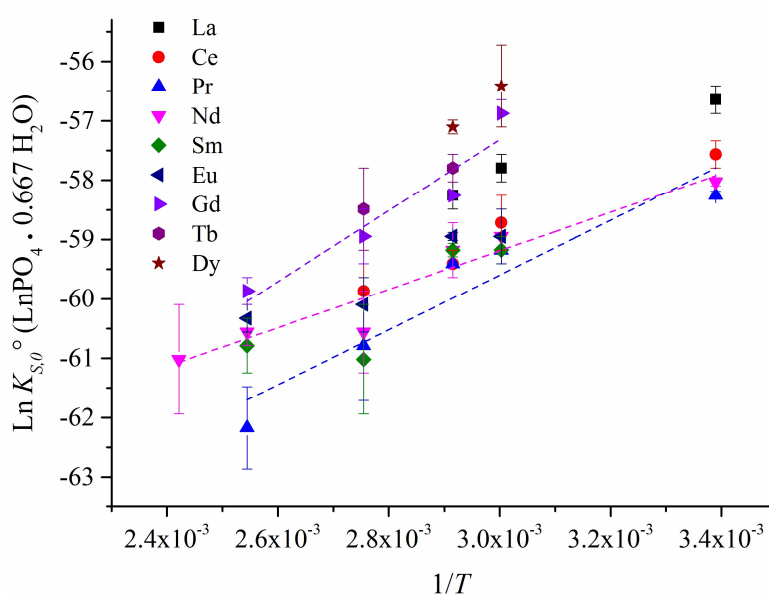


Figure 53. Variation de  $\ln K_{s,0}^o(T)$  des rhabdophanes obtenues à partir des expériences menées en conditions de sur-saturation en fonction de  $1/T$ . Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement d'une fonction linéaire pour Pr (ligne bleue), Nd (ligne rose) et Gd (ligne violette).

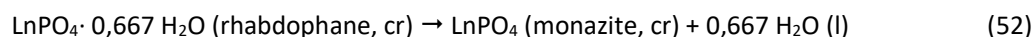
Enfin, les variations de l'énergie libre standard de formation et de l'enthalpie standard de formation du rhabdophane ont été calculées à partir des grandeurs thermodynamiques de réaction et de données auxiliaires compatibles [244-246] en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta_f X^o(\text{LnPO}_4 \cdot 0,667 \text{ H}_2\text{O}) = \Delta_f X^o(\text{Ln}^{3+}) + \Delta_f X^o(\text{PO}_4^{3-}) + 0,667 \Delta_f X^o(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_R X^o(\text{LnPO}_4 \cdot 0,667 \text{ H}_2\text{O}) \quad (51)$$

Où  $X = G, H$ .

Le Tableau 6 permet de comparer les valeurs des constantes de solubilité standard et des variations d'énergie libre standard de formation déterminées pour les différents échantillons de rhabdophanes. La variation de l'enthalpie de formation des monazites a été déterminée par Ushakov *et al.* [241] par calorimétrie de dissolution en milieu oxydes fondus. Ces données sont également répertoriées dans le Tableau 6. La connaissance des enthalpies de formation de la phase rhabdophane

et de la monazite, toutes deux de structure monoclinique mais de groupes d'espace différents (respectivement C2 et P2<sub>1</sub>/n), nous ont permis de déterminer l'enthalpie de la réaction suivante :



La variation de l'enthalpie standard de cette réaction irréversible se calcule suivant :

$$\Delta_R H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{LnPO}_4 \cdot 0,667 \text{ H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{LnPO}_4) + 0,667 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \quad (53)$$

La structure de la rhabdophane telle que reportée par Mesbah *et al.* [224] et réévaluée dans le cadre de la thèse de Clémence Gausse est représentée sur la Figure 54a.

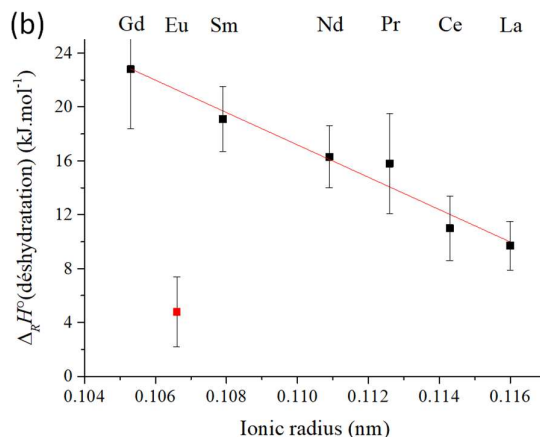
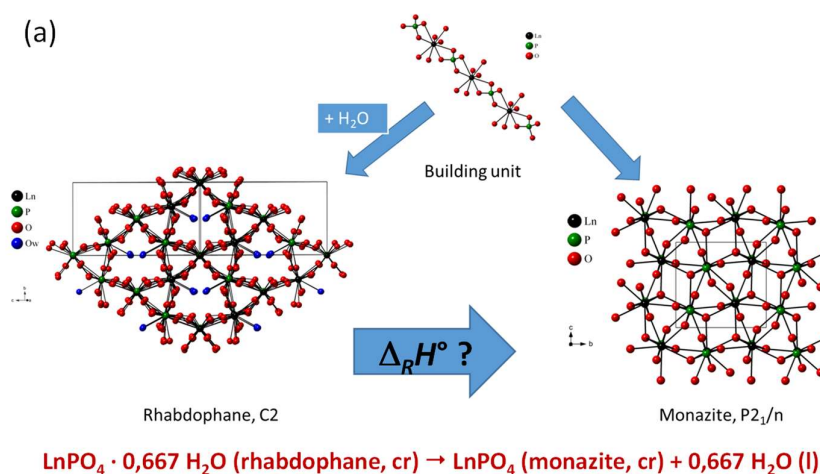


Figure 54. (a) Comparaison des structures du rhabdophane et de la monazite. (b) Variation de l'enthalpie standard de la réaction de transformation du rhabdophane en monazite en fonction du rayon ionique du lanthanide calculée à partir de l'équation (53), variation de l'enthalpie de formation du rhabdophane déterminée par les expériences de solubilité menées dans le cadre de nos travaux et variation de l'enthalpie de formation de la monazite déterminée par Ushakov *et al.* [241] par calorimétrie.

Les molécules d'eau à l'intérieur des canaux formés par l'arrangement des chaînes infinies Ln<sup>3+</sup> - PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ont été localisées pour la première fois au sein de la structure conduisant au taux d'hydratation proposé. La combinaison des analyses ATG et DRX sur poudre *in situ* en température ont mis en évidence la réversibilité du processus d'hydratation-déshydratation, et le passage par la forme anhydre du rhabdophane. Sur la base des résultats DRX collectés à 573 K, la structure du composé anhydre est également monoclinique. La température de transition permettant de convertir le rhabdophane

anhydre en monazite est comprise entre 773 et 1173 K en fonction de l'élément lanthanide considéré, en accord avec les résultats publiés par Jonasson *et al.* [247]. La variation de l'enthalpie de la réaction (52) correspond donc à la variation de l'enthalpie de déshydratation du rhabdophane et à la variation de l'enthalpie de transition de phase entre le rhabdophane anhydre et la monazite.

Les résultats présentés sur la Figure 54b montre que la variation d'enthalpie de la réaction (52) diminue linéairement avec le rayon ionique de l'élément lanthanide considéré. Le seul élément échappant à cette tendance est l'euporium. Ces résultats montrent que l'énergie nécessaire à la déshydratation et au changement de phase diminue lorsque le rayon ionique augmente, ou que la taille des canaux contenant les molécules d'eau dans le rhabdophane augmente. Cette tendance indique donc que les molécules d'eau sont d'autant moins liées dans la structure que les canaux sont larges. La force des liaisons hydrogène (représentés en bleu Figure 54a, structure du rhabdophane) doit donc diminuer avec la distance séparant les atomes d'oxygène des molécules d'eau et l'atome de phosphore du groupement PO<sub>4</sub>.

Dans cet exemple, comme dans le cas des solutions solides d'uranothorites, il apparaît que les propriétés thermodynamiques des phases solides sont intimement liées à l'arrangement des atomes dans la structure et à la force des interactions résultant de cet arrangement. Analyse structurale et détermination des propriétés thermodynamiques doivent donc être menées en parallèle.

*(b) Cinétique de dissolution de la monazite LnPO<sub>4</sub>*

Dans le cadre de la thèse de Clémence Gausse, l'analyse des données de la littérature a montré la nécessité de mener une étude systématique de la durabilité chimique d'échantillons de monazites synthétiques purs LnPO<sub>4</sub> afin d'obtenir des données comparables du lanthane au gadolinium et de quantifier l'impact de paramètres tels que le pH, la température, et l'état de saturation de la solution sur la vitesse de dissolution. L'étude multiparamétrique de la cinétique de dissolution de monazites synthétiques a donc été menée dans ce cadre. Dans ce paragraphe nous allons uniquement nous focaliser sur les résultats permettant de mettre en évidence l'influence de l'état de saturation de la solution par rapport à la phase rhabdophane sur la vitesse de dissolution de la monazite. Rappelons à ce stade l'expression multiparamétrique de la dissolution établie par Lasaga :

$$Rate = S k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) (H^+)^{n_{H^+}} g(I) \prod_j (j)^{n_j} f(\Delta_R G) \quad (6)$$

Le dernier terme de cette expression est la fonction de l'énergie libre de réaction qui décrit la dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de l'écart à l'équilibre :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_{s,0}^\circ} \quad (5)$$

Il n'est pas toujours aisé de distinguer l'influence d'espèces présentes en solution du terme  $f(\Delta_R G)$ . C'est pourquoi Lasaga [69] recommande de s'intéresser en premier lieu à la dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis de l'écart à l'équilibre, puis une fois l'écart « suffisant » évalué, de déterminer l'influence des autres termes introduit dans l'expression multiparamétrique de la vitesse.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'état de saturation de la solution sur la vitesse de dissolution de la monazite NdPO<sub>4</sub>, une expérience de dissolution en conditions statiques a été réalisée. 20 mg de monazite synthétisée par conversion à haute température du précurseur rhabdophane ont été mis en contact avec 20 mL d'une solution d'HNO<sub>3</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à température ambiante. Des prélèvements réguliers de la solution ont été réalisés et analysés par ICP-AES afin de suivre l'évolution des concentrations en néodyme et en phosphore en solution.

La Figure 55 représente l'évolution des pertes de masse normalisées enregistrées au cours de cette expérience. Il apparaît que la dissolution est congruente tout au long de l'expérience. Néanmoins une diminution de la vitesse de dissolution normalisée est observée après environ 100 jours de dissolution. La vitesse de dissolution initiale a été déterminée sur la base des résultats obtenus lors des 15 premiers jours, cette vitesse atteint :  $R_{L,0}(\text{Nd}) = (2,2 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Une valeur identique a été déterminée dans le même milieu de dissolution, en conditions dynamiques ou de fort renouvellement de la solution lixivante :  $R_{L,0}(\text{Nd}) = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . À plus long terme, la vitesse de dissolution normalisée chute et atteint :  $R_L(\text{Nd}) = (6 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Cette diminution n'est pas imputable à une modification de la composition du milieu. En effet, la quantité de monazite dissoute au cours de l'expérience ( $1,5 \times 10^{-3}$  mole), n'engendre pas de modification significative du pH et de la force ionique du milieu de dissolution. C'est pourquoi, nous avons conclu que cette diminution de la vitesse de dissolution normalisée résultait d'une augmentation de l'état de saturation de la solution causée par le relâchement du néodyme et du phosphore en solution, et reflétait l'influence du terme  $f(\Delta_R G)$  dans l'expression multiparamétrique de la dissolution.

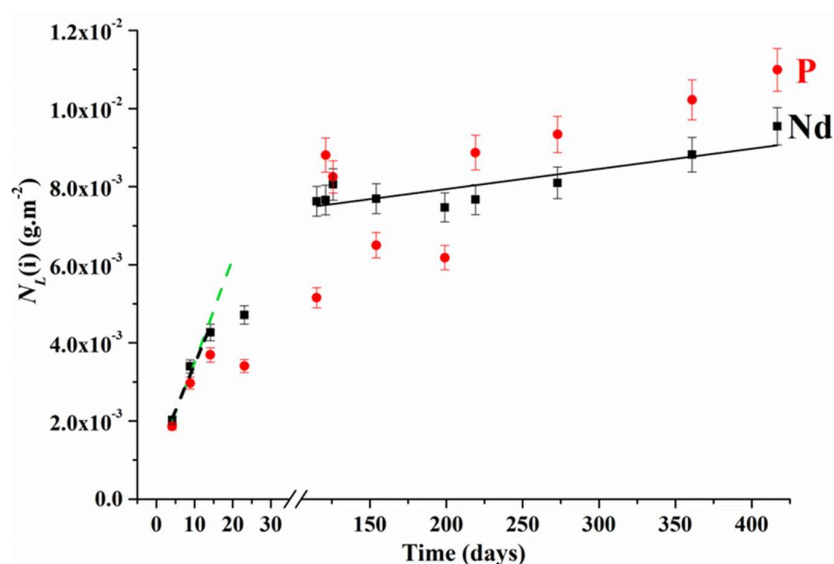


Figure 55. Evolution de  $N_L(t)$  déterminée lors de la dissolution de  $\text{NdPO}_4$  dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ . La ligne continue noire représente la droite obtenue par régression linéaire de  $N_L(\text{Nd})$  entre 115 et 420 jours (fin de l'expérience). La ligne pointillée noire, représente la droite obtenue par régression linéaire de  $N_L(\text{Nd})$  entre 0 et 15 jours, la pente de la ligne pointillée verte correspond à la valeur  $R_{L,0}$  déterminée en conditions dynamiques dans le même milieu.

L'étude de la solubilité du rhabdophane a démontré que cette phase contrôlait la concentration en néodyme et en phosphore en solution dans les conditions de l'expérience de dissolution de la monazite,  $\text{NdPO}_4$ . En utilisant la valeur de  $\log K_{s,0}^0(298 \text{ K}) = -25,2 \pm 0,3$  déterminée pour  $\text{NdPO}_4 \cdot 0,667 \text{ H}_2\text{O}$ , et connaissant les concentrations élémentaires en solution et la concentration en protons à chaque instant, nous avons calculé la variation de l'énergie libre de la réaction (49),  $\Delta_R G$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) suivant l'équation (6). Le logiciel PHREEQC-2 associé à la base de données LLNL a été employé pour déterminer l'évolution au cours de la dissolution du produit des activités des ions ( $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) en solution ( $Q$ ). La Figure 56a permet de visualiser l'évolution de l'écart à l'équilibre de solubilité du rhabdophane au cours de l'expérience de dissolution de la monazite en milieu  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ .

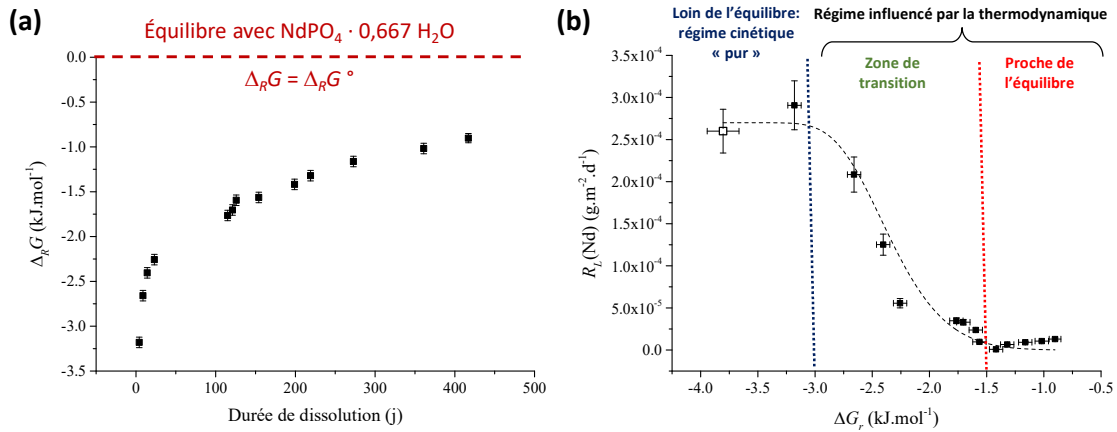


Figure 56. (a) Evolution de la variation d'énergie libre de réaction calculée au cours de la dissolution de la monazite NdPO<sub>4</sub>. Relation entre la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(Nd)$  mesurée lors de la dissolution en condition statique de NdPO<sub>4</sub> dans HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 298 K (■) et mesure de  $R_{L,0}(Nd)$  réalisée dans le même milieu en conditions dynamiques (□) et la variation de l'énergie libre de la réaction. La ligne pointillée correspond à l'ajustement du modèle proposé ( $R^2 = 0,963$ ).

Bien que des conditions de sous-saturation de la solution par rapport à la phase rhabdophane soient maintenues tout au long de l'expérience, la valeur de  $\Delta_R G$  augmente de  $-3,18 \pm 0,06$  kJ.mol<sup>-1</sup> à  $-0,90 \pm 0,06$  kJ.mol<sup>-1</sup> après 420 jours de dissolution. À la fin de l'expérience, le système est donc proche de l'équilibre avec la phase rhabdophane. L'évolution de la vitesse de dissolution normalisée a également été calculée en dérivant par rapport à la durée de dissolution la courbe  $N_L(Nd)$  (Figure 55). La Figure 56b associe ces deux informations et présente la variation de la vitesse de dissolution normalisée avec l'écart à l'équilibre  $\Delta_R G$ . À titre de comparaison le point correspondant à l'expérience de dissolution menée en conditions dynamiques et dans le même milieu a été reporté sur cette courbe.

Il apparaît sur la Figure 56b que la vitesse de dissolution diminue de façon fortement non linéaire en fonction de  $\Delta_R G$ . La vitesse de dissolution normalisée devient indépendante de l'état de saturation de la solution lorsque  $\Delta_R G$  devient inférieur à  $-3,0$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Une forte diminution de la vitesse de dissolution normalisée est ensuite observée pour  $-3,0 \leq \Delta_R G \leq -1,5$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce ralentissement de la dissolution atteint jusqu'à un facteur 30 dans les conditions étudiées. Enfin pour  $\Delta_R G \geq -1,5$  kJ.mol<sup>-1</sup> et compte tenu des incertitudes, la vitesse de dissolution normalisée paraît se stabiliser.

