



**HAL**  
open science

# Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (Bêta-PDT)

O. Terra

► **To cite this version:**

O. Terra. Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (Bêta-PDT). Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT : . tel-00008953

**HAL Id: tel-00008953**

**<https://theses.hal.science/tel-00008953>**

Submitted on 5 Apr 2005

**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.



N° D'ORDRE : 7842

**UNIVERSITE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**Olivier TERRA**

**Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT).**

**Soutenue le 04 mars 2005 devant la Commission d'examen**

<b>Mme Fabienne AUDUBERT</b>	
<b>M. Eric CHAMPION</b>	
<b>M. Nicolas DACHEUX</b>	
<b>M. Jean Louis LACOUT</b>	<b>(Rapporteur)</b>
<b>M. Saïd OBBADE</b>	<b>(Rapporteur)</b>
<b>M. Eric SIMONI</b>	<b>(Président)</b>

**04 mars 2005**

**IPNO-T-05-03**

Thèse présentée par  
**Olivier TERRA**

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences  
de l'Université Paris Sud XI

*Sujet :* **Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT).**

*Viva Gineto !*

## **Remerciements**

*En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Eric SIMONI pour m'avoir permis de préparer le DEA de Chimie, Radioactivité et Radiochimie et pour avoir présidé ce jury de thèse, mais aussi Madame Solange HUBERT pour m'avoir accueilli au sein du Groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Louis LACOUT, Professeur à l'Université de Toulouse, et à Monsieur Saïd OBBADE, Maître de Conférence à l'Université de Lille, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Monsieur Eric CHAMPION, Professeur à l'Université de Limoges, pour avoir pris part à ce jury de thèse.*

*Je ne saurais assez remercier Monsieur Nicolas DACHEUX pour avoir dirigé cette thèse pendant ces trois années. En effet, sans ses conseils, ses remarques, ses "coups de pieds aux fesses", son envie de me transmettre ses connaissances et compétences scientifiques, ce travail ne serait pas ce qu'il est. Merci aussi pour tous ces moments amicaux passés en dehors du laboratoire lors de nos nombreux déplacements en France, en Europe et aux Etats-Unis.*

*Je ne peux qu'associer à ces remerciements Madame Fabienne AUDUBERT qui a également encadré cette thèse depuis Cadarache. Qu'elle soit ici remerciée pour les nombreuses discussions téléphoniques mais également pour ces précieux encouragements quand ils étaient nécessaires.*

*Je souhaiterais ensuite remercier Messieurs Michel GENET et Vladimir BRANDEL qui m'ont accueilli en stage dans le laboratoire et qui sont à l'initiative de cette thèse.*

*J'exprime également ma gratitude à toutes les personnes qui ont collaboré activement à ce travail. Je pense en premier lieu aux équipes du LCSM et du CREGU de l'Université de Nancy, notamment Madame Thérèse LHOMME ainsi que Messieurs Renaud PODOR, Johann RAVAUX, Alain KOHLER, Lionel ARANDA et Jean-Paul EMERAUX. Je tiens également à remercier chaleureusement Madame COSSONET et Monsieur Jérôme RITT de l'IRSN de Fontenay aux Roses pour les séances d'ICP-MS. Je souhaite remercier Messieurs Jean REBIZANT, Franck WASTIN, Eric COLINEAU, et Pascal BOULET pour m'avoir accueilli à l'ITU Karlsruhe et pour les expériences de caractérisation des échantillons de  $\beta$ -PDTPu et  $\beta$ -PDTNp. Je tiens également à remercier les différents acteurs du GdR NOMADE qui, par son soutien financier, a permis de réaliser un grand nombre d'expériences de cette thèse et en particulier Messieurs Jean Marc MONTEL et Didier BERNACHE-ASSOLLANT pour les échanges et discussions scientifiques que nous avons pu avoir.*

*Je voudrais également associer à ces remerciements l'ensemble des chercheurs, ingénieurs, techniciens et secrétaires du groupe de Radiochimie. Je remercie donc le plus simplement et le plus naturellement Mesdames Nicole BARRE, Céline CANNES, Blandine FOUREST, Claire LENAOUR, Jocelyne RUE et Nicole TOURNE, sans oublier Aurélie HABERT,*

*et Messieurs Romuald DROT, Pierre Yves DUGAS, Gérard LAGARDE, Ahmet ÖZGÜMÜŞ, Jérôme ROQUES, Vladimir SLADKOV et Didier TRUBERT, mais aussi Monsieur Jean François LE DU responsable du SPR.*