La forme de la fonction  $f(\Delta_R G)$  a été étudiée pour un certain nombre de phases minérales, essentiellement des silicates, comme l'albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) [75-78], la kyanite (Al<sub>1,96</sub>Si<sub>1,02</sub>Fe<sub>0,02</sub>O<sub>5</sub>) [79], la labradorite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) [80], les feldspaths potassiques (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) [81-83], l'anorthite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [84], les smectites [85], la kaolinite [86-88], la diopside (Ca<sub>1,01</sub>Mg<sub>0,96</sub>Fe<sub>0,05</sub>Si<sub>1,98</sub>O<sub>6</sub>) [89] et des hydroxydes comme la gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) [90]. La liste ci-dessus n'est, bien sûr, pas exhaustive mais ce type d'étude est relativement rare et concerne un nombre très limité de phases minérales. Quelle que soit la phase contrôlant l'équilibre thermodynamique (qui, comme dans notre cas, peut être différente de la phase dissoute), les auteurs observent systématiquement une variation sigmoïdale de la vitesse avec la variation d'énergie libre de la réaction et distinguent trois régions : près de l'équilibre, la vitesse est faible et diminue linéairement lorsque  $\Delta_R G$  augmente, loin de l'équilibre la vitesse devient indépendante de  $\Delta_R G$ , et entre ces deux régions, dans une zone de transition dont les limites dépendent de la phase d'intérêt, la vitesse varie fortement avec  $\Delta_R G$ . Cette forme en « S » n'est

clairement pas reproduite par l'expression de  $f(\Delta_R G)$  introduite dans l'équation (4) et analogue à celle issue de la théorie de l'état de transition.

Différents modèles ont alors été proposés pour décrire les résultats obtenus expérimentalement et dont le sens physique a été largement débattu. Dans le cas de la monazite  $\text{NdPO}_4$ , nous avons choisi de décrire la variation non-linéaire de la vitesse de dissolution normalisée en fonction de l'écart à l'équilibre en utilisant la fonction suivante :

$$R_L = k \times \left( 1 - \exp \left( \left( \frac{\Delta_R G}{RT} \right)^p \right) \right) \quad (54)$$

Cette fonction a été utilisée notamment par Nagy and Lasaga [90], ou Cama *et al.* [248] et correspond à la généralisation de l'expression de la vitesse de dissolution normalisée en fonction de l'énergie libre pour une réaction élémentaire établie dans le cadre de la théorie de l'état de transition (TST). Cependant, dans le cas d'une réaction globale impliquant une succession d'étapes élémentaires, les paramètres de ce modèle n'ont pas de sens physique. Le paramètre  $k$  correspond toutefois à la vitesse  $R_{L,0}$  déterminée en régime cinétique pur. Dans notre étude, nous avons choisi  $k = 2,75 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  qui correspond à la moyenne des valeurs déterminées en conditions statiques et dynamiques suffisamment loin de l'équilibre. Seul le paramètre  $p$  a été ajusté par régression non linéaire afin de décrire au mieux les résultats expérimentaux. Le meilleur coefficient de régression  $R^2 = 0,963$  a été obtenu pour  $p = 7,0$ . Le résultat de l'ajustement de la fonction (54) est représenté en pointillés sur la Figure 56b.

La caractérisation de la phase solide par DRX sur poudre et MEBE à l'issue de l'expérience de dissolution en conditions statiques n'a pas révélé la présence de phase rhabdophane, ni même d'une couche gélatineuse à la surface des grains de monazite. La morphologie des grains est assez peu modifiée d'après les micrographies enregistrées ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la faible quantité de matière dissoute.

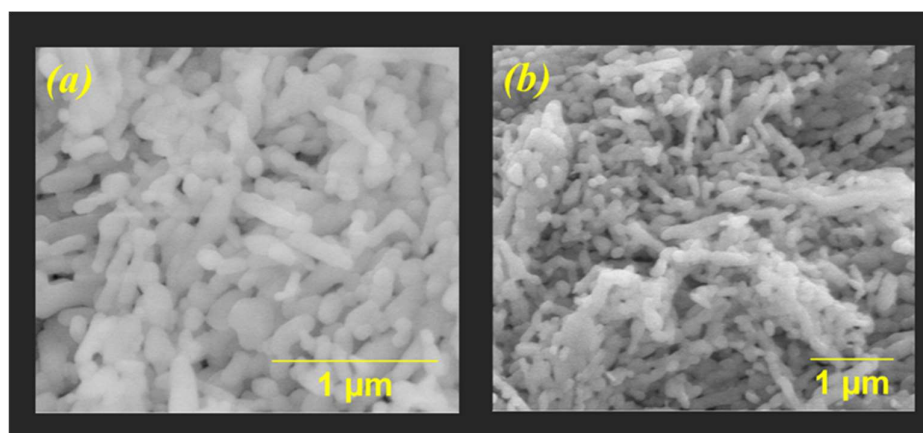


Figure 57. Micrographies MEBE des grains de monazite  $\text{NdPO}_4$  avant (a) et après 220 jours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L-1 à 298K.

Les similarités chimiques, morphologiques et structurales entre la phase rhabdophane et monazite rendent difficile l'identification formelle de rhabdophane néoformée à la surface, ou en mélange avec des grains de monazite. Pour le moment deux mécanismes peuvent être suggérés pour expliquer la formation de cette phase. Tout d'abord, la dissolution/précipitation de surface qui suppose l'existence d'une couche limite de fluide à la surface des grains au sein de laquelle des conditions de sur-saturation sont maintenues tandis que la solution reste macroscopiquement sous-



saturée. Le second mécanisme impliquerait la diffusion de molécules d'eau au sein de la structure monazite, et le réarrangement des chaînes  $\text{Nd}^{3+}$ -  $\text{PO}_4^{3-}$  formant les canaux caractéristiques de la structure rhabdophane (Figure 54). Des techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique de l'interface de la monazite altérée permettraient de donner des éléments de réponse et de tester l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Quel que soit le mécanisme responsable de la « passivation » de l'interface monazite/solution, il apparaît que la vitesse de dissolution initiale mesurée surestime d'au moins un ordre de grandeur la vitesse de dissolution à long terme. L'étude de l'influence de l'état de saturation de la solution vis-à-vis du rhabdophane n'ayant jamais été entreprise auparavant, ce résultat permet d'expliquer au moins partiellement la variabilité des valeurs de vitesses reportées dans la littérature concernant les monazites  $\text{LnPO}_4$ . Du point de vue des propriétés de confinement de cette matrice, le ralentissement observé de la vitesse de relâchement des éléments relativement loin de l'équilibre de solubilité imposé par le rhabdophane est un avantage certain. À l'échelle des temps géologiques, on peut imaginer que le relâchement des actinides trivalents soit stoppé par précipitation au sein de la phase rhabdophane à la surface de la monazite. Si aucune perturbation géochimique ne se produit, cette phase étant stable thermodynamiquement la mobilité de ces éléments dans l'environnement serait donc extrêmement limitée.





## IV. 5. Conclusion

La détermination de grandeurs liées à la cinétique et à la thermodynamique de dissolution de phases uranifères est primordiale à la conception de nombreuses étapes clés du cycle du combustible nucléaire. De façon évidente, ces grandeurs interviennent dans les procédés d'extraction et de purification de l'uranium contenu dans les minerais, de retraitement du combustible usé, ainsi que dans l'évaluation du comportement à long terme des déchets. De la même façon, l'étude de la dissolution des phases thorifères est généralement menée en considérant l'analogie entre la chimie du thorium et celle d'autres actinides tétravalents (notamment le plutonium) et en vue d'une simplification, le thorium ne présentant qu'un degré d'oxydation dans les conditions d'intérêt pour ces études. La comparaison de phases uranifères et thorifères permet notamment de mettre en évidence l'impact des phénomènes redox dans l'étude multiparamétrique de la cinétique de dissolution.

La méthodologie développée (et résumée sur la Figure 58) ne dissocie pas l'étude de la cinétique et des propriétés thermodynamiques des phases d'intérêt. Au contraire, l'association des expériences de dissolution à la caractérisation (*operando* ou *a posteriori*) des phases solides résiduelles permet d'identifier la présence de phases néoformées influençant la cinétique de dissolution. Une étude dédiée des propriétés thermodynamiques de ces phases et alors possible grâce à la synthèse d'échantillons purs. Cette méthodologie associant des expériences menées à différentes échelles d'observation permet en outre de mieux appréhender les mécanismes de la dissolution et d'évaluer l'évolution de la réactivité de surface des phases dissoutes.

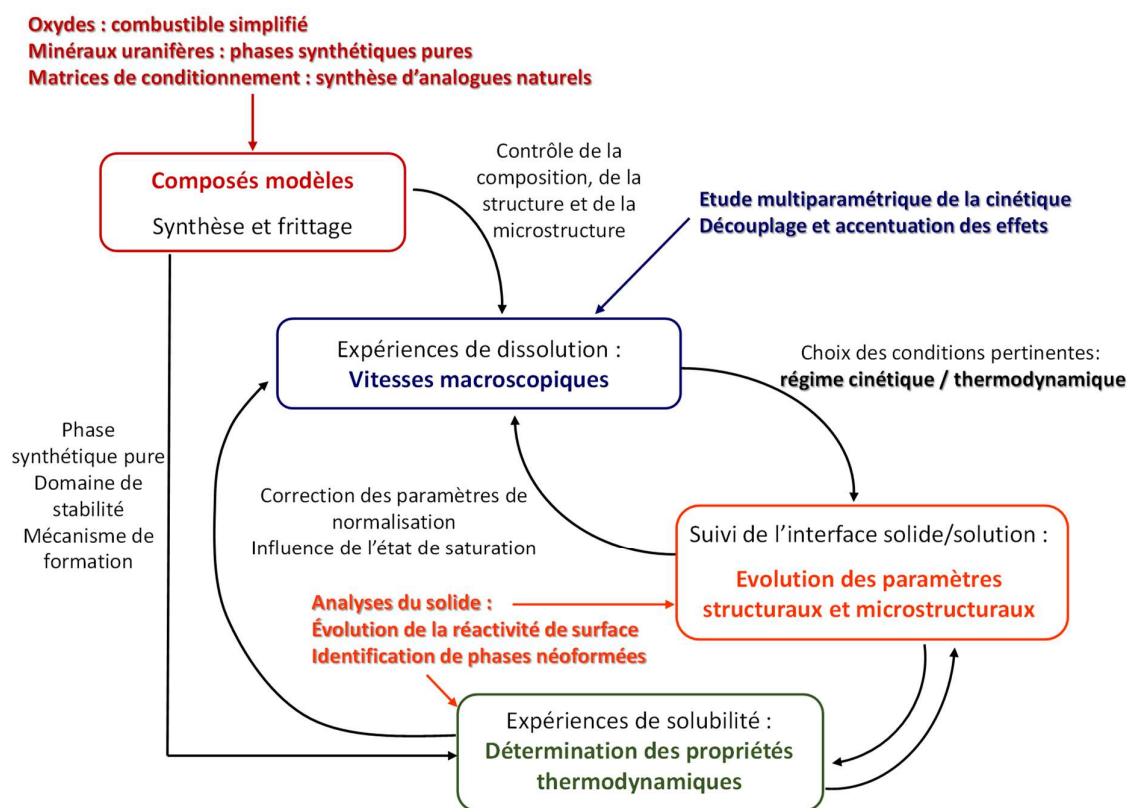


Figure 58. Méthodologie mise en place pour l'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques relatives à la dissolution/précipitation de matériaux d'intérêt pour l'amont et l'aval du cycle du combustible nucléaire.

Divers exemples ont été présentés apportant des éléments de réponse à des problématiques soulevées dans le cadre **de procédés de l'amont du cycle**. La compréhension des mécanismes de formation et l'évaluation de la cinétique de dissolution des phosphates d'uranyle ou de la coffinite présentent un intérêt dès lors que ces phases sont considérées comme ressources potentielles d'uranium. L'évaluation de la solubilité de la méta-torbernite a également permis d'imaginer un nouveau procédé de traitement des eaux d'exhaure afin de limiter l'impact environnemental des exploitations minières.

**Concernant l'aval du cycle**, les exemples présentés ont montré l'intérêt de l'approche développée afin d'évaluer l'impact de la composition et de la microstructure de composés modèles sur leur vitesse de dissolution dans les conditions du retraitement des combustibles usés. Également, l'acquisition des propriétés thermodynamiques de la coffinite permet de prendre en compte la formation de cette phase dans un contexte de stockage direct des combustibles usés, et plus largement a permis de soulever le rôle potentiel des silicates dans les eaux souterraines dans les mécanismes de solubilisation de U(IV). L'étude de la durabilité chimique de la monazite présente également un intérêt dans le processus de sélection, voire de conception de matrices de conditionnement spécifique des actinides mineurs performantes sur le long terme.

D'un point de vue plus fondamental, **les exemples présentés montrent que les mécanismes de la dissolution permettent de révéler la présence de « défauts » structuraux et microstructuraux ou de gradients de composition, voire de contraintes au sein du matériau**. La formation de faciès de dissolution traduit également une structuration du matériau polycristallin à une échelle sub-granulaire. Il apparaît aussi clairement que **les propriétés thermodynamiques des phases sont quant à elles révélatrices de l'arrangement des atomes à l'échelle de la maille cristallographique, voire de quelques mailles**. L'étude des propriétés thermodynamiques de phases cristallines ne peut pas être déconnectée de la connaissance de leur structure cristallographique, mais peut soulever des questionnements relatifs à notre degré de connaissance de ces phases et permettre finalement de mieux appréhender leur structure fine.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Szenknect, C. Ardois, L. Dewiere, J.P. Gaudet, Effects of water content on reactive transport of Sr-85 in Chernobyl sand columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, 100 (2008) 47-57.
- [2] S. Szenknect, C. Ardois, J.P. Gaudet, V. Barthes, Reactive transport of Sr-85 in a chernobyl sand column: static and dynamic experiments and modeling, *Journal of Contaminant Hydrology*, 76 (2005) 139-165.
- [3] S. Szenknect, J.P. Gaudet, L. Dewiere, Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a natural sand at different water contents, *J. Phys. IV France*, 107 (2003) 1279-1282.
- [4] C. Ardois, S. Szenknect, Capability of the Kd model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions, *Radioprotection*, 40 (2005) S53-S59.
- [5] G. Limousin, Transfer of reactive solutes in the unsaturated zone of soils at several observation scales, in, *Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, 2006.
- [6] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275.
- [7] G. Limousin, S. Szenknect, V. Barthes, J.P. Gaudet, M. Krimissa, L. Charlet, GEOC 37-Stirred flow-through reactor: A powerful tool for studying adsorption and desorption kinetics of solutes on soils, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 232 (2006).
- [8] E. Vitorge, Development and use of nanotracers for studying mechanisms of colloid transport in saturated porous medium. Experimental and modelling aspects, in, *Université de Grenoble*, 2010.
- [9] E. Vitorge, S. Szenknect, J.M.F. Martins, V. Barthes, A. Auger, O. Renard, J.-P. Gaudet, Comparison of three labeled silica nanoparticles used as tracers in transport experiments in porous media. Part I: Syntheses and characterizations, *Environmental Pollution*, 184 (2014) 605-612.
- [10] E. Vitorge, S. Szenknect, J.M.F. Martins, V. Barthes, J.-P. Gaudet, Comparison of three labeled silica nanoparticles used as tracers in transport experiments in porous media. Part II: Transport experiments and modeling, *Environmental Pollution*, 184 (2014) 613-619.
- [11] E. Vitorge, S. Szenknect, J.M.F. Martins, J.-P. Gaudet, Size- and concentration-dependent deposition of fluorescent silica colloids in saturated sand columns: transport experiments and modeling, *Environmental Science-Processes & Impacts*, 15 (2013) 1590-1600.
- [12] S. Kaskassian, J.P. Gaudet, J. Chastanet, F. Decung, R. Angulo-Jaramillo, S. Szenknect, J.M. Côme, D. Getto, V. Barthes, M. Krimissa, *Projet ANR PRECODD/TRANSAT 2005-2009, Evaluation des temps de Transfert, dans la zone Non Saturée des sols, de contaminants dissous ou particuliers. Guide technique.*, in, 2009, pp. 106.
- [13] F. Tocino, Contrôle microstructural des réactions rédox à l'interface solide/solution lors de la dissolution d'oxydes mixtes à base d'uranium (IV), in, *Montpellier*, 2015, pp. 208.
- [14] P. Lebrun, F. Cesbron, J.M.L. Cléac'h, *Minéraux uranifères: Uraninite et minéraux d'uranium dérivés ou associés*, Éditions du Piat, 2009.
- [15] R. Finch, T. Murakami, Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals, *Reviews in Mineralogy* <D>, 38 (1999) 91-179.
- [16] D. Gorman-Lewis, P.C. Burns, J.B. Fein, Review of uranyl mineral solubility measurements, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 (2008) 335-352.
- [17] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Uranium.*, *Chemical Thermodynamics*, 1, OECD-NEA Eds, 1 (1992) 715.

- [18] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, M.H. Rand, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics, 5, OECD-NEA Eds, (2003).
- [19] E.S. Ilton, J.M. Zachara, D.A. Moore, J.P. McKinley, A.D. Eckberg, C.L. Cahill, A.R. Felmy, Dissolution Study of Metatorbernite: Thermodynamic Properties and the Effect of pH and Phosphate, Environ Sci Technol, 44 (2010) 7521-7526.
- [20] F. Cretaz, S. Szenknect, N. Clavier, P. Vitorge, A. Mesbah, M. Descostes, C. Poinssot, N. Dacheux, Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite, Journal of Nuclear Materials, 442 (2013) 195-207.
- [21] F. Crétaz, Etude de la solubilité et des cinétiques de dissolution des phosphates et vanadates d'uranium : Implications pour l'amont du cycle électronucléaire., in, Université Montpellier II, 2013, pp. 243.
- [22] A.J. Locock, P.C. Burns, Crystal structures and synthesis of the copper-dominant members of the autunite and meta-autunite groups: Torbernite, zeunerite, metatorbernite and metazeunerite, Canadian Mineralogist, 41 (2003) 489-502.
- [23] D. Costin, Solutions solides d'uranorhodes : De la préparation à la dissolution., in, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2012, pp. 223.
- [24] L.R. Stieff, T.W. Stern, A.M. Sherwood, Preliminary Description of Coffinite - New uranium Mineral, Science, 121 (1955) 608-609.
- [25] A.P. Deditius, S. Utsunomiya, M.A. Wall, V. Pointeau, R.C. Ewing, Crystal chemistry and radiation-induced amorphization of P-coffinite from the natural fission reactor at Bangombe, Gabon, American Mineralogist, 94 (2009) 827-836.
- [26] J. Janeczek, Mineralogy and Geochemistry of Natural Fission Reactors in Gabon, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 38 (1999) 321-392.
- [27] J. Janeczek, R.C. Ewing, Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions, Journal of Nuclear Materials, 190 (1992) 157-173.
- [28] J. Janeczek, R.C. Ewing, Coffinitization - A Mechanism for the Alteration of UO<sub>2</sub> under Reducing Conditions, 1992.
- [29] K.A. Jensen, R.C. Ewing, The Okelobondo natural fission reactor, southeast Gabon: Geology, mineralogy, and retardation of nuclear-reaction products, Geological Society of America Bulletin, 113 (2001) 32-62.
- [30] L.Z. Evins, K.A. Jensen, R.C. Ewing, Uraninite recrystallization and Pb loss in the Oklo and Bangombe natural fission reactors, Gabon, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 69 (2005) 1589-1606.
- [31] A.P. Deditius, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, The chemical stability of coffinite, USiO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O; 0 < n < 2, associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA, Chemical Geology, 251 (2008) 33-49.
- [32] A.P. Deditius, S. Utsunomiya, V. Pointeau, R.C. Ewing, Precipitation and alteration of coffinite (USiO<sub>4</sub> · n H<sub>2</sub>O) in the presence of apatite, European Journal of Mineralogy, 22 (2010) 75-88.
- [33] D.T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, S. Szenknect, J. Ravau, How To Explain the Difficulties in the Coffinite Synthesis from the Study of Uranorhodes?, Inorganic Chemistry, 50 (2011) 11117-11126.
- [34] D.T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, C. Poinssot, J. Ravau, H.P. Brau, Preparation and characterization of synthetic Th<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub> uranorhodes, Progress in Nuclear Energy, 57 (2012) 155-160.

- [35] S. Szenknect, D.T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge, N. Dacheux, From Uranothorites to Coffinite: A Solid Solution Route to the Thermodynamic Properties of  $USiO_4$ , *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 6957-6968.
- [36] L.H. Fuchs, E. Gebert, X-Ray Studies of Synthetic Coffinite, Thorite and Uranothorites, *American Mineralogist*, 43 (1958) 243-248.
- [37] L.H. Fuchs, H.R. Hoekstra, The Preparation and Properties of Uranium(IV) Silicate *American Mineralogist*, 44 (1959) 1057-1063.
- [38] S. Labs, C. Hennig, S. Weiss, H. Curtius, H. Zanker, D. Bosbach, Synthesis of Coffinite,  $USiO_4$ , and Structural Investigations of  $U_xTh_{(1-x)}SiO_4$  Solid Solutions, *Environ Sci Technol*, 48 (2014) 854-860.
- [39] V. Pointeau, A. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, R. Ewing, Synthesis and characterization of coffinite, *Journal of Nuclear Materials*, 393 (2009) 449-458.
- [40] A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R.C. Ewing, N. Dacheux, Coffinite,  $USiO_4$ , Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize?, *Inorganic Chemistry*, 54 (2015) 6687-6696.
- [41] D.H. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, in, U.S.G.S Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999.
- [42] D. Rai, M. Yui, D.A. Moore, G.J. Lumetta, K.M. Rosso, Y.X. Xia, A.R. Felmy, F.N. Skomurski, Thermodynamic Model for  $ThO_2(am)$  Solubility in Alkaline Silica Solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 37 (2008) 1725-1746.
- [43] I. Dreissig, S. Weiss, C. Hennig, G. Bernhard, H. Zanker, Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75 (2011) 352-367.
- [44] C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimaki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A.C. Scheinost, H. Zanker, Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 103 (2013) 197-212.
- [45] H. Zanker, S. Weiss, C. Hennig, V. Brendler, A. Ikeda-Ohno, Oxyhydroxy Silicate Colloids: A New Type of Waterborne Actinide(IV) Colloids, *Chemistryopen*, 5 (2016) 174-182.
- [46] R. Husar, S. Weiss, C. Hennig, R. Hubner, A. Ikeda-Ohno, H. Zanker, Formation of Neptunium(IV)-Silica Colloids at Near-Neutral and Slightly Alkaline pH, *Environ Sci Technol*, 49 (2015) 665-671.
- [47] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X.F. Le Goff, N. Vigier, N. Dacheux, An original precipitation route toward the preparation and the sintering of highly reactive uranium cerium dioxide powders, *Journal of Nuclear Materials*, 462 (2015) 173-181.
- [48] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, Actinide oxalates, solid state structures and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 266 (2014) 28-68.
- [49] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 444 (2007) 387-390.
- [50] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, NP, U or Pu and An(III) = Pu or Am), *Journal of Nuclear Materials*, 373 (2008) 259-268.
- [51] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A.C. Robisson, F. Abraham, P. Martin, J.P. Dancausse, N. Herlet, C. Leorier, Structure of mixed U(IV)-An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm), *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009) 204-207.

- [52] D. Horlait, L. Claparede, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravau, R. Podor, Stability and Structural Evolution of  $Ce_{1-x}IVLn_xIII O_{(2-x/2)}$  Solid Solutions: A Coupled  $\mu$ -Raman/XRD Approach, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 7150-7161.
- [53] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, From uranium(IV) oxalate to sintered  $UO_2$ : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure, *J Eur Ceram Soc*, 35 (2015) 4535-4546.
- [54] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides, *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009) 400-406.
- [55] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barre, R. Podor, L. Aranda, Preparation of morphology controlled  $Th_{1-x}U_xO_2$  sintered pellets from low-temperature precursors, *Powder Technology*, 208 (2011) 454-460.
- [56] F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions, *Progress in Nuclear Energy*, 72 (2014) 101-106.
- [57] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, Multiparametric Dissolution of Thorium-Cerium Dioxide Solid Solutions, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 11702-11714.
- [58] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravau, Influence of Crystallization State and Microstructure on the Chemical Durability of Cerium-Neodymium Mixed Oxides, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 9059-9072.
- [59] L. Claparede, F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, P. Moisy, N. Dacheux, Dissolution of  $Th_{1-x}U_xO_2$ : Effects of chemical composition and microstructure, *Journal of Nuclear Materials*, 457 (2015) 304-316.
- [60] D. Horlait, L. Claparede, F. Tocino, N. Clavier, J. Ravau, S. Szenknect, R. Podor, N. Dacheux, Environmental SEM monitoring of  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  mixed-oxide microstructural evolution during dissolution, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 5193-5203.
- [61] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, Dissolution of Cerium(IV)-Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and Acidity, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 3868-3878.
- [62] D. Horlait, F. Tocino, N. Clavier, N. Dacheux, S. Szenknect, Multiparametric study of  $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  mixed oxides dissolution in nitric acid media, *Journal of Nuclear Materials*, 429 (2012) 237-244.
- [63] S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravau, N. Dacheux, Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 12027-12037.
- [64] C. Gausse, Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure monazitique., in, Université Montpellier, 2016, pp. 274.
- [65] S. Szenknect, S. Finkeldej, F. Brandt, J. Ravau, M. Odorico, R. Podor, N. Dacheux, D. Bosbach, Monitoring the microstructural evolution of  $Nd_2Zr_2O_7$  pyrochlore during dissolution: implications regarding the evaluation of the chemical durability., submitted to *J. Mater. Chem. A*, (2017).
- [66] P. Aagaard, H.C. Helgeson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I: Theoretical considerations, *American Journal of Science*, 282 (1982) 237-285.
- [67] H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous-solutions. 2. Rate constants, effective surface-area, and the hydrolysis of feldspar, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48 (1984) 2405-2432.

- [68] A.C. Lasaga, Chemical kinetics of water-rock interactions, *Journal of geophysical research: solid earth*, 89 (1984) 4009-4025.
- [69] A.C. Lasaga, Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, in: A.F. White, S.L. Brantley (Eds.) *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, 1995, pp. 23-86.
- [70] A.C. Lasaga, R.J. Kirkpatrick, *Kinetics of geochemical processes*, Mineralogical Society of America, 1981.
- [71] A. Blum, A. Lasaga, Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals, *Nature*, 331 (1988) 431-433.
- [72] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, Printice Hall Inc., NewJersey, 1997.
- [73] A.C. Lasaga, *Kinetic theory in the earth sciences*, Princeton University Press, 1998.
- [74] J. Cama, Mineral Dissolution and Precipitation Kinetics: Macroscopic, Microscopic and Nanoscopic Techniques, *Macla*, 14 (2014) 20-28.
- [75] T. Burch, K. Nagy, A. Lasaga, Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80 C and pH 8.8, *Chemical Geology*, 105 (1993) 137-162.
- [76] E.H. Oelkers, J. Schott, J.L. Devidal, The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58 (1994) 2011-2024.
- [77] M.S. Beig, A. Luttge, Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium: Implications for natural feldspar weathering, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 1402-1420.
- [78] R. Hellmann, D. Daval, D. Tisserand, The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH: Progress towards a universal relation, *Comptes Rendus Geoscience*, 342 (2010) 676-684.
- [79] E.H. Oelkers, J. Schott, Experimental study of kyanite dissolution rates as a function of chemical affinity and solution composition, *Geochimica et cosmochimica acta*, 63 (1999) 785-797.
- [80] A.S. Taylor, J.D. Blum, A.C. Lasaga, The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 2389-2400.
- [81] J.-M. Gautier, E.H. Oelkers, J. Schott, Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150 C and pH 9, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994) 4549-4560.
- [82] M. Pollet-Villard, D. Daval, P. Ackerer, G.D. Saldi, B. Wild, K.G. Knauss, B. Fritz, Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190 (2016) 294-308.
- [83] G. Berger, D. Beaufort, J.C. Lacharpagne, Experimental dissolution of sanidine under hydrothermal conditions: Mechanism and rate, *American Journal of Science*, 302 (2002) 663-685.
- [84] E.H. Oelkers, J. Schott, Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (1995) 5039-5053.
- [85] J. Cama, C. Ayora, A.C. Lasaga, The deviation-from-equilibrium effect on dissolution rate and on apparent variations in activation energy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 2481-2486.
- [86] K. Nagy, A. Blum, A. Lasaga, Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 degrees C and pH 3; the dependence on solution saturation state, *American Journal of Science*, 291 (1991) 649-686.
- [87] J.-L. Devidal, J. Schott, J.-L. Dandurand, An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 5165-5186.



- [88] J.L. Devidal, J. Schott, J.L. Dandurand, An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 5165-5186.
- [89] D. Daval, R. Hellmann, J. Corvisier, D. Tisserand, I. Martinez, F. Guyot, Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO<sub>2</sub>, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 2615-2633.
- [90] K. Nagy, A. Lasaga, Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80 C and pH 3: The dependence on solution saturation state, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (1992) 3093-3111.
- [91] A. Lüttge, Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150 (2006) 248-259.
- [92] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 243 (1951) 299-358.
- [93] A.C. Lasaga, A. Luttge, Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model, *Science*, 291 (2001) 2400-2404.
- [94] M.E. Hodson, Micropore surface area variation with grain size in unweathered alkali feldspars: Implications for surface roughness and dissolution studies, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 3429-3435.
- [95] M.E. Hodson, Does reactive surface area depend on grain size? Results from pH 3, 25 °C far-from-equilibrium flow-through dissolution experiments on anorthite and biotite., *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 1655-1667.
- [96] M.E. Hodson, Searching for the perfect surface area normalizing term - a comparison of BET surface area-, geometric surface area- and mass-normalized dissolution rates of anorthite and biotite, *Journal of Geochemical Exploration*, 88 (2006) 288-291.
- [97] C. Noiriél, L. Luquot, B. Made, L. Raimbault, P. Gouze, J. van der Lee, Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modelling study, *Chemical Geology*, 265 (2009) 160-170.
- [98] A. Scislewski, P. Zuddas, Estimation of reactive mineral surface area during water-rock interaction using fluid chemical data, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 6996-7007.
- [99] C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, M. Prieto, A. Putnis, In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallisation reaction: The phosgenite- cerussite transformation, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 215-221.
- [100] J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, T. Balic-Zunic, Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 126 (2014) 398-410.
- [101] J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, L.Z. Evins, Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF<sub>2</sub>, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 86 (2012) 392-403.
- [102] D. Daval, R. Hellmann, G.D. Saldi, R. Wirth, K.G. Knauss, Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107 (2013) 121-134.
- [103] C. Fischer, R.S. Arvidson, A. Luttge, How predictable are dissolution rates of crystalline material?, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98 (2012) 177-185.
- [104] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schafer, A. Luttge, Variability of crystal surface reactivity: What do we know?, *Applied Geochemistry*, 43 (2014) 132-157.

- [105] E. Green, A. Luttge, Incongruent dissolution of wollastonite measured with vertical scanning interferometry, *American Mineralogist*, 91 (2006) 430-434.
- [106] A. Luttge, U. Winkler, A.C. Lasaga, Interferometric study of the dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 1099-1116.
- [107] C. Fischer, V. Karius, P.G. Weidler, A. Luttge, Relationship between micrometer to submicrometer surface roughness and topography variations of natural iron oxides and trace element concentrations, *Langmuir*, 24 (2008) 3250-3266.
- [108] S.p. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium (IV)–Neodymium (III) Oxides, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 12027-12037.
- [109] N. Dacheux, Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le Phosphate-Diphosphate de Thorium en tant que matrice d'immobilisation des actinides., in, Université Paris-Sud, 2001, pp. 184.
- [110] R. Hellmann, R. Wirth, D. Daval, J.P. Barnes, J.M. Penisson, D. Tisserand, T. Epicier, B. Florin, R.L. Hervig, Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces, *Chemical Geology*, 294 (2012) 203-216.
- [111] R. Hellmann, S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L.S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabie, A. Seyeux, Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion, *Nature Materials*, 14 (2015) 307-311.
- [112] C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux, Dissolution kinetics of monazite  $\text{LnPO}_4$  (Ln = La to Gd): a multiparametric study., submitted to *Applied Geochemistry*, (2017).
- [113] C. Fischer, S. Finkeldej, F. Brandt, D. Bosbach, A. Luttge, Direct Measurement of Surface Dissolution Rates in Potential Nuclear Waste Forms: The Example of Pyrochlore, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 17857-17865.
- [114] C.L. Corkhill, D.J. Bailey, F.Y. Tocino, M.C. Stennett, J.A. Miller, J.L. Provis, K.P. Travis, N.C. Hyatt, Role of Microstructure and Surface Defects on the Dissolution Kinetics of  $\text{CeO}_2$ , a  $\text{UO}_2$  Fuel Analogue, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 10562-10571.
- [115] C.L. Corkhill, E. Myllykyla, D.J. Bailey, S.M. Thornber, J. Qi, P. Maldonado, M.C. Stennett, A. Hamilton, N.C. Hyatt, Contribution of Energetically Reactive Surface Features to the Dissolution of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ThO}_2$  Analogues for Spent Nuclear Fuel Microstructures, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 12279-12289.
- [116] Diakonov, II, K.V. Ragnarsdottir, B.R. Tagirov, Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data, *Chemical Geology*, 151 (1998) 327-347.
- [117] D. Horlait, Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $\text{M}^{\text{IV}1-x}\text{Ln}^{\text{III}x}\text{O}_{2-x/2}$  (M = Ce, Th) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale, in, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2011.
- [118] P.C. Burns, R. Finch, Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment, *Reviews in Mineralogy*, 83 (1999).
- [119] A.J. Locock, P.C. Burns, The crystal structure of synthetic autunite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , *American Mineralogist*, 88 (2003) 240-244.
- [120] D.E. Appleman, H.T. Evans, Crystal structures of synthetic anhydrous carnotite  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  and its cesium analogue  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ , *American Mineralogist*, 50 (1965) 825-&.

- [121] T.W. Stern, L.R. Stieff, M.N. Girhard, R. Meyrowitz, The occurrence and properties of metatyuyamunite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_{2.3}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , *American Mineralogist*, 41 (1956) 187-201.
- [122] T.Y. Shvareva, J.B. Fein, A. Navrotsky, Thermodynamic Properties of Uranyl Minerals: Constraints from Calorimetry and Solubility Measurements, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 607-613.
- [123] P. Novotny, O. Sohnel, Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 33 (1988) 49-55.
- [124] J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson, SUPCRT92 - A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1-Bar to 5000-Bars and 0°C to 1000°C, *Computers & Geosciences*, 18 (1992) 899-947.
- [125] E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé, L. Duro, Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie, *Applied Geochemistry*, 49 (2014) 225-236.
- [126] S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H.-P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R.C. Ewing, N. Dacheux, First experimental determination of the solubility constant of coffinite, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 181 (2016) 36-53.
- [127] V. Neck, J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochimica Acta*, 89 (2001) 1-16.
- [128] I. Puigdomenech, A.V. Plyasunov, J.A. Rard, I. Grenthe, Temperature Corrections to Thermodynamic data and Enthalpy Calculations, in: I. Grenthe, I. Puigdomenech (Eds.) *Modelling in Aquatic Chemistry*, OECD Publications, 1997, pp. 427-493.
- [129] D. Qin, C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , TPHPH), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, (2017).
- [130] L. Claparède, Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ , in: Université Montpellier 2, 2011, pp. 210.
- [131] H. Matzke, V. Rondinella, T. Wiss, Materials research on inert matrices: a screening study, *Journal of Nuclear Materials*, 274 (1999) 47-53.
- [132] G.T. Seaborg, Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements, *Radiochimica Acta*, 61 (1993) 115-122.
- [133] Z.S. Cetiner, The influence of pH and temperature on the aqueous geochemistry of neodymium in near surface conditions, *Environmental monitoring and assessment*, 151 (2009) 279-287.
- [134] C. Lopez, X. Deschanel, J. Bart, J. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni, Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 312 (2003) 76-80.
- [135] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 32 (1976) 751-767.
- [136] H.S. Kim, C.Y. Joung, B.H. Lee, J.Y. Oh, Y.H. Koo, P. Heimgartner, Applicability of  $\text{CeO}_2$  as a surrogate for  $\text{PuO}_2$  in a  $\text{MO}_x$  fuel development, *Journal of Nuclear Materials*, 378 (2008) 98-104.
- [137] R.C. Ewing, Long-term storage of spent nuclear fuel, *Nature Materials*, 14 (2015) 252-257.
- [138] O. Roth, M. Jonsson, Oxidation of  $\text{UO}_2(\text{s})$  in aqueous solution, *Central European Journal of Chemistry*, 6 (2008) 1-14.