*Je tiens également à remercier toute l'équipe du défunt LCC du CEA Cadarache : Mesdames Fabienne DELAGE et Hélène JUHAN et Messieurs Christophe GUY, Jean-Eric LARTIGUE, Thierry RAVEL et Armand SANDRA. Ils m'ont accueilli avec bonne humeur et enthousiasme pendant les trois mois de mon escapade à Cadarache. L'objectif de mon séjour était de réaliser les expériences avec le plutonium. Malheureusement, il en a été autrement... Je ne saurais oublier Monsieur Michel FROMONT qui a également participé à la genèse de cette thèse.*

*Je remercie les thésards et les stagiaires que j'ai côtoyés au cours de ces trois années car j'ai toujours apprécié les moments que nous avons pu passer ensemble. Je pense tout d'abord à Claire CHAÏRAT, Lionel CAMPAYO, Pierre COCHE et Pierre-Henri BLARD rencontrés à Cadarache. Mes pensées vont ensuite vers les stagiaires qui m'ont grandement aidé dans ce travail : Catherine RABBE et Pierrick MARTINEZ.*

*Je salue avec beaucoup d'amitié les thésards du laboratoire : Guadalupe ALMAZAN TORRES, Maria Vita DI GIANDOMENICO, Genoveva GARCIA ROSALES, Nicolas FINCK, Hadrien PERRON et Johan VANDENBORRE.*

*Je souhaite remercier tout particulièrement Damien BREGIROUX, avec qui je suis heureux d'avoir travaillé conjointement sur les brabantites : ses nombreux conseils et nos échanges furent, pour ma part, très instructifs.*

*Je ne saurais oublier les quatre thésards qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions de travail, de réflexions et d'échanges scientifiques enrichissants. Merci à vous Nathalie, Pascal, Matthieu et Paul... Désolé ... Merci à vous Claire TAMAIN, Erwan du FOU de Kerdaniel, Guillaume Heisbourg et Nicolas Clavier. Sans vous, ces trois années n'auraient pas eu la magie qu'elles ont eue grâce à ces nombreuses discussions, sur tous les sujets possibles, des plus futiles aux plus sérieux, et surtout grâce cette bonne humeur et cette amitié qui a régné. J'espère que cette relation continuera malgré l'éloignement et les différences de parcours.*

*Je profite de l'occasion pour saluer ici les copains du Parc, mais aussi toutes les copines et les copains de Chimie Paris des promotions 2000, 2001, 2002, 2003 et 2004.*

*Enfin, ne pouvant répéter la même erreur une deuxième fois, je remercie de tout mon cœur la Famille TERRA qui m'a soutenu pendant ces trois ans, mais aussi pour tout le reste. Et puis, merci à toi mon IDOLE ! Certains prétendent que si, de nos jours, il n'y a plus de Grands Créateurs, c'est qu'il n'y a plus de Grandes Inspiratrices : c'est faux, TU es là !*

*Finalement, je vous prierais de bien vouloir accepter mes excuses pour tous mes jeux de monazites qui, à la longue, ont pu devenir barbantites !*

*A part ça, la vie est belle et c'est tant mieux !*

# **INTRODUCTION**

## **Introduction**

La gestion à long terme des déchets nucléaires de moyenne et haute activité et de longue période (déchets nucléaires de catégories B et C) est réglementée en France par la "Loi Bataille", votée le 30 décembre 1991. Cette loi oriente les recherches à entreprendre sur le sujet selon trois axes principaux :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
- l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée des déchets de haute activité à vie longue.

Des propositions doivent être formulées pour chacun de ces thèmes de recherche à l'échéance de cette loi, à savoir en 2006.

L'option basée sur un stockage de ces déchets en formation géologique profonde repose sur le concept multi-barrières : la matrice de conditionnement associée au conteneur, pour former le colis de déchets, ainsi que la barrière ouvragée et le milieu géologique doivent être appréhendés de manière à limiter le retour des radioéléments vers la biosphère.

L'un des principaux facteurs susceptibles d'affecter la sûreté d'un site de stockage réside dans l'infiltration d'eaux souterraines, laquelle pourrait provoquer la dégradation de la matrice, par contact direct entre le colis de déchets et la solution aqueuse. Dans cette optique et afin de minimiser le relâchement de radionucléides vers la biosphère, il est souhaitable d'envisager leur immobilisation dans des matrices spécifiques, adaptées aux propriétés chimiques et physico-chimiques d'un radioélément ou d'une famille de radioéléments.