- [139] M.J. Nicol, C.R.S. Needes, N.P. Finkelstein, Electrochemical model for the leaching of uranium dioxide, 1-acid media., *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, IMM, A.R. Burkin (Ed.), London., (1973) 1-11.
- [140] M.J. Nicol, C.R.S. Needes, N.P. Finkelstein, Electrochemical model for the leaching of uranium dioxide, 2- alkaline carbonate media., *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, IMM, A.R. Burkin (Ed.), London., (1973) 12.
- [141] D.W. Shoesmith, Fuel corrosion processes under waste disposal conditions, *Journal of Nuclear Materials*, 282 (2000) 1-31.
- [142] T.E. Eriksen, D.W. Shoesmith, M. Jonsson, Radiation induced dissolution of UO<sub>2</sub> based nuclear fuel – A critical review of predictive modelling approaches, *Journal of Nuclear Materials*, 420 (2012) 409-423.
- [143] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomènech, The kinetics of dissolution of UO<sub>2</sub> under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer UO<sub>2+x</sub>: Application of a continuous flow-through reactor, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (1991) 647-658.
- [144] J.d. Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro, J. Bruno, The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999) 3097-3103.
- [145] J. Giménez, F. Clarens, I. Casas, M. Rovira, J. de Pablo, J. Bruno, Oxidation and dissolution of UO<sub>2</sub> in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism, *Journal of Nuclear Materials*, 345 (2005) 232-238.
- [146] E. Ekeröth, O. Roth, M. Jonsson, The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO<sub>2</sub>, *Journal of Nuclear Materials*, 355 (2006) 38-46.
- [147] J.S. Goldik, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on uranium dioxide electrodes in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 582 (2005) 241-248.
- [148] W.H. Hocking, J.S. Betteridge, D.W. Shoesmith, The cathodic reduction of oxygen on uranium dioxide in dilute alkaline aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379 (1994) 339-351.
- [149] E. Ekeröth, M. Jonsson, Oxidation of UO<sub>2</sub> by radiolytic oxidants, *Journal of Nuclear Materials*, 322 (2003) 242-248.
- [150] Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y.Y. Park, Y. Asano, H. Tomiyasu, O-17 NMR-study on dissolution reaction of UO<sub>2</sub> in nitric-acid - mechanism of electron-transfer, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30 (1993) 962-964.
- [151] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, Y. Takashima, Kinetic-study on dissolution of UO<sub>2</sub> powders in nitric-acid, *Journal of Nuclear Materials*, 224 (1995) 266-272.
- [152] K. Nishimura, T. Chikazawa, S. Hasegawa, H. Tanaka, Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Effect of nitrous-acid on dissolution of UO<sub>2</sub> powders in nitric-acid optimal conditions for dissolving UO<sub>2</sub>, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 32 (1995) 157-159.
- [153] T. Fukasawa, Y. Ozawa, F. Kawamura, Generation and decomposition behavior of nitrous-acid during dissolution of UO<sub>2</sub> pellets by nitric acid, *Nuclear Technology*, 94 (1991) 108-113.
- [154] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M.d. Chazal, D.H. Logsdail, Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems, *Journal of Applied Chemistry*, 13 (1963) 32-40.
- [155] M. Shabbir, R.G. Robins, Kinetics of dissolution of uranium dioxide in nitric acid, 18, (1968) 129.
- [156] C. Delwaille, A. Magnaldo, A. Salvatores, E. Schaer, J.-L. Houzelot, B. Rodier, E. Bosse, Development of a new method for investigating the mechanisms of solid particle dissolution in nitric

acid media: Millifluidic study using fluorescent indicators, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 383-389.

[157] L. Desgranges, Y. Ma, P. Garcia, G. Baldinozzi, D. Simeone, H.E. Fischer, What Is the Actual Local Crystalline Structure of Uranium Dioxide,  $UO_2$ ? A New Perspective for the Most Used Nuclear Fuel, *Inorganic Chemistry*, 56 (2017) 321-326.

[158] K. Mayer, B. Kanellakopoulos, J. Naegele, L. Koch, On the valency state of americium in  $(U_{0.5}Am_{0.5})O_{2-x}$ , *Journal of Alloys and Compounds*, 213 (1994) 456-459.

[159] C. Degueldre, R. Schaeublin, J. Krbanjevic, E. Minikus, Electron energy loss spectroscopy investigation through a nano ablated uranium dioxide sample, *Talanta*, 106 (2013) 408-413.

[160] C. Degueldre, L. Veleva, Electron energy loss spectroscopy investigations through nano-ablated actinide dioxide samples, *Progress in Nuclear Energy*, 72 (2014) 96-100.

[161] E.C. Buck, P.A. Finn, J.K. Bates, Electron energy-loss spectroscopy of anomalous plutonium behavior in nuclear waste materials, *Micron*, 35 (2004) 235-243.

[162] E.C. Buck, J.A. Fortner, Detecting low levels of transuranics with electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy*, 67 (1997) 69-75.

[163] J.A. Fortner, E.C. Buck, A.J.G. Ellison, J.K. Bates, EELS analysis of redox in glasses for plutonium immobilization, *Ultramicroscopy*, 67 (1997) 77-81.

[164] M. Colella, G.R. Lumpkin, Z. Zhang, E.C. Buck, K.L. Smith, Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX, *Physics and chemistry of minerals*, 32 (2005) 52-64.

[165] L.A.J. Garvie, P.R. Buseck, Determination of  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  in electron-beam-damaged  $CeO_2$  by electron energy-loss spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999) 1943-1947.

[166] J.A. Fortner, E.C. Buck, The chemistry of the light rare-earth elements as determined by electron energy loss spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 3817-3819.

[167] H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S.D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Atomic structure of a  $CeO_2$  grain boundary: the role of oxygen vacancies, *Nano letters*, 10 (2010) 4668-4672.

[168] D. Bregiroux, O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, V. Serin, R. Podor, D. Bernache-Assollant, Solid-state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 10372-10382.

[169] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, R. Ma, Cerium Phosphate Nanotubes: Synthesis, Valence State, and Optical Properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 576-579.

[170] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M. De Chazal, D.H. Logsdail, Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems, *Journal of Applied Chemistry*, 13 (1963) 32-40.

[171] Y.F. Zhao, J. Chen, Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating, *Journal of Nuclear Materials*, 373 (2008) 53-58.

[172] T. Fukasawa, Y. Ozawa, Relationship between dissolution rate of uranium-dioxide pellets in nitric-acid solutions and their porosity, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters*, 106 (1986) 345-356.

[173] J. Romer, M. Plaschke, G. Beuchle, J.I. Kim, In situ investigation of  $U(IV)$ -oxide surface dissolution and remineralization by electrochemical AFM, *Journal of Nuclear Materials*, 322 (2003) 80-86.

[174] M. Shabbir, R.G. Robins, Effect of crystallographic orientation on dissolution of uranium dioxide in nitric acid, *Journal of Nuclear Materials*, 25 (1968) 236-&.

- [175] P. Marc, A. Magnaldo, A. Vaudano, T. Delahaye, E. Schaer, Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know?, EPJ Nuclear Sciences & Technologies, (2017).
- [176] C. Gausse, S. Szenknect, D.W. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux, Determination of the Solubility of Rhabdophanes  $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La to Dy), European Journal of Inorganic Chemistry, 2016 (2016) 4615-4630.
- [177] S.A. McMaster, R. Ram, M.I. Pownceby, J. Tardio, S. Bhargava, Characterisation and leaching studies on the uranium mineral betafite  $(\text{U,Ca})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_7$ , Minerals Engineering, 81 (2015) 58-70.
- [178] M.V. McGloin, A.G. Tomkins, G.P. Webb, K. Spiers, C.M. MacRae, D. Paterson, C.G. Ryan, Release of uranium from highly radiogenic zircon through metamictization: The source of orogenic uranium ores, Geology, 44 (2016) 15-18.
- [179] D. Tromans, Solubility of crystalline and metamict zircon: A thermodynamic analysis, Journal of Nuclear Materials, 357 (2006) 221-233.
- [180] J.D. Allison, D.S. Brown, K.J. Novo-Grada, MINTEQA2/PRODEFA2 - A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems - Version 3.0 User's Manual: Environmental Research Laboratory., Office of Research Athens, Georgia., (1990).
- [181] V. Pekarek, V. Vesely, J. Ullrich, Synthetic double phosphates of uranyl with divalent cations - Solubility and some physico-chemical properties, Bulletin De La Societe Chimique De France, (1968) 1844-&.
- [182] N.V. Karyakin, N.G. Chernorukov, E.V. Suleimanov, O.A. Egorova, M.I. Alimzhanov, S.A. Gavrilova, Thermodynamics of  $\text{A}^{\text{II}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{\text{II}}$  is Ni or Cu,  $\text{B}^{\text{V}}$  is P or As), Radiochemistry, 44 (2002) 219-223.
- [183] D. Gorman-Lewis, T. Shvareva, K.A. Kubatko, P.C. Burns, D.M. Wellman, B. McNamara, J.E.S. Szymanowski, A. Navrotsky, J.B. Fein, Thermodynamic Properties of Autunite, Uranyl Hydrogen Phosphate, and Uranyl Orthophosphate from Solubility and Calorimetric Measurements, Environ Sci Technol, 43 (2009) 7416-7422.
- [184] D. Gorman-Lewis, J.B. Fein, P.C. Burns, J.E.S. Szymanowski, J. Converse, Solubility measurements of the uranyl oxide hydrate phases metaschoepite, compreignacite, Na-compreignacite, becquerelite, and clarkeite, Journal of Chemical Thermodynamics, 40 (2008) 980-990.
- [185] C.C. Fuller, J.R. Bargar, J.A. Davis, M.J. Piana, Mechanisms of uranium interactions with hydroxyapatite: Implications for groundwater remediation, Environ Sci Technol, 36 (2002) 158-165.
- [186] D.L. Naftz, S.J. Morrison, E.M. Feltcorn, G.W. Freethy, C.C.P. Fuller, M.J., R.G. Wilhelm, R. R.C., D. J.A., B. J.E., Field Demonstration Of Permeable Reactive Barriers To Remove Dissolved Uranium From Groundwater, Fry Canyon, Utah, in: U. EPA (Ed.), 2000.
- [187] I. Ohnuki, N. Kozai, M. Samadfam, R. Yasuda, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, T. Murakami, The formation of autunite  $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  within the leached layer of dissolving apatite: incorporation mechanism of uranium by apatite, Chemical Geology, 211 (2004) 1-14.
- [188] T.K. Tokunaga, Y. Kim, J.M. Wan, Potential Remediation Approach for Uranium-Contaminated Groundwaters Through Potassium Uranyl Vanadate Precipitation, Environ Sci Technol, 43 (2009) 5467-5471.
- [189] X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, S. Labs, N. Clavier, C. Poinssot, S.V. Ushakov, H. Curtius, D. Bosbach, R.C. Ewing, P.C. Burns, N. Dacheux, A. Navrotsky, Thermodynamics of formation of coffinite,  $\text{USiO}_4$ , Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112 (2015) 6551-6555.

- [190] X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, C. Poinssot, D. Wu, H. Xu, N. Dacheux, R. Ewing, A. Navrotsky, Energetics of Uranothorite ( $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ ) Solid Solution, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 7117-7124.
- [191] N. Clavier, S. Szenknect, D.T. Costin, A. Mesbah, J. Ravaux, C. Poinssot, N. Dacheux, Purification of uranothorite solid solutions from polyphase systems, *Journal of Nuclear Materials*, 441 (2013) 73-83.
- [192] N. Clavier, S. Szenknect, D.T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot, N. Dacheux, From thorite to coffinite: A spectroscopic study of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$  solid solutions, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118 (2014) 302-307.
- [193] I. Casas, J. de Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero, J. Bruno, E. Cera, R.J. Finch, R.C. Ewing, The role of pe, pH, and carbonate on the solubility of  $\text{UO}_2$  and uraninite under nominally reducing conditions, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 2223-2231.
- [194] V. Peketroukhine, C. Riglet-Martial, H. Capdevila, V. Calmon, P. Bienvenu, I. Laszak, Effect of Soluble Silicates on the Solubility of Thorium(IV) Hydrrous Oxide, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39 (2002) 516-519.
- [195] D. Langmuir, Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low-Temperatures with Applications to Sedimentary Ore-Deposits *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 42 (1978) 547-569.
- [196] D. Langmuir, J.R. Chatham, Groundwater prospecting for sandstone-type uranium deposits: a preliminary comparison of the merits of mineral-solution equilibria, and single-element tracer methods, *Journal of Geochemical Exploration*, 13 (1980) 201-219.
- [197] B.S. Hemingway, Thermodynamic properties of selected uranium compounds and aqueous species at 298.15K and 1 bar and at higher temperatures. Preliminary models for the origin of coffinite deposits., *US. Geol. Survey Open-File Rep.*, 82-619 (1982) pp. 90.
- [198] J.L. Fleche, Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluorapatite, and iodoapatite from ab initio calculations, *Physical Review B*, 65 (2002).
- [199] D. Rai, A.R. Felmy, J.L. Ryan, Uranium(IV) Hydrolysis Constants and Solubility Product of  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ , *Inorganic Chemistry*, 29 (1990) 260-264.
- [200] D. Rai, M. Yui, D.A. Moore, Solubility and solubility product at 22 degrees C of  $\text{UO}_2(\text{c})$  precipitated from aqueous U(IV) solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 32 (2003) 1-17.
- [201] G.A. Parks, D.C. Pohl, Hydrothermal solubility of uraninite, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52 (1988) 863-875.
- [202] A.F. White, Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals in soils, in: A.F. White, S.L. Brantley (Eds.) *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, 1995, pp. 407-462.
- [203] M.I. Pownceby, C. Johnson, Geometallurgy of Australian uranium deposits, *Ore Geology Reviews*, 56 (2014) 25-44.
- [204] L.R. Stieff, T.W. Stern, A.M. Sherwood, Coffinite, a Uranous Silicate with Hydroxyl Substitution - A New Mineral *American Mineralogist*, 41 (1956) 675-688.
- [205] E.C. Gaucher, C. Tournassat, F.J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 6470-6487.
- [206] R.D. Schuiling, L. Vergouwen, H. Vanderrijst, Gibbs energies of formation of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), thorite ( $\text{ThSiO}_4$ ), and phenacite ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), *American Mineralogist*, 61 (1976) 166-168.
- [207] L. Mazeina, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, L.A. Boatner, Formation enthalpy of  $\text{ThSiO}_4$  and enthalpy of the thorite  $\rightarrow$  huttonite phase transition, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69 (2005) 4675-4683.

- [208] J. Bruno, D. Bosbach, D. Kulik, A. Navrotsky, *Chemical Thermodynamics of Solid Solutions of Interest in Radioactive Waste Management*, OECD Publishing, 2007.
- [209] P.D. Glynn, E.J. Reardon, Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation, *American Journal of Science*, 290 (1990) 164-201.
- [210] X. Deschanel, V. Picot, B. Glorieux, F. Jorion, S. Peugeot, D. Roudil, C. Jégou, V. Broudic, J. Cachia, T. Advocat, Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment, *Journal of Nuclear Materials*, 352 (2006) 233-240.
- [211] V. Picot, X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A.-M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Ion beam radiation effects in monazite, *Journal of Nuclear Materials*, 381 (2008) 290-296.
- [212] N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability, *American Mineralogist*, 98 (2013) 833-847.
- [213] R.C. Ewing, L. Wang, Phosphates as nuclear waste forms, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 48 (2002) 673-699.
- [214] E. Pourtier, J.-L. Devidal, F. Gibert, Solubility measurements of synthetic neodymium monazite as a function of temperature at 2kbars, and aqueous neodymium speciation in equilibrium with monazite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 1872-1891.
- [215] P. Tropper, C.E. Manning, D.E. Harlov, Solubility of  $\text{CePO}_4$  monazite and  $\text{YPO}_4$  xenotime in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  at  $800^\circ\text{C}$  and 1GPa: implications for REE and Y transport during high-grade metamorphism, *Chemical Geology*, 282 (2011) 58-66.
- [216] C. Schmidt, K. Rickers, D.H. Bilderback, R. Huang, In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800 C, *Lithos*, 95 (2007) 87-102.
- [217] J.-M. Montel, Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 (2011) 230-236.
- [218] L. Boyer, J.-M. Savariault, J. Carpena, J.-L. Lacout, A neodymium-substituted britholite compound, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54 (1998) 1057-1059.
- [219] J. Carpena, L. Boyer, J. Lacout, Procédé pour confiner le Plutonium dans des céramiques apatitiques et produits obtenus par ce procédé, CEA Patent, (1998) 11334.
- [220] J. Carpena, J.-R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, Evidence of the contrasted fission-track clock behavior of the apatites from In Ouzal carbonatites (northwest Hoggar): The low-temperature thermal history of an Archean basement, *Geological Society of America Bulletin*, 100 (1988) 1237-1243.
- [221] M. Cuney, R. Mathieu, Extreme light rare earth element mobilization by diagenetic fluids in the geological environment of the Oklo natural reactor zones, Franceville basin, Gabon, *Geology*, 28 (2000) 743-746.
- [222] M. Curie, Rays emitted by compounds of uranium and thorium, *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences de Paris*, 126 (1898) 1101-1103.
- [223] W.C. Overstreet, The geologic occurrence of monazite, in, [US Geological Survey; for sale by the Supt. of Docs.] US Govt. Print. Off., 1967.
- [224] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. Ben Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux, Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds:  $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ , *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 5090-5098.



- [225] L.A. Boatner, Synthesis, structure, and properties of monazite, pretulite, and xenotime, in: M.J. Kohn, J. Rakovan, J.M. Hughes (Eds.) *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*, 2002, pp. 87-121.
- [226] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, Crystal chemistry of the monazite structure, *J Eur Ceram Soc*, 31 (2011) 941-976.
- [227] M. Kohlmann, H. Sowa, K. Reithmayer, H. Schulz, R.-R. Kruger, W. Abriel, Structure of a  $Y_{1-x}(Gd,Dy,Er)_xPO_4 \cdot 2H_2O$  microcrystal using synchrotron radiation, *Acta Crystallographica Section C*, 50 (1994) 1651-1652.
- [228] Y.X. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, Crystal-chemistry of the monazite and xenotime structures, *American Mineralogist*, 80 (1995) 21-26.
- [229] A. Hezel, S.D. Ross, X-ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates, *J Inorg Nucl Chem*, 29 (1967) 2085-2089.
- [230] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, M. Harcharras, Gadolinium orthophosphate weinschenkite type and phase change in rare earth orthophosphates, *Phase Transitions*, 72 (2000) 1-13.
- [231] T. Murakami, T. Ohnuki, H. Isobe, T. Sato, Mobility of uranium during weathering, *American Mineralogist*, 82 (1997) 888-899.
- [232] J.M. Montel, Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 (2011) 230-236.
- [233] C. Chairat, E.H. Oelkers, J. Schott, J.E. Lartigue, An experimental study of the dissolution rates of Nd-britholite, an apatite-structured actinide-bearing waste storage host analogue, *Journal of Nuclear Materials*, 354 (2006) 14-27.
- [234] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007) 451-458.
- [235] N. Clavier, Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique, in: *Thèse de l'Université Paris Sud - Paris XI*, 2004, pp. 220.
- [236] E.C. Buck, D.A. Moore, K.R. Czerwinski, S.D. Conradson, O.N. Batuk, A.R. Felmy, Nature of nano-sized plutonium particles in soils at the Hanford Site, *Radiochimica Acta*, 102 (2014) 1059-1068.
- [237] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.-M. Montel, Experimental determination of synthetic NdPO<sub>4</sub> monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids<sup>1</sup>, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (2004) 2207-2221.
- [238] Z.S. Cetiner, S.A. Wood, C.H. Gammons, The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 degrees C, *Chemical Geology*, 217 (2005) 147-169.
- [239] F.H. Firsching, S.N. Brune, Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36 (1991) 93-95.
- [240] X. Liu, R.H. Byrne, Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 1625-1633.
- [241] S.V. Ushakov, K.B. Helean, A. Navrotsky, L.A. Boatner, Thermochemistry of rare-earth orthophosphates, *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 2623-2633.
- [242] R.G. Jonasson, G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (1985) 2133-2139.

- [243] T. Roncal-Herrero, J.D. Rodriguez-Blanco, E.H. Oelkers, L.G. Benning, The direct precipitation of rhabdophane ( $\text{REEPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) nano-rods from acidic aqueous solutions at 5-100°C, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011) 4049-4062.
- [244] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, CODATA key values for thermodynamics, Hemisphere Pub. Corp., 1989.
- [245] E.L. Shock, H.C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic and transport-properties of aqueous species at high-pressures and temperatures - Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5-Kb and 1000-Degrees-C, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52 (1988) 2009-2036.
- [246] E.L. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, D.A. Sverjensky, Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 907-950.
- [247] R. Jonasson, E. Vance, DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La-Dy) phosphates, *Thermochimica acta*, 108 (1986) 65-72.
- [248] J. Cama, J. Ganor, C. Ayora, C.A. Lasaga, Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 2701-2717.
- [249] J. Noirot, La morphologie microscopique de la céramique combustible et son évolution sous irradiation. Migration et localisation des produits de fission dans les matrices UOX et MOX., in: C.S.e.L. Moniteur (Ed.) Monographie DEN. Les combustibles Nucléaires, Le Moniteur, 2008, pp. 25-28.
- [250] P. Garcia, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, A. Michel, P. Martin, B. Dorado, M. Freyss, M. Bertolus, R. Skorek, J. Noirot, L. Noirot, O. Kaitasov, S. Maillard, Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277 (2012) 98-108.
- [251] P. Brohan, Grain boundary swelling and gas release in  $\text{UO}_2$ ., in: ANS-2000 Meeting, Park City, Utah, USA, 2000.
- [252] R.J.M. Konings, T. Wiss, O. Benes, Predicting material release during a nuclear reactor accident, *Nat Mater*, 14 (2015) 247-252.
- [253] P.G. Lucuta, R.A. Verrall, H. Matzke, B.J. Palmer, Microstructural features of SIMFUEL — Simulated high-burnup  $\text{UO}_2$ -based nuclear fuel, *Journal of Nuclear Materials*, 178 (1991) 48-60.
- [254] R. Gilligan, A.N. Nikoloski, The extraction of uranium from brannerite – A literature review, *Minerals Engineering*, 71 (2015) 34-48.
- [255] R. Gilligan, A.N. Nikoloski, Leaching of brannerite in the ferric sulphate system - Part 1: Kinetics and reaction mechanisms, *Hydrometallurgy*, 156 (2015) 71-80.
- [256] E.M. Gogoleva, The leaching kinetics of brannerite ore in sulfate solutions with iron(III), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293 (2012) 185-191.
- [257] Y. Zhang, B.S. Thomas, G.R. Lumpkin, M. Blackford, Z. Zhang, M. Colella, Z. Aly, Dissolution of synthetic brannerite in acidic and alkaline fluids, *Journal of Nuclear Materials*, 321 (2003) 1-7.
- [258] M.H. Donaldson, R. Stevens, B.E. Lang, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, R.L. Putnam, A. Navrotsky, Heat capacities and absolute entropies of  $\text{UTi}_2\text{O}_6$  and  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81 (2005) 617-625.
- [259] K.B. Helean, A. Navrotsky, G.R. Lumpkin, M. Colella, J. Lian, R.C. Ewing, B. Ebbinghaus, J.G. Catalano, Enthalpies of formation of U-, Th-, Ce-brannerite: implications for plutonium immobilization, *Journal of Nuclear Materials*, 320 (2003) 231-244.

[260] P.S. Munasinghe, M.E. Elwood Madden, S.C. Brooks, A.S. Elwood Madden, Dynamic interplay between uranyl phosphate precipitation, sorption, and phase evolution, *Applied Geochemistry*, 58 (2015) 147-160.

[261] M. Sharifionizi, J.E.S. Szymanowski, G.E. Sigmon, A. Navrotsky, J.B. Fein, P.C. Burns, Thermodynamic studies of zippeite, a uranyl sulfate common in mine wastes, *Chemical Geology*.

[262] M. Schindler, J.L. Durocher, T.G. Kotzer, F.C. Hawthorne, Uranium-bearing phases in a U-mill disposal site in Northern Canada: Products of the interaction between leachate/raffinate and tailings material, *Applied Geochemistry*, 29 (2013) 151-161.

[263] T.J. O'Brien, P.A. Williams, The aqueous chemistry of uranium minerals. 4. Schrockingerite, grimselite, and related alkali uranyl carbonates, *Mineralogical Magazine*, 47 (1983) 69-73.

## **Projet de recherche**



## V Projet de recherche

Les perspectives à court ou moyen terme pouvant être dégagées des travaux présentés dans la partie précédemment sont nombreuses. Elles concernent d'une part **l'étude poussée des mécanismes de dissolution de composés modèles simplifiés à base de dioxyde d'uranium** et l'identification de facteurs d'influence prépondérants, dans le but d'améliorer notre capacité d'anticipation du comportement des combustibles usés lors de leur retraitement (milieu acide nitrique concentré) ou de leur stockage (milieux se rapprochant de conditions environnementales nettement moins agressives). D'autre part, ces perspectives portent également sur **l'acquisition de données thermodynamiques de phases uranifères**, l'objectif étant en premier lieu de combler les manques pour les phases de forte occurrence naturelle ou d'intérêt particulier dans les procédés du cycle, mais également de tenter de mettre en évidence un lien possible entre propriétés thermodynamiques et structure cristallographique.

Dans ces deux domaines, l'effort porté sur le développement méthodologique devra être maintenu en collaboration étroite avec les équipes transverses de l'ICSM. Si la collaboration est d'ores et déjà étroite avec le L2ME, notre travail ne pourra que bénéficier d'un soutien en matière de modélisation que pourrait nous apporter le Laboratoire de Modélisation mésoscopique et Chimie Théorique. Également des collaborations soutenues avec des équipes extérieures à l'ICSM au niveau national et international seront nécessaires. Nous allons tenter de détailler dans la suite de cette partie les principaux objectifs, les partenaires et le cadre des travaux de recherches que nous envisageons de mener dans un futur proche.

### V. 1. Cinétique de dissolution de combustibles modèles à base de $UO_2$

Le LIME est d'ores et déjà fortement impliqué dans l'étude poussée des mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium dans le cadre de projets soutenus notamment par le CEA/DEN et, comme nous l'avons illustré précédemment, a développé une approche originale que nous envisageons d'appliquer à l'étude de différents systèmes d'intérêt. En particulier, le retraitement de combustibles MOX à forte teneur en Pu, considéré comme combustible de référence pour les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium de Génération IV implique la prise en compte de problématiques nouvelles. La dissolution effective de ces combustibles nécessite notamment d'envisager de nouvelles voies de préparation des combustibles afin d'en améliorer l'homogénéité. L'impact de la voie de préparation sur les propriétés structurales et microstructurales de composés oxydes modèles a été démontré. L'étude de l'influence de ces modifications sur la cinétique de la dissolution a été abordée dans le cadre de la thèse de Florent Tocino, et mérite d'être poursuivie. Cette action est envisagée notamment dans le cadre de la thèse de Thomas Dalger (2016-2019) soutenue par le CEA et dans le cadre de la contribution du LIME au projet Européen GENIORS (*GEN IV Integrated Oxide Fuels Recycling Strategies*), sur le quadriennal 2017-2021. La mise en évidence de l'impact de paramètres microstructuraux tels que, le taux de densification (entraînant une modification de la porosité et de sa distribution), la taille des grains (entraînant une modification de la densité de joints de grains et de défauts cristallins) et l'homogénéité de la distribution cationique passe par l'utilisation de différents procédés de synthèse et de densification de poudres d'oxydes de composition  $UO_2$ ,  $(U, Ce)O_2$  et  $(U, Ln)O_{2-x}$  et par l'étude à différentes échelles d'observation de leur cinétique de dissolution sous forme de poudre ou de pastilles frittées. L'objectif de ces études est

d'être capable d'identifier des paramètres clés présentant une influence prépondérante sur la cinétique de dissolution lors du retraitement des combustibles après leur passage en réacteur.

La structure, la microstructure et la composition du combustible après son passage en réacteur est, bien entendu, extrêmement différente de celles du combustible initial (Figure 59).

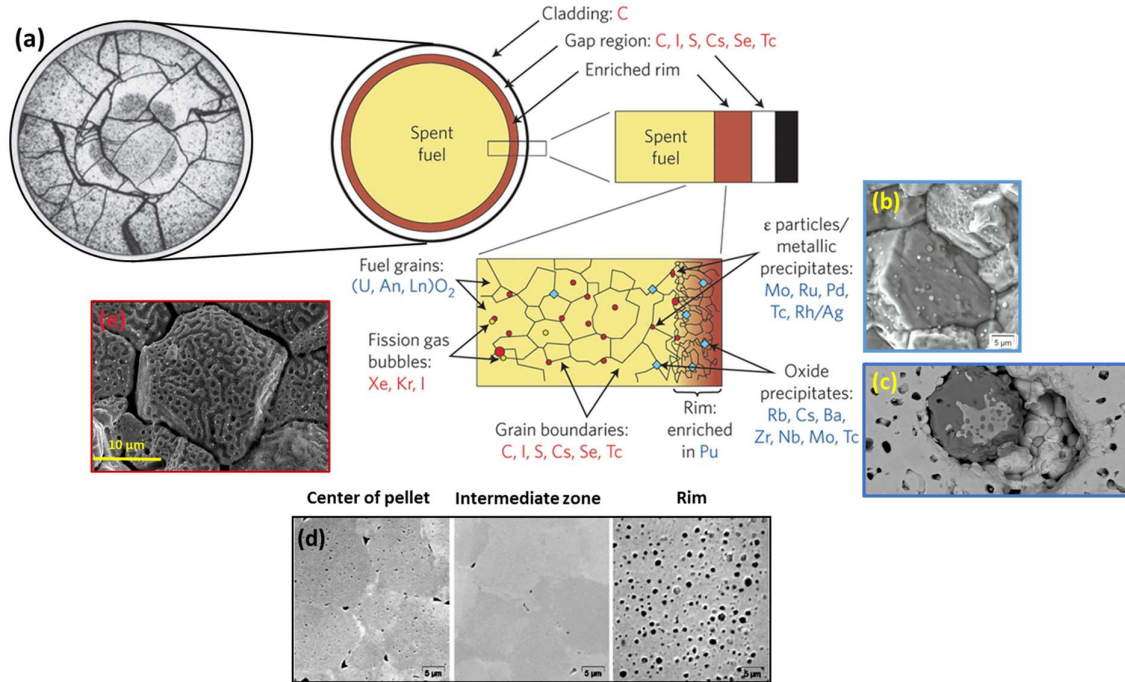


Figure 59. (a) Représentation schématique de la microstructure du combustible et de la distribution des produits de fission et des actinides après passage en réacteur et image d'une coupe d'une pastille de combustible de 1 cm de diamètre (extrait de [137]). Les éléments en bleu sont relâchés lors de la dissolution de la matrice UO<sub>2</sub>, les éléments en rouge sont rapidement relâchés lors de la mise en contact du combustible avec la solution. (b) Micrographie MEB de grains de combustible incorporant des précipités métalliques sous forme de particules ε (extrait de [249]). (c) Micrographie MEB d'un précipité d'oxyde dans un combustible irradié (extrait de <http://snf.esc.cam.ac.uk>) (d) Micrographies MEB de combustible après son passage en réacteur montrant la variation de la distribution de la porosité en fonction de la localisation (extrait de [250]). (e) Micrographie MEB de grains de combustible irradié localisés près du centre de la pastille montrant la porosité créée par coalescence des bulles de gaz de fission et la présence de particules ε (extrait de [251]).

En particulier, la localisation spatialement hétérogène des réactions de fission conjuguée au fort gradient thermique existant entre le cœur et la périphérie de la pastille conduit à une fracturation du combustible et à une distribution hétérogène de la porosité et des produits de fission. Les produits de fission générés représentent plus de 30 éléments différents. La quantité et la distribution spatiale de ces éléments au sein du combustible dépend du taux de puissance régulée dans le réacteur (ou burnup). À l'échelle atomique, la formation de ces produits de fission provoque des dommages au sein de la structure fluorine, en particulier des défauts ponctuels sont créés (lacunes, substitutions ou interstitiels). Les produits de fission peuvent ensuite migrer au sein de la structure et être piégés dans des défauts étendus (type dislocations), aux joints de grains ou dans des pores. En fonction de leur solubilité au sein de la structure fluorine, du potentiel chimique de l'oxygène et de la température, les éléments ségrégés forment des précipités intra- ou inter-granulaires ou des bulles pour les éléments volatils (Figure 59b, c, e). La Figure 60 résume de façon schématique l'ensemble de ces phénomènes et représente les modifications structurales et microstructurales généralement observées pour le combustible irradié.

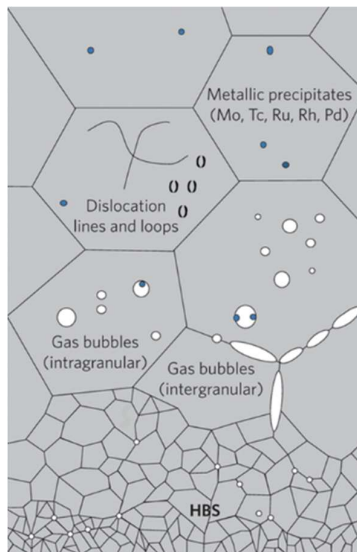


Figure 60. Représentation schématique des modifications structurales et microstructurales causées par les réactions de fissions au sein de la matrice  $UO_2$  lors de son passage en réacteur : créations de défauts (dislocations vis ou coin et boucles de dislocations), bulles de gaz de fission, précipités métalliques, réarrangement des grains dans les zones de burnup élevé à la périphérie de la pastille (HBS : High Burn-up Structure). Extrait de [252].

Compte tenu de ce qui vient d’être décrit et des difficultés majeures liées à la manipulation de matériaux fortement irradiants, l’étude de la dissolution de combustibles usés, bien qu’indispensable demeure principalement empirique. **Le recours aux composés modèles est généralement une étape nécessaire afin de découpler, voire d’exacerber les effets des nombreux facteurs susceptibles d’influencer la cinétique de dissolution des combustibles usés.** Cette démarche est celle que nous avons décidé d’adopter. Il ne s’agit pas ici de préparer des composés modèles incorporant un grand nombre d’éléments, tel que le SIMFUEL (simulated high burnup  $UO_2$ -based nuclear fuel) [253] par exemple, mais bien d’étudier **indépendamment** l’effet de la présence de certains produits de fission ainsi que des modifications structurales et microstructurales générées lors de l’irradiation du combustible en réacteur, par la préparation de composés modèles simplifiés et l’étude de leur dissolution dans différentes conditions et à différentes échelles d’observation. La Figure 61 présente un schéma synoptique regroupant les recherches envisagées dans ce projet concernant l’étude de l’influence de différents facteurs structuraux et microstructuraux ainsi que de la présence de différents produits de fission sur la vitesse de dissolution de composés modèles à base de  $UO_2$ . Le cadre envisagé pour ces recherches dans les prochaines années est également précisé.



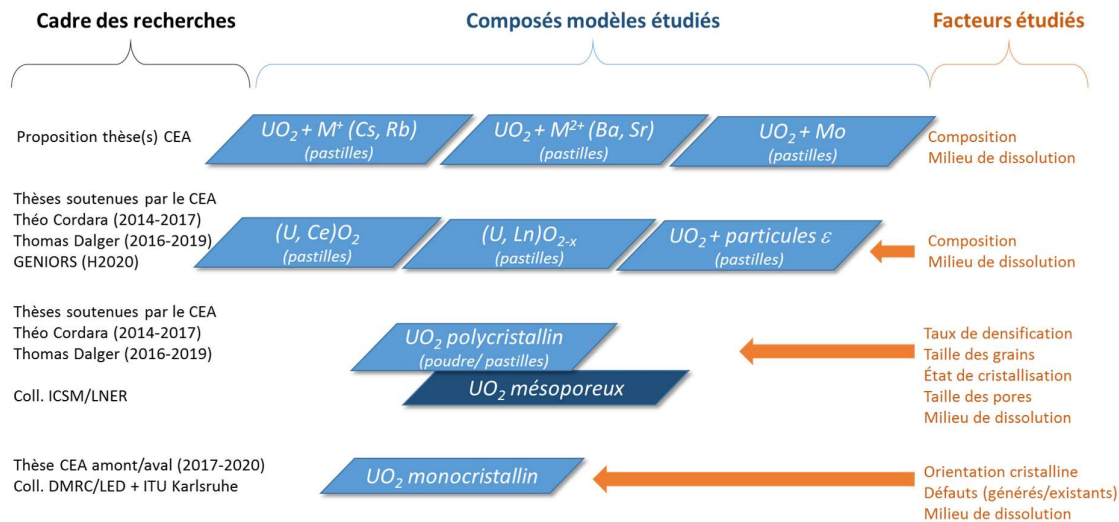


Figure 61. Synoptique des recherches envisagées concernant l'étude de la cinétique de dissolution de composés modèles à base de  $UO_2$ .

Le point de départ de la démarche proposée est l'étude de la dissolution d'échantillons de  $UO_2$  monocristallin orientés fournis par l'Institut for Transuranium elements (ITU) de Karlsruhe. La mise à disposition par l'ITU de ces échantillons pour une étude de la cinétique de la dissolution est une opportunité unique d'étudier l'influence de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution, ainsi que l'impact de la présence éventuelle de défauts existants. L'influence de la présence de défauts générés pourra également être étudiée notamment en envisageant la création de pores de taille calibrée par FIB, ou générés par l'effet d'une contrainte mécanique créée par micro-indentation. Cette étude associera des mesures de vitesse de retrait normal des faces en microscopie optique (en collaboration avec le laboratoire DMRC/LED du CEA Marcoule), à des mesures locales d'évolution de la topographie de l'interface par microscopie électronique en mode environnemental et reconstruction 3D des surfaces et par microscopie à force atomique. Ces techniques ont été développées récemment au LED et à l'ICSM/L2ME et les résultats obtenus sont prometteurs. À titre d'exemple, la Figure 62 présente des résultats obtenus par reconstruction 3D d'une surface de monazite  $LaPO_4$  en cours de dissolution. **L'idée sous-jacente est d'être capable de déterminer une distribution spatiale des vitesses locales de dissolution qui révélerait la distribution spatiale de la réactivité de l'interface.** Une thèse portant sur ce sujet débutera fin 2017 grâce à un financement CEA.

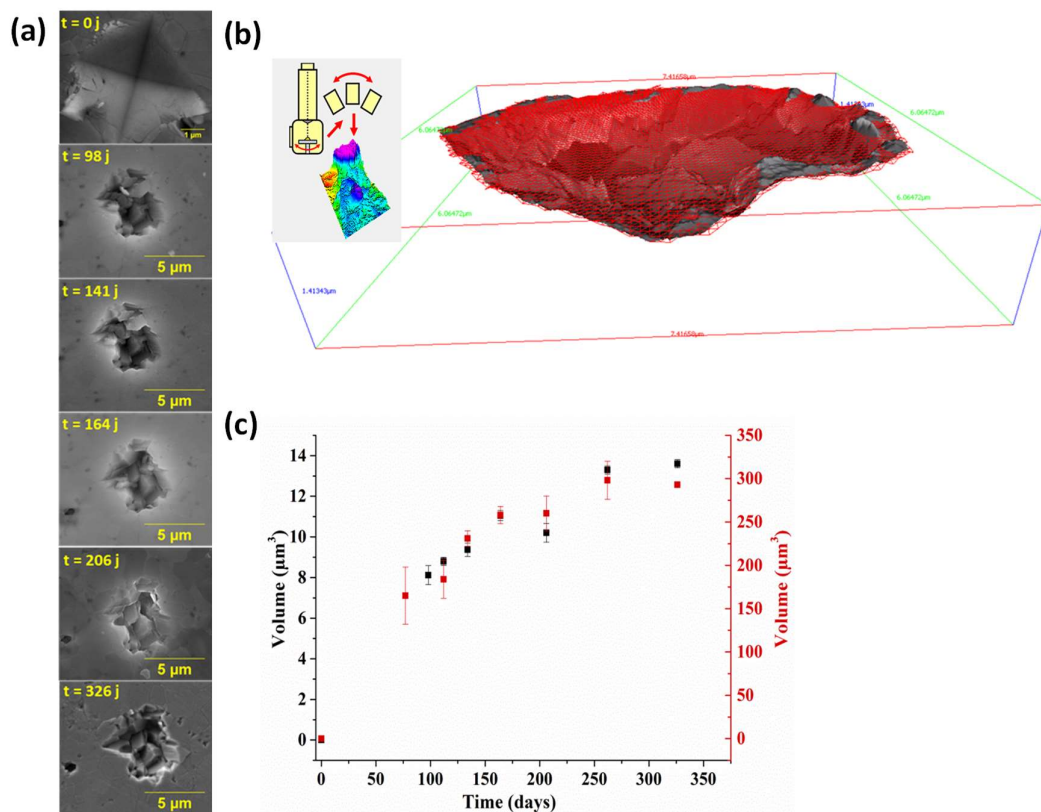


Figure 62. (a) Séquence de micrographies MEBE enregistrées sous 3 angles différents (-10°, 0, +10°) au niveau d'une marque d'indentation créée à la surface d'une pastille frittée de monazite  $\text{LaPO}_4$  en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 363 K. (b) Exemple de reconstruction en 3D de la surface de la pastille par le logiciel MEX Alicona et estimation du volume dissous au niveau de la marque d'indentation. (c) Évolution du volume dissous au niveau de 2 marques d'indentation (symboles rouges : marque correspondant à la séquence d'images (a), symboles noirs : marque d'indentation de volume initial supérieur). Figures extraites de [64].

L'étude de la cinétique d'échantillons polycristallins de  $\text{UO}_2$  est bien entendu également envisagée et a déjà débuté au sein du LIME notamment dans le cadre des thèses de Théo Cordara (2014-2017) et de Thomas Dalger (2016-2019) également soutenues par les programmes de recherche du CEA.

Dans ce cadre, des échantillons de  $\text{UO}_2$  ont été préparés par conversion thermique d'oxalates à différentes températures. L'impact de la température du traitement thermique sur l'état de cristallisation des poudres obtenues, puis sur la vitesse de dissolution en conditions contrôlées sera évalué. Les échantillons pulvérulents seront ensuite soumis à différents traitements thermiques en vue de préparer des pastilles de microstructures différentes à l'issue d'une étape de frittage. Cette approche a déjà été menée avec succès au LIME dans le cadre de la thèse de Laurent Claparède [58, 130] pour les systèmes  $\text{ThO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ . Une attention toute particulière sera portée dans le cadre de la thèse de Thomas Dalger sur le rôle des espèces azotées présentes en milieu acide nitrique dans le mécanisme de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  et des composés modèles  $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_2$  et  $(\text{U}, \text{Ln})\text{O}_{2-x}$ . L'objectif de cette étude est de déterminer une expression multiparamétrique de la dissolution prenant en compte non seulement l'effet du proton, mais également les concentrations en ions nitrate et en acide nitreux suspecté de constituer l'espèce catalysant la réaction de dissolution à l'interface solide/solution. Les résultats obtenus permettront en outre d'identifier des domaines dans l'espace des paramètres expérimentaux au sein desquels la réaction de dissolution est contrôlée cinétiquement

par des mécanismes de surface impliquant essentiellement les protons, et des domaines au sein desquels la réaction est contrôlée cinétiquement par l'oxydation de l'uranium (IV) à l'interface solide/solution par les espèces azotées présentes en milieu nitrique. Les résultats obtenus affecteront également le déroulement parallèle du travail de thèse portant sur les monocristaux de  $\text{UO}_2$ . Par exemple, les modifications topographiques survenues à la surface des échantillons monocristallins dont la réactivité de surface est *a priori* plus homogène que celle des échantillons polycristallins seront examinées dans les domaines correspondant à chacun des mécanismes prépondérants.

Enfin l'étude de la présence de différents produits de fission introduits indépendamment dans la matrice  $\text{UO}_2$  est envisagée. La préparation de composés modèles incorporant 10 et 20 % molaires d'un mélange de lanthanides trivalents dans la matrice  $\text{UO}_2$  (en proportion représentative de celle déterminée dans le combustible usé), ainsi que 3 et 6 % molaires d'éléments platinoïde sous forme de particules métalliques (Ru, Rh et Pd en proportion représentative de celle déterminée dans le combustible usé) a été initiée dans le cadre de la thèse de Théo Cordara au sein du LIME (2014-2017, CTCl CEA/AREVA). Des résultats ont également été obtenus aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique, concernant l'impact de la présence de ces produits de fission sur les vitesses de dissolution en milieu acide nitrique à différentes concentrations. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la dissolution de ces composés modèles, il conviendra dans la suite de ces travaux, d'étudier spécifiquement l'influence du palladium partiellement incorporé au sein de la structure  $\text{UO}_2$  et du molybdène retrouvé au sein du combustible irradié sous plusieurs formes chimiques (notamment sous forme de précipités d'oxydes au sein desquels le molybdène est associé à d'autres éléments divalents). L'étude de la spéciation de ces éléments dans la matrice  $\text{UO}_2$  en fonction de leur teneur et des conditions de préparation des composés modèles est cruciale et doit faire l'objet d'une étude à part entière. Enfin, l'étude de l'influence de la quantité d'éléments monovalents (tels que Cs et Rb) et d'éléments divalents (tels que Sr et Ba) incorporés au sein de la structure fluorine, ou présents sous forme de précipités d'oxydes (de type perovskite) sur la vitesse de dissolution de composés modèles à base de  $\text{UO}_2$  est également envisagée.

Parallèlement à ces études menées en conditions de retraitement des combustibles usés, une étude spécifique de l'influence de la présence d'espèces silicatées sur la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans des conditions représentatives du stockage direct de combustibles usés en formation géologique profonde sera réalisée en collaboration avec SKB (Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company) et Amphos 21 (2017-2019). Les objectifs principaux de ce projet relèvent à la fois de la cinétique et de la thermodynamique de dissolution. Il s'agira en effet d'évaluer la vitesse de dissolution et la solubilité apparente de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur et riche en espèces silicatées, et d'identifier le rôle potentiel de la phase coffinite dans l'immobilisation de l'uranium dans des conditions qui paraissent favorables à sa formation d'après les données thermodynamiques récemment obtenues par notre équipe.

Certaines interrogations demeurent concernant le mécanisme de formation de la coffinite et sa persistance dans la géosphère malgré le caractère métastable de cette phase. Des expériences complémentaires, en lien avec les observations des géochimistes et des géologues et avec le soutien de spécialistes en chimie analytique, seraient nécessaires par exemple pour identifier la nature des intermédiaires réactionnels lors de la formation de cette phase. En particulier, il conviendra d'établir si un changement de degré d'oxydation de l'uranium est nécessaire à la formation de la coffinite. D'autre part, il apparaît crucial d'évaluer l'impact de la métamictisation des phases porteuse d'uranium (IV) dans les processus de coffinitisation.

## V. 2. Acquisition de données thermodynamiques de phases uranifères et thorifères

Dans ce domaine également, un certain nombre d'actions ont d'ores et déjà débuté au sein du LIME, impliquant de nombreuses collaborations aux niveaux national et international qu'il conviendra de poursuivre et d'amplifier. Les atouts de notre équipe dans ce domaine sont notamment sa capacité de préparer les échantillons synthétiques monophasés de phases d'intérêt puis de réaliser des expériences de solubilité selon la méthodologie illustrée auparavant.

Dans le cadre du projet fédérateur Ressources du grand défi NEEDS, le LIME est porteur de plusieurs projets depuis 2012, et coordinateur depuis 2016 d'un projet pluridisciplinaire (UTiLE) associant sept partenaires et portant sur la compréhension des mécanismes de formation dans les gisements des phases associant uranium et titane, en particulier la brannérite (de formule idéale  $UTi_2O_6$ , de structure monoclinique et de groupe d'espace  $C2/m$ ). L'épuisement programmé des ressources uranifères les plus facilement exploitables par les procédés d'extraction actuel impose d'envisager l'exploitation d'autres types de gisements contenant des phases minérales considérées comme plus réfractaires à la lixiviation. Parmi ces phases, nous pouvons citer le cas des titanates d'uranium. Les mécanismes de formation des titanates d'uranium restent cependant méconnus. Il est donc nécessaire de considérer la chimie des minéraux associant uranium et titane dans différents contextes géologiques afin de définir leurs conditions de formation et d'établir une typologie. Dans le cadre de ce projet une étude détaillée des conditions de synthèse de la brannérite, ainsi qu'une étude multiparamétrique de sa vitesse de dissolution en considérant également des voies innovantes comme la biolixiviation sont réalisées. Parallèlement, la caractérisation poussée d'échantillons naturels prélevés dans différents contextes géologiques est mise en œuvre afin d'identifier formellement les phases porteuses d'uranium et de titane, d'analyser leur composition chimique (majeurs, traces et isotopiques), de les dater, de déterminer leurs conditions de formation et d'explorer leur domaine de stabilité en pression et température. Par la suite, certains de ces assemblages naturels seront sélectionnés en vue de tester les protocoles de dissolution mise au point sur les phases synthétiques et de confronter les résultats obtenus. Dans le cadre de ce projet, les tâches spécifiquement confiées au LIME sont la synthèse d'échantillons synthétiques de brannérite et l'étude de sa cinétique et de sa thermodynamique de dissolution. La synthèse de la phase a d'ores et déjà été réalisée au LIME dans le cadre de ce projet. L'étude de la dissolution des échantillons synthétiques est en cours.

La dissolution en milieu acide de phases uranifères au sein desquelles l'uranium est au degré d'oxydation (IV) implique invariablement l'oxydation de l'uranium avant son passage en solution sous forme d'uranyle. En milieu acide sulfurique, classiquement utilisé dans les procédés d'extraction, l'oxydation est réalisée par l'ajout de sulfate ferrique à la solution lixiviante. L'oxydation du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  en solution est alors possible par ajout d'oxyde de manganèse,  $MnO_2$ . Pour les phases réputées réfractaires à la dissolution comme la brannérite, les conditions « standards » sont durcies (plus forte acidité, concentration plus élevée en sulfate de fer et  $MnO_2$ , température et durée de traitement plus élevées). L'utilisation de conditions plus sévères se révèle plus coûteuse et les résidus miniers souvent plus difficiles à traiter. Néanmoins, l'utilisation de conditions plus douces génère invariablement la formation d'une couche passivante de  $TiO_2$  à la surface des grains de brannérite, diminuant, voire annihilant la vitesse de dissolution [254-257]. L'optimisation d'un procédé de dissolution implique de mieux cerner les domaines de stabilité relative de la brannérite et des oxydes d'uranium et de titane. L'acquisition de la constante de solubilité standard de cette phase est donc particulièrement importante. L'étude de la solubilité de la brannérite n'est pas reportée dans la littérature. Concernant les données thermodynamiques disponibles, l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard

molaire ont été mesurées par calorimétrie [258, 259]. Ces données permettront notamment de mieux cerner le domaine de stabilité de la phase brannérite et de choisir des conditions pertinentes pour la réalisation des expériences de solubilité. En outre, l'analyse des échantillons naturels et les premières conclusions concernant les mécanismes d'altération de la brannérite soulignent le rôle clef des ions silicates dans les mécanismes de transport et d'immobilisation de l'uranium. Il conviendra donc d'étudier spécifiquement l'impact de la présence d'espèces silicatées sur la cinétique de dissolution de la brannérite et la formation de phases secondaires. Ce projet NEEDS du PF Ressources étant particulièrement ambitieux, la soumission d'un projet à l'ANR sur la base du consortium de partenaires d'ores et déjà impliqués est envisagé en 2018.

Plus largement, les données thermodynamiques relatives à un grand nombre de phases à base d'uranium fréquemment rencontrées dans les gisements et dans les résidus miniers ne sont pas disponibles dans la littérature. En effet, sur les quelques 272 phases minérales contenant de l'uranium comme élément structurel actuellement répertoriées, des constantes de solubilité ont été publiées pour seulement une trentaine d'entre elles. La diversité des phases uranifères résulte de l'altération des minéraux primaires d'uranium, souvent l'uraninite  $UO_2$ , dans laquelle l'uranium est présent au degré d'oxydation IV, et des minéraux secondaires dans les zones d'oxydation des gisements d'uranium ainsi que de la géochimie des roches hôtes environnantes. Les espèces dissoutes vont ensuite se recombinaison et cristalliser pour former de nouveaux minéraux secondaires, dits supergènes dont la composition dépend de la nature des ions présents en solution dans les différents milieux géologiques et de leur solubilité.

**Il n'est bien évidemment pas envisageable de déterminer les propriétés thermodynamiques de toutes les phases uranifères répertoriées jusqu'à aujourd'hui, mais bien de hiérarchiser les besoins.** Le choix de phases uranifères d'intérêt prioritaire peut être fondé sur l'occurrence naturelle des phases (comme la brannérite) ou sur des problématiques spécifiques posées dans les procédés du cycle électronucléaire (Figure 63). De ce point de vue, il est particulièrement opportun de se rapprocher des équipes de géologues de manière à identifier des phases minérales naturelles d'intérêt en tant que ressource potentielle ou en tant que phase d'altération de forte occurrence, mais également des exploitants comme AREVA Mines afin de cerner les problématiques spécifiques qui peuvent être rencontrées. Nous citons par la suite quelques exemples de phases que nous jugeons *a priori* d'intérêt dans le cadre de ce projet de recherche.

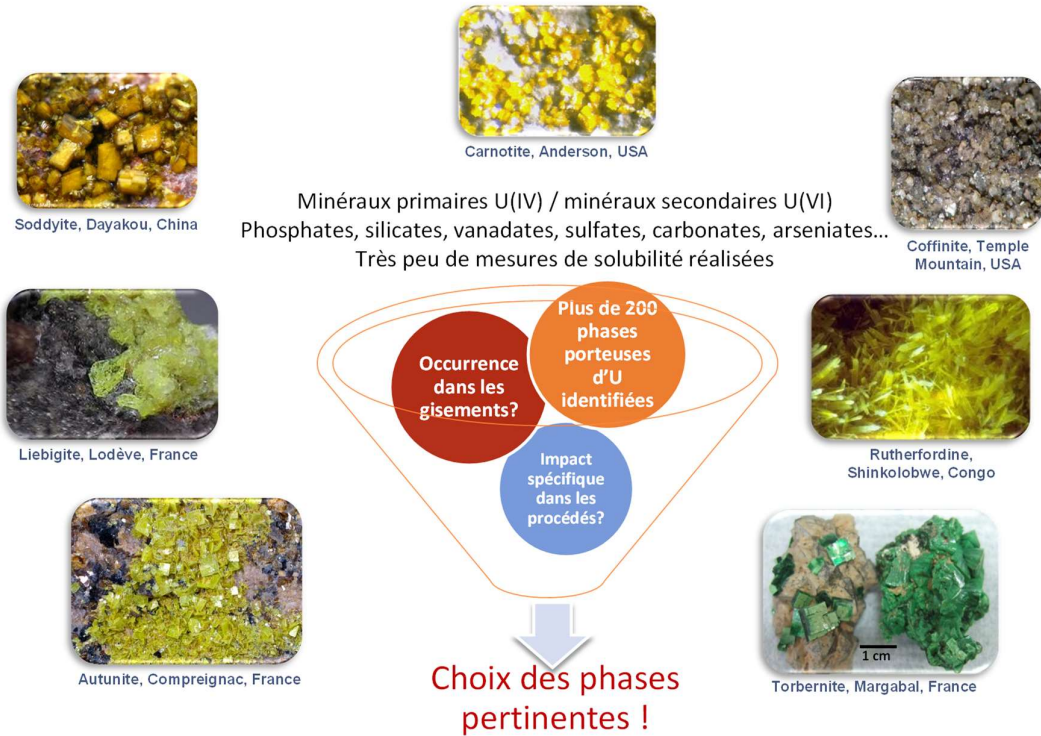


Figure 63. Sélection de phases minérales uranifères dont la détermination de grandeurs thermodynamiques présente un intérêt particulier.

Parmi les phosphates d'uranyle, la chernikovite,  $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (structure quadratique, P4/ncc) est une phase d'intérêt dont la formation est fréquemment observée dans les procédés innovants de traitement des eaux contaminées [185, 260]. Les constantes de solubilité relatives à cette phase reportées dans la littérature sont assez dispersées et mériteraient d'être réévaluées en s'assurant notamment de la réversibilité de l'équilibre de solubilité, et en accordant une attention toute particulière à la structure et au taux d'hydratation de la phase néoformée.

Parmi les sulfates d'uranyle, la zippeite,  $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH})]$  [261] est, par exemple, une phase fréquemment rencontrée dans les stériles miniers, lorsque l'acide sulfurique a été utilisé pour extraire l'uranium du minerai [262]. La détermination des grandeurs thermodynamiques associées à cette phase a été récemment publiée [261] selon une approche similaire à la nôtre, associant mesures de solubilité et de calorimétrie. D'autres sulfates d'uranyle peuvent être identifiés et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques susciter un intérêt pour l'industriel exploitant.

La formation des espèces carbonate d'uranyle est également primordiale pour la compréhension de la chimie et du transport de l'uranium. Les phases du type  $\text{Na}_{2x}\text{M}_{2-x}\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (M = Mg ou Ca) sont d'ores et déjà connues pour être des phases d'altération de l'uraninite de forte occurrence dans les milieux carbonatés. Si ces phases solides sont connues depuis plus d'un siècle, en revanche les données thermodynamiques associées reposent actuellement sur une seule étude de solubilité [263], fortement discutée dans les revues bibliographiques de l'OECD/NEA. L'étude de la synthèse et de la solubilité de ces phases est actuellement envisagée dans le cadre d'une thèse réalisée au CEA/DPC (Saclay) avec mise en place d'une collaboration potentielle avec le LIME.

Concernant les phosphates d'uranyle, nous disposons d'un certain nombre de phases synthétiques de la famille de l'autunite, préparée dans le cadre de la thèse de Fanny Crétaç et ultérieurement : la méta-torbernite  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , la méta-autunite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , la méta-ankolite  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  et la chernikovite, auxquelles pourraient s'ajouter d'autres phases d'intérêt, de structures proches incorporant d'autres cations divalents comme la basséite,  $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , la saléite,  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ou l'uranocircite,  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . L'intérêt de disposer des constantes thermodynamiques de ces phases est de comprendre les liens existants entre leur solubilité et la nature et la charge des cations localisés dans l'espace inter-feuillets de type  $\text{UO}_2(\text{PO}_4)$  voire l'énergie de cohésion des édifices structuraux. Dans ce domaine, notre travail ne pourra que bénéficier d'un soutien en matière de modélisation que pourrait éventuellement nous apporter le Laboratoire de Modélisation mésoscopique et Chimie Théorique de l'ICSM.

De la même façon, des solutions solides de type monazite/cheralite incorporant des lanthanides légers, du thorium et du calcium de formule générale  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Th}_x(\text{PO}_4)$  ont été synthétisés dans le cadre de la thèse de Danwen Qin (2016-2019, financée par le Chinese Science Council à l'ICSM) pour  $x < 0,15$ . Il est envisagé d'étudier la solubilité de ces phases et de réaliser des mesures par calorimétrie de dissolution au sein de l'équipe du Pr. Navrotsky à l'Université de Californie, Davis.

À plus long terme, la synthèse des solutions solides du type  $\text{Ln}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{SiO}_4)_x$  de structure monazite/huttonite pour  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$  et de structure xenotime/thorite pour  $\text{Ln} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$  est envisagée au sein de LIME, respectivement dans le cadre de la thèse de Danwen Qin et d'un projet JCJC soumis à l'ANR par Adel Mesbah (LIME). L'intérêt de disposer de ces solutions solides et d'en mesurer les propriétés thermodynamiques en associant expériences de solubilité et calorimétrie et de pouvoir établir des liens entre propriétés structurales et thermodynamiques, notamment d'accéder à l'énergie libre, à l'enthalpie et à l'entropie standard molaire des solutions solides. Les données concernant les pôles purs monazite  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$ ), thorite et huttonite ( $\text{ThSiO}_4$ ) sont actuellement disponibles. Les données relatives aux phases xenotime  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$ ) doivent être déterminées. L'acquisition de ces données renseignerait d'une part sur l'idéalité des solutions solides et d'autre part permettrait d'évaluer l'impact de la nature de l'élément lanthanide, de sa coordinence au sein des structures et du mode de substitution (cationique mixte, ou couplée anion/cation) dans la structure monazitique.

Afin d'établir des corrélations entre les propriétés structurales et thermodynamiques des phosphates d'uranyle d'une part, des monazite/cheralite et des solutions solides de phospho-silicates de thorium et de lanthanides, nous nous appuyons bien évidemment sur les compétences en cristallographie des membres du LIME, en particulier d'Adel Mesbah, mais aussi sur la collaboration active initiée avec l'équipe du Pr. Navrotsky à l'Université de Davis (Californie), et avec le Pr. Rod Ewing de l'Université de Stanford (Californie).

## **ANNEXES**





# VI Annexes

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Projection de la structure de la méta-torbernite selon l'axe [100] et selon l'axe [001] (extrait de [22]). Bipyramides à base carrée jaunes : polyèdres de coordination de l'uranium (VI), tétraèdres verts : phosphates, octaèdres bleus : cuivre, sphères rouges : molécules d'eau. Les liaisons O-H covalentes sont représentées par des traits épais, les liaisons hydrogène par des traits fins. Les micrographies MEB sont extraites de la thèse de Fanny Crétaz [21] et montrent respectivement les bords et les plans de bases des cristaux de méta-torbernite synthétisés. .... 32
- Figure 2 : (a) Diagrammes DRX des échantillons synthétique (rouge) et naturel (noir). Les positions théoriques des pics de Bragg de la méta-torbernite sont reportées en bleu (JCPDS #01-072-7383 [22]). Photos et micrographies MEB en mode SE de l'échantillon naturel (b) en provenance de la mine de Margabal (Aveyron) et de l'échantillon synthétisé par précipitation directe (c). .... 33
- Figure 3 : (a) Variation du pourcentage molaire de  $USiO_4$  et de  $UO_2$  déterminé par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX sur poudre des composés synthétisés en fonction du pH initial du mélange de réactifs avant ajout du tampon  $NaHCO_3$  (384 h de traitement hydrothermal,  $Si/U = 1,1$ ) et (b) en fonction de la durée du traitement hydrothermal à 250 °C et pression autogène (pH initial =  $11,3 \pm 0,1$  et  $Si/U = 1,1$ )... 35
- Figure 4 : (a) Spéciation de l'U(IV) en fonction du pH du mélange des réactifs et (b) spéciation du Si dans les mêmes conditions. Les traits pointillés indiquent la variation de l'indice de saturation (SI) de  $UO_2(am)$  et  $SiO_2(am)$ . 36
- Figure 5. Variation du pourcentage molaire de  $USiO_4$  et de  $UO_2$  déterminé par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX sur poudre des composés synthétisés en fonction de la stoechiométrie du mélange initial des réactifs avant traitement hydrothermal et micrographies MEB des composés formés pour  $Si/U = 1,1$  (A) ; 1,5 (B) et 6 (C). Le point figuré à  $Si/U = 6$  correspond au protocole publié dans Labs et al. [38]..... 37
- Figure 6. (a) Photo et micrographie MEB en mode SE du précurseur  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ . (b) Diagrammes DRX du précurseur  $U_{0,75}Th_{0,25}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  (x : données expérimentales, - : diagramme calculé par méthode Rietveld, - : résidus). (c) Analyse thermogravimétrique obtenue lors de la conversion thermique du précurseur en oxyde. (d) Photo et micrographie MEB en mode SE de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ . (e) Diagrammes DRX de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (x : données expérimentales, - : diagramme calculé par méthode Rietveld, - : résidus)..... 39
- Figure 7. Micrographies MEBE en mode SE et distributions centrées sur la valeur moyenne de la fraction molaire en actinide (IV) obtenues par cartographies X-EDS réalisées sur les frittés de  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  (a),  $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2-y}$  (b),  $U_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c) et  $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  (c)..... 40
- Figure 8. Présentation générale de la méthodologie développée au LIME pour l'étude de la cinétique de dissolution de matériaux d'intérêt pour le cycle du nucléaire. .... 41
- Figure 9. (a) Protocole de détermination de l'évolution de la perte de masse normalisée en conditions statiques. (b) Représentation schématisée de l'évolution de la perte de masse normalisée d'un élément i au cours de la dissolution d'un solide peu soluble (d'après Dacheux [109]). .... 47
- Figure 10. (a) Photo du dispositif expérimental utilisé dans les expériences de dissolution en conditions dynamiques et schéma en coupe du réacteur ouvert. (b) Évolution des concentrations élémentaires mesurées en sortie de réacteur lors de la dissolution en milieu  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à température ambiante de la monazite  $NdPO_4$  (extrait de [112]). .... 49
- Figure 11. Évolution des pertes de masses normalisées,  $N_i(Ce)$  et  $N_i(Nd)$ , déterminées au cours de la dissolution de (a):  $Ce_{0,37}Nd_{0,63}O_{1,68}$  dans  $HNO_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C et (b):  $Ce_{0,41}Nd_{0,59}O_{1,70}$  dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C..... 51
- Figure 12. Suivi operando par MEBE de l'évolution microstructurale d'une pastille frittée de  $Ce_{0,4}Nd_{0,6}O_{1,70}$  en cours de dissolution dans  $HNO_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C (les pertes de masse (%) de pastille sont indiquées). .... 52
- Figure 13. (a) Évolution des diagrammes de DRX sous incidence rasante (1°) en fonction de la durée de dissolution d'une pastille frittée de  $Ce_{0,4}Nd_{0,6}O_{1,70}$  dans  $HNO_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. (b) Évolution de la fraction molaire en Nd et en Ce au sein de l'épaisseur sondée calculée par affinement Rietveld des diagrammes obtenus (symboles pleins) et comparaison avec les mesures réalisées par X-EDS avant et après dissolution (symboles vides).... 53
- Figure 14. (a) Micrographies MEBE de grains et de la surface d'une pastille de  $Ce_{0,4}Nd_{0,6}O_{1,70}$  après dissolution dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C (extraites de [117]). (b) Évolution des courbes de réflectivité des rayons X enregistrées pour la pastille en cours de dissolution dans  $HNO_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 60°C. (c) Variation de la

composition moyenne de la pastille en fonction de la profondeur sondée par DRX-IR. La composition moyenne de la couche sondée a été déterminée par affinement par la méthode Rietveld des diagrammes DRX enregistrés pour différents angles incidents (entre 0,2° et 1°).....	54
Figure 15. Méthodologie de détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques de phases solides d'intérêt.....	56
Figure 16. Variation de $\ln K_s, 0^\circ$ avec $1/T$ et de $\Delta R G^\circ$ en fonction de $T$ pour la réaction : $\text{Th}_2\text{PO}_4\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Th}_4 + +2\text{PO}_4\text{3} - +\text{HPO}_4\text{2} - +\text{H}_2\text{O}$ . Les données issue des expériences de solubilité réalisées en milieu $\text{HNO}_3$ 1 mol.L <sup>-1</sup> à différentes températures sont représentées par des symboles, les lignes rouges correspondent à la régression linéaire de ces données ( $R^2 > 0.99$ ). Extrait de [129].....	62
Figure 17. Extrait de Ewing, 2015 [137]. Processus chimiques affectant l'altération du combustible usé en conditions de stockage en formation géologique profonde. Cette figure suppose que des conditions oxydantes règnent à l'interface combustible usé/ solution, éventuellement imposées par les phénomènes de radiolyse de l'eau. Plus loin de l'interface, des conditions réductrices peuvent régner imposées localement par la corrosion des conteneurs métalliques, ou en champ lointain, par le milieu géologique environnant. ....	64
Figure 18. Variation de $\log R_{L,0}(\text{Th})$ ou $\log R_{L,0}(\text{U})$ en fonction de $\log(\text{H}^+)$ relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , de $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ et de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique à température ambiante.....	67
Figure 19. (a) Micrographie MEB de la lame mince obtenue par découpe FIB d'une pastille frittée de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ . (b) Cliché MET-HR de trois grains dans la zone d'intérêt pour la spectroscopie EELS (épaisseur inférieure à 20 nm). (c) Spectre EELS enregistré sur l'un des grains de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ . (c) Même spectre EELS traité pour l'extraction de l'aire des pics $M_5$ et $M_4$ de l'uranium.....	69
Figure 20. Variation de $\log R_{L,0}(\text{Th})$ ou $\log R_{L,0}(\text{U})$ en fonction de $\log(\text{H}^+)$ relevées lors de la dissolution des échantillons frittés de $\text{Th}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , de $\text{U}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , de $\text{U}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ , de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ et de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans l'acide nitrique et à température ambiante. ....	70
Figure 21. Spectre EELS enregistré sur l'un des grains de $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2-y}$ dans la région des seuils $M_5$ et $M_4$ du Ce. Spectres de référence enregistrés pour les standards $\text{Ce}_2\text{O}_3$ et $\text{CeO}_2$ par Garvie et al. [165]. ....	71
Figure 22. Variation de $\log R_{L,0}(\text{U})$ en fonction de $\log(\text{H}^+)$ relevées lors de la dissolution à température ambiante d'un échantillon fritté de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ en milieux chlorhydrique, sulfurique, nitrique ; en milieu acide nitrique 0,1 et 1 mol.L <sup>-1</sup> et en présence de nitrate d'hydrazinium ; et en milieu acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> en présence de nitrite de sodium.....	73
Figure 23. Variation de la vitesse de dissolution normalisée déterminée pour un échantillon fritté de $\text{U}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{O}_2$ dans $\text{HCl}$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> à température ambiante en fonction de la concentration en $\text{HNO}_2$ .....	74
Figure 24. (a) Variation de $\log R_{L,0}(i)$ ( $i = \text{U}$ : symboles pleins, $\text{Th}$ : symboles vides) lors de la dissolution de $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ à 60°C : ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75 ; 1$ ) et de $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$ en fonction de $\log(\text{H}^+)$ . Les données entourées mettent en évidence un décalage par rapport à la tendance linéaire attribué soit à la saturation des sites réactifs (forte acidité), soit à la précipitation du thorium (faible acidité) [59]. (b) Variation de $\ln(R_{L,0}(i))$ ( $i = \text{U}$ : symboles pleins, $\text{Th}$ : symboles vides) en fonction de $1/T$ ( $K^{-1}$ ) lors de la dissolution de $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ( $x = 0,16 ; 0,52 ; 0,75$ et 1) et de $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> . $\text{Th}_{0,81}\text{Ce}_{0,19}\text{O}_2$ est considéré comme matériau de référence peu sensible aux réactions rédox dans les conditions expérimentales de cette étude. ....	75
Figure 25. Principe de la méthode SESAM pour l'estimation de la surface spécifique ( $S_{SA}$ en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) de pastilles frittées. La surface spécifique est assimilée à la surface développée par un faisceau parallèle de pores cylindriques non interconnectés et débouchant à la surface. La distribution de tailles des pores est déterminée par analyses d'images MEBE. Le volume de ces pores est déduit pour l'ensemble de la pastille de mesures géométrique et par pycnométrie He.....	78
Figure 26. (a) Séquence d'images enregistrées lors de la dissolution d'une pastille de $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> à 90°C (la durée de dissolution et le pourcentage massique dissous, lorsqu'il a été mesuré, est indiqué pour chaque image). (b) Evolution de la surface spécifique de la pastille estimée par la méthode SESAM. (c) Pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution (la surface spécifique initiale a été considérée comme constante pour la normalisation). ....	78
Figure 27. (a) Séquence d'images enregistrées lors de la dissolution d'une pastille de $\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_2$ dans $\text{HNO}_3$ 4 mol.L <sup>-1</sup> à 25°C (la durée de dissolution et le pourcentage massique dissous, lorsqu'il a été mesuré, est indiqué pour chaque image). (b) Evolution de la surface spécifique de la pastille estimée par la méthode SESAM. (c)	

Pertes de masses normalisées relevées lors de la dissolution (la surface spécifique initiale a été considérée comme constante pour la normalisation). .....	79
Figure 28. Evolutions de $N_L(U)$ relevées lors de la dissolution d'une pastille (a) de $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ dans $HNO_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> à 90°C et (b) de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dans $HNO_3$ 4 mol.L <sup>-1</sup> à 25°C avant et après prise en compte de l'évolution de la surface spécifique. ....	80
Figure 29. Variation du rapport $S_{SA}(t)/S_{SA}(t=0)$ en fonction de la perte de masse des pastilles frittées de $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ et de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ respectivement dans $HNO_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> à 90°C et 4 mol.L <sup>-1</sup> à température ambiante. ....	81
Figure 30. Séquence d'images MEBE (mode SE) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées à fort grossissement au cours de la dissolution de la pastille frittée de $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ ( $HNO_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> , 90°C). ....	82
Figure 31. Séquence d'images MEBE (mode SE) de la zone d'intérêt sélectionnée enregistrées à fort grossissement au cours de la dissolution de la pastille frittée de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ ( $HNO_3$ 4 mol.L <sup>-1</sup> , 25°C). ....	83
Figure 32. (a) Micrographie MEBE et (b) image correspondante après analyse des différentes zones d'intérêt par SIP2D. En vert apparaissent les pores intra-granulaires, en rouge les joints de grains, en bleu les pores inter-granulaires et en noir la surface des grains. (c) Evolution de l'aire de l'image occupée par chaque zone d'intérêt détectée et classifiée par SIP2D en fonction de la durée de dissolution (chaque point correspond au traitement d'une image de la séquence enregistrée). ....	84
Figure 33. Variation de la vitesse de dissolution normalisée en milieu $HNO_3$ à température ambiante des solutions solides de composition $Th_{1-x}U_xO_2$ ( $0,16 \leq x \leq 1$ ) en fonction de $\log(H^+)$ . Micrographie MEBE de la surface d'une pastille frittée de $Th_{0,25}U_{0,75}O_2$ dissoute dans $HNO_3$ 4 mol.L <sup>-1</sup> à température ambiante pour une perte de masse de 2,0 % et évolution de la surface spécifique de la pastille en cours de dissolution déterminée par la méthode SESAM. Micrographie MEBE de la surface d'une pastille frittée de $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ dissoute dans $HNO_3$ 2 mol.L <sup>-1</sup> à 90°C pour une perte de masse de 1,34 % et évolution de la surface spécifique de la pastille en cours de dissolution déterminée par la méthode SESAM. ....	86
Figure 34. Evolution des concentrations élémentaires $C_U$ (■), $C_P$ (●) et $C_{Cu}$ (▲) déterminées lors (a) : de la précipitation de la méta-torbernite à 333 K dans $H_3PO_4$ 0,2 mol.L <sup>-1</sup> et zoom sur les 4 premières heures. (b) : de la dissolution de la méta-torbernite synthétique dans $HNO_3$ 1 mol.L <sup>-1</sup> à 296 K et zoom sur les 2 premiers jours. ....	90
Figure 35. Evolution des concentrations élémentaires $C_U$ (■), $C_P$ (●) et $C_{Cu}$ (▲) déterminées lors de la dissolution de (a) l'échantillon naturel de méta-torbernite dans une solution d'HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> à 296 K et zoom sur les premiers jours de la dissolution et (b) l'échantillon synthétique de méta-torbernite dans les mêmes conditions et zoom sur les premiers jours de la dissolution. ....	92
Figure 36. Variation de $\ln(K_{s,0^\circ})$ avec $1/T$ pour les expériences menées en conditions de sur-saturation (●) et de sous-saturation (■) pour l'échantillon synthétique dans HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> . ....	94
Figure 37. (a) Domaine de précipitation de la méta-torbernite calculé pour $\log K_{s,0^\circ}$ (méta-torbernite, 298 K) = -52,9 à pH = 6,5. Variation de la concentration en uranyle en fonction du pH de la solution à l'équilibre avec la méta-torbernite [20], l'autunite [183] ou la chernikovite [183]. Calculs réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC-2 et de la base de données Minteq.v4 [180] dans NaCl 0,02 M, et à l'équilibre avec les pressions partielles de $CO_2$ et d' $O_2$ de l'air. ....	95
Figure 38. Schéma de principe de la méthode de décontamination proposée : par dissolution d'une matrice support contenant du cuivre et du phosphore et mise à l'équilibre avec une solution uranifère jusqu'à précipitation de la méta-torbernite. ....	97
Figure 39. Evolution de la concentration élémentaire en uranium dans des solutions mises en contact avec la matrice support à température ambiante et zoom sur les 10 premières heures de mise en contact. Tests réalisés avec deux eaux de site différentes et non modifiées, l'une des eaux de site dopée en uranium et deux solutions synthétiques de nitrate d'uranyle dans $NaNO_3$ 0,01 mol.L <sup>-1</sup> (les concentrations initiales des solutions sont précisées dans la légende). ....	98
Figure 40. (a) et (b) Micrographies MEB de la méta-torbernite précipitée après mise en contact d'une solution synthétique de nitrate d'uranyle avec la matrice support. (a) $C_U$ initiale = $7,5 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , pH = 3 et (b) $C_U$ initiale = $4 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> , pH = 7,5. (c) Micrographie MEB en mode BSE et cartographies élémentaires déterminées par X-EDS réalisées sur l'échantillon (a) après enrobage, polissage et métallisation. ....	99
Figure 41. Micrographies MEB et analyses X-EDS de : (a) échantillon synthétisé, (b) échantillon obtenu à l'issue de 2 cycles de purification par $HNO_3$ 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> et KOH 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> et (c) échantillon de coffinite pure obtenu	

- après 3 cycles de purification. Les histogrammes représentent la distribution en fréquence des rapports molaires U/Si déterminée par X-EDS sur une centaine de points d'analyses..... 101
- Figure 42. (a) Diagrammes DRX sur poudre de l'échantillon obtenu à l'issue de la synthèse à pH = 12,5 ( $UO_2 + SiO_2$  en noir), de l'échantillon obtenu à l'issue du protocole de synthèse optimisé ( $USiO_4 + SiO_2 + UO_2$  en rouge) et de l'échantillon obtenu à l'issue des 3 cycles de purification ( $USiO_4$  en bleu). Micrographies MEB de l'échantillon de coffinite pure et du mélange d'oxydes. (b) Micrographie MET d'un grain de coffinite entouré de nanoparticules d'oxydes d'uranium..... 102
- Figure 43. Evolution des concentrations élémentaires en uranium (■) et en silicium (●) lors de la dissolution en milieu HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 298 K et sous atmosphère d'argon pour l'échantillon (a) de  $USiO_4 + UO_2 + SiO_2$  synthétisé, (b) de  $USiO_4$  obtenu après 3 cycles de purification, (c) de  $USiO_4 + SiO_2$  obtenu après 2 cycles de purification et (c) de  $UO_2 + SiO_2$  obtenu par synthèse à pH = 12,5..... 103
- Figure 44. Domaine de stabilité de la coffinite en fonction de la concentration en  $U(OH)_4$  et  $H_4SiO_4$  en solution. Diagramme construit pour T = 298 K, pH = 6,  $f(O_2) = 10^{-69}$  atm et  $[Cl^-] = 0,01$  mol L<sup>-1</sup>, avec  $\log *K_S^\circ(USiO_4) = -5,25 \pm 0,05$ . La ligne pointillée verte ( $[H_4SiO_4] = 1,8 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $U(OH)_4(aq)$  est contrôlée par la solubilité de  $UO_2(am)$ . La ligne verte continue ( $[H_4SiO_4] = 0,41$  mol L<sup>-1</sup>) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $U(OH)_4(aq)$  est contrôlée par la solubilité de  $UO_2(cr)$ . La ligne verte en pointillés mixtes ( $[H_4SiO_4] = 1,8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) représente la limite basse du domaine de stabilité de la coffinite en supposant que la concentration en  $U(OH)_4(aq)$  est contrôlée par la solubilité de  $UO_2(cr)$  déterminée par Parks and Pohl [201]. Le domaine grisé représente la gamme de concentrations en silicates mesurées dans les eaux naturelles selon White [202]..... 107
- Figure 45. (a) Variation du volume de maille des solutions solides d'uranothorites,  $Th_{1-x}U_xSiO_4$  en fonction de la fraction molaire en uranium,  $x_{mesuré}$ , déterminée sur deux séries d'échantillons respectivement par Costin et al. [33] et par Guo et al. [190]. (b) Ecart de volume entre les mesures réalisées sur les uranothorites et une solution solide idéale, ou volume de mélange (symboles). La ligne pointillée rouge représente la fonction ajustée :  $\Delta V_{mix} = -7,7x(1-x)$ . (Figure (b) extraite de [190]). ..... 109
- Figure 46. Variation de  $\log *K_{st}(Th_1 - xU_xSiO_4, 298 K)$  en fonction de x pour  $0 \leq x < 1$ . Données recalculées à partir des résultats reportés dans Szenknect et al. [35] en utilisant la base de données Thermochimie. Valeurs de  $\log *K_S^\circ(USiO_4, 298 K)$  et  $\log *K_S^\circ(ThSiO_4, 298 K)$  reportées dans la littérature (symboles ouverts)..... 111
- Figure 47. (a) Variation en fonction de x de l'enthalpie de mélange des solutions solides d'uranothorites déterminées par Guo et al. (2016) et ajustement sur ces données d'une fonction de la forme :  $\Delta H_{mix} = -118,7 \cdot x(1-x)$ , figure extraite de [190]. (b) Variation en fonction de x de l'énergie libre de mélange des solutions solides d'uranothorites déterminées à partir des valeurs de  $\Delta_R G(Th_{1-x}U_xSiO_4)$  en utilisant l'équation (42) et les valeurs obtenues pour les pôles purs..... 112
- Figure 48. ■ : Valeurs de  $\Delta_f G^{Th_1 - xU_xSiO_4, 298 K}$  déduites des valeurs de  $\Delta_R G^{Th_1 - xU_xSiO_4, 298 K}$  en utilisant les données auxiliaires fournies par la NEA [18]. Valeur de  $\Delta_f G^{USiO_4, 298 K}$  extraite de Szenknect et al. (2016) [126]. ● : Valeurs de  $\Delta_f H^{Th_1 - xU_xSiO_4, 298 K}$  extraites de Guo et al. (2016) [190]. ▲ : Valeurs de  $S_m$  calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz et les résultats précédents. Les symboles ouverts représentent les données de la littérature (listées dans le Tableau 6 pour la coffinite, et reportées par Schuiling et al. [206] et Mazeina et al. [207] pour la thorite). ..... 113
- Figure 49. Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie [190] de la réaction de formation des solutions solides à partir du mélange des oxydes..... 113
- Figure 50. Diagrammes DRX sur poudre enregistrés à l'issue des expériences menées en conditions de sur-saturation (JCPDS #034-1380), et micrographies MEB des cristaux précipités à 298 K et 363 K pour (a) La, (b) Nd et (c) Dy. .... 119
- Figure 51. Variation de la constante de solubilité de la rhabdophane en fonction du rayon ionique de l'élément Ln en coordinence VIII à différentes températures. Expériences réalisées en conditions de sur-saturation (◆ : 298 K, ■ : 333 K, ● : 343 K, ▲ : 363 K) et de sous-saturation (◇ : 298 K, ○ : 343 K). ..... 120
- Figure 52. Variation de l'énergie libre standard de la réaction de dissolution de la monazite  $NdPO_4$  et du rhabdophane  $NdPO_4 \cdot 0,667 H_2O$  en fonction de la température. Les symboles roses représentent les données que nous avons obtenues et attribuées à la phase rhabdophane (expériences menées par sur-saturation). Les

symboles bleus représentent les résultats obtenus par Cetiner et al. [238] et Poitrasson et al. [237] par dissolution de la monazite dans le domaine de stabilité de la monazite, les symboles noirs représentent les résultats obtenus par Jonasson et al. [242], Firshing et Brune [239], Liu et Byrne [240], Cetiner et al. [238], Rai et al., Poitrasson et al. [237] par dissolution de la monazite dans le domaine de stabilité du rhabdophane. Les symboles gris correspondent aux résultats obtenus par précipitation de nanocristaux de rhabdophane par Roncal-Herrero et al. [243]. La ligne rose correspond à la droite ajustée par régression linéaire sur nos données. La ligne bleue continue correspond à la droite passant par les données obtenues par Poitrasson et al. [237] à 373 K et 573 K. La ligne bleue en pointillés correspond à la droite ajustée par régression linéaire sur les données de Poitrasson et al. [237] et de Cetiner et al. [238] entre 373 K et 573 K. Les points d'intersection entre les deux lignes bleues et la ligne rose définissent un domaine de température dans lequel les deux phases peuvent coexister thermodynamiquement (zone hachurée)..... 122

Figure 53. Variation de  $\ln K_{s,0}^{\circ}(T)$  des rhabdophanes obtenues à partir des expériences menées en conditions de sur-saturation en fonction de  $1/T$ . Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement d'une fonction linéaire pour Pr (ligne bleue), Nd (ligne rose) et Gd (ligne violette). ..... 123

Figure 54. (a) Comparaison des structures du rhabdophane et de la monazite. (b) Variation de l'enthalpie standard de la réaction de transformation du rhabdophane en monazite en fonction du rayon ionique du lanthanide calculée à partir de l'équation (53), variation de l'enthalpie de formation du rhabdophane déterminée par les expériences de solubilité menées dans le cadre de nos travaux et variation de l'enthalpie de formation de la monazite déterminée par Ushakov et al. [241] par calorimétrie. .... 124

Figure 55. Evolution de  $N_L(i)$  déterminée lors de la dissolution de  $NdPO_4$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à 298 K. La ligne continue noire représente la droite obtenue par régression linéaire de  $N_L(Nd)$  entre 115 et 420 jours (fin de l'expérience). La ligne pointillée noire, représente la droite obtenue par régression linéaire de  $N_L(Nd)$  entre 0 et 15 jours, la pente de la ligne pointillée verte correspond à la valeur  $R_{L,0}$  déterminée en conditions dynamiques dans le même milieu. .... 126

Figure 56. (a) Evolution de la variation d'énergie libre de réaction calculée au cours de la dissolution de la monazite  $NdPO_4$ . Relation entre la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(Nd)$  mesurée lors de la dissolution en condition statique de  $NdPO_4$  dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à 298 K (■) et mesure de  $R_{L,0}(Nd)$  réalisée dans le même milieu en conditions dynamiques (□) et la variation de l'énergie libre de la réaction. La ligne pointillée correspond à l'ajustement du modèle proposé ( $R^2 = 0,963$ ). ..... 127

Figure 57. Micrographies MEBE des grains de monazite  $NdPO_4$  avant (a) et après 220 jours de dissolution dans  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à 298K. .... 128

Figure 58. Méthodologie mise en place pour l'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques relatives à la dissolution/précipitation de matériaux d'intérêt pour l'amont et l'aval du cycle du combustible nucléaire. .... 131

Figure 59. (a) Représentation schématique de la microstructure du combustible et de la distribution des produits de fission et des actinides après passage en réacteur et image d'une coupe d'une pastille de combustible de 1 cm de diamètre (extrait de [137]). Les éléments en bleu sont relâchés lors de la dissolution de la matrice  $UO_2$ , les éléments en rouge sont rapidement relâchés lors de la mise en contact du combustible avec la solution. (b) Micrographie MEB de grains de combustible incorporant des précipités métalliques sous forme de particules  $\varepsilon$  (extrait de [249]). (c) Micrographie MEB d'un précipité d'oxyde dans un combustible irradié (extrait de <http://snf.esc.cam.ac.uk>) (d) Micrographies MEB de combustible après son passage en réacteur montrant la variation de la distribution de la porosité en fonction de la localisation (extrait de [250]). (e) Micrographie MEB de grains de combustible irradié localisés près du centre de la pastille montrant la porosité créée par coalescence des bulles de gaz de fission et la présence de particules  $\varepsilon$  (extrait de [251]). ..... 152

Figure 60. Représentation schématique des modifications structurales et microstructurales causée par les réactions de fissions au sein de la matrice  $UO_2$  lors de son passage en réacteur : créations de défauts (dislocations vis ou coin et boucles de dislocations), bulles de gaz de fission, précipités métalliques, réarrangement des grains dans les zones de burnup élevé à la périphérie de la pastille (HBS : High Burn-up Structure). Extrait de [252]. ..... 153

Figure 61. Synthèse des recherches envisagées concernant l'étude de la cinétique de dissolution de composés modèles à base d' $UO_2$ ..... 154

Figure 62. (a) Séquence de micrographies MEBE enregistrées à 3 angles différents (-10°, 0, +10°) au niveau d'une marque d'indentation créée à la surface d'une pastille frittée de monazite  $\text{LaPO}_4$  en cours de dissolution dans  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 363 K. (b) Exemple de reconstruction en 3D de la surface de la pastille par le logiciel MEX Alicona et estimation du volume dissous au niveau de la marque d'indentation. (c) Évolution du volume dissous au niveau de 2 marques d'indentation (symboles rouges : marque correspondant à la séquence d'images (a), symboles noirs : marque d'indentation de volume initial supérieur). Figures extraites de [64]...... 155

Figure 63. Sélection de phases minérales uranifères dont la détermination de grandeurs thermodynamiques présente un intérêt particulier..... 159

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Constantes thermodynamique reportées dans différentes base de données pour les réactions influençant principalement la spéciation de l'uranium et du silicium en milieu acide chlorhydrique. ....	60
Tableau 2. Valeurs de l'ordre de partiel de la réaction de dissolution par rapport au proton ( $nH^+$ ) déterminées dans les différents milieux acides testés. ....	70
Tableau 3. Coefficients d'interaction spécifiques $\epsilon_{i,j}$ considérés dans ce travail. ....	93
Tableau 4. Valeurs de $\log K_{s,0}(298\text{ K})$ obtenues. Grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dissolution (33) de la méta-torbernite synthétique calculées à partir des expériences menées en conditions de sur- et de sous-saturation dans HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> . Grandeurs thermodynamiques de formation de la méta-torbernite $\Delta_f G^\circ$ , $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f S^\circ$ à 298 K calculées à partir des grandeurs de réactions et de données thermodynamiques auxiliaires [18]. ....	94
Tableau 5. Revue des données thermodynamiques reportées dans la littérature pour la phase coffinite. Les valeurs en caractère gras sont celles mesurées ou estimées dans la publication. Les autres valeurs ont été calculées par Szenknect et al. (2016) [126] à partir des données figurant en gras et de données auxiliaires compatibles, ou calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz. ....	105
Tableau 6. Constantes de solubilité des rhabdophanes déterminées dans ce travail à 298 K en conditions de sur-saturation. Énergie libre et enthalpie standard associées à la réaction (49). Énergie libre et enthalpie standard de formation calculées à partir des grandeurs de réactions et de données auxiliaires compatibles. Enthalpies standard de formation des monazites déterminées par calorimétrie d'après [241]. ....	121





## PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES SELECTIONNEES

- I. S. Szenknect, A. Mesbah, D. Horlait, N. Clavier, S. Dourdain, J. Ravaux, N. Dacheux, Kinetics of Structural and Microstructural Changes at the Solid/Solution Interface during Dissolution of Cerium(IV)-Neodymium(III) Oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 12027-12037.
- II. F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions, *Progress in Nuclear Energy*, 72 (2014) 101-106.
- III. F. Cretaz, S. Szenknect, N. Clavier, P. Vitorge, A. Mesbah, M. Descostes, C. Poinssot, N. Dacheux, Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite, *Journal of Nuclear Materials*, 442 (2013) 195-207.
- IV. S. Szenknect, A. Mesbah, T. Cordara, N. Clavier, H.-P. Brau, X. Le Goff, C. Poinssot, R.C. Ewing, N. Dacheux, First experimental determination of the solubility constant of coffinite, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 181 (2016) 36-53.
- V. C. Gausse, S. Szenknect, D.W. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux, Determination of the Solubility of Rhabdophanes  $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La to Dy), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016) 4615-4630.