En France, les radionucléides issus du retraitement des combustibles irradiés, excepté l'uranium et le plutonium qui sont séparés à des fins énergétiques, sont actuellement incorporés dans des verres borosilicatés, de type "R7T7" [1]. La capacité de ces verres nucléaires à retenir les radionucléides et en particulier leur résistance à l'altération par une solution aqueuse est étudiée depuis près d'une trentaine d'années [2]. Parallèlement, d'autres matériaux de type céramique dédiés spécifiquement à un (ou à une famille de) radionucléide(s) sont actuellement à l'étude. Dans la plupart des cas, ces éléments sont alors incorporés dans la structure cristalline de ces matériaux, sous forme de solutions solides. Ces radionucléides sont donc présents dans une (ou plusieurs) phase(s) cristalline(s), dont certaines présentent des "analogues naturels" contenant certains radioéléments depuis de longues périodes et parfois en quantités importantes.



La coordination des recherches relatives à ces nouveaux matériaux de type céramique est assurée au sein du groupement de recherche NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DEchets). Dans ce cadre, quatre matrices ont été retenues pour étudier l'incorporation des actinides mineurs issus d'un retraitement poussé du combustible : Np, Am et Cm. Ces matériaux doivent faire l'objet d'études relatives à leur élaboration, leur caractérisation sous forme pulvérulente ou frittée ainsi qu'à leur résistance à l'altération et à l'irradiation. Il s'agit tout d'abord d'un matériau à base d'ions titanate, la zirconolite de formule  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  [3,4] et pour les trois autres, de matériaux phosphatés : la britholite de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  [5,6], la monazite de formule  $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$  [7,8] associée à la brabantite  $\text{N}^{\text{II}}_{0,5}\text{M}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$  [9,10] et le  $\beta$ -Phosphate-Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT) de formule  $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  [6,11]. Une revue bibliographique concernant les méthodes d'élaboration des trois matrices phosphatées et plus succinctement de la zirconolite, est présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Cette partie vise aussi à répertorier les diverses méthodes de préparation de ces matériaux contenant (ou non) des actinides au sein de leur structure. Enfin, les principaux résultats relatifs aux expériences de frittage, de lixiviation et de résistance à l'irradiation, y sont également consignés.

L'un des objectifs clairement définis par le GdR NOMADE consiste à étudier la résistance à l'auto-irradiation des quatre matrices spécifiques sélectionnées. Dans ce cadre, des expériences d'irradiation externe par des ions lourds sont actuellement en cours. Toutefois, il est également apparu nécessaire de procéder, pour chaque matrice à l'élaboration d'échantillons incorporant une quantité significative d'un isotope d'actinide de courte période (donc de forte activité spécifique). Le choix du radionucléide s'est porté sur l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 87$  ans). Cette période radioactive, courte par rapport à celle de l'isotope  $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 24500$  ans), permet ainsi de simuler, sur une durée d'étude relativement courte, les dégâts provoqués par les désintégrations  $\alpha$  liées au stockage d'actinides sur des temps très longs. L'incorporation de  $^{238}\text{Pu}$  dans la zirconolite a déjà été réalisée et les premières expériences d'auto-irradiation sont actuellement en cours [12-14]. Pour les monazites, l'incorporation de  $^{239}\text{Pu}$  a débuté [15]. Celle concernant  $^{238}\text{Pu}$  a déjà été réalisée dans  $\text{LaPO}_4$  [16] et devrait intervenir prochainement dans le cadre du GdR NOMADE [15].

L'objectif initial de cette thèse était l'incorporation des isotopes  $^{238}\text{Pu}$  et/ou  $^{239}\text{Pu}$  dans les trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et  $\beta$ -PDT. Toutefois, avant de réaliser les expériences en cellules blindées avec de tels isotopes radioactifs, il s'est avéré nécessaire de développer un protocole expérimental impliquant des éléments simulant le plutonium dont des actinides tétravalents de plus faible activité spécifique (tel que le thorium ou l'uranium). Les contraintes expérimentales liées à la manipulation de l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  ont conduit à privilégier l'utilisation de dioxyde de plutonium pulvérulent. En conséquence, toutes les synthèses développées au cours de ce travail ont été basées sur des réactions en phase solide. Le choix des simulants du plutonium aisément manipulables s'est naturellement

porté vers le thorium et l'uranium, mais également vers un ion terre rare, le cérium. Ce choix s'explique par des similitudes existant entre ces éléments et radioéléments d'un point de vue stérique, les rayons ioniques des trois éléments actinides et du lanthanide, au degré d'oxydation (IV), étant assez proches (Tableau 1).

**Tableau 1.** *Rayons ioniques des cations tétravalents, en coordinence VII, VIII et IX, étudiés pour simuler le plutonium [17]. Les valeurs indiquées entre parenthèses ont été interpolées ou extrapolées.*

Cations	Rayons ioniques (Å)		
	Coordinence VII	Coordinence VIII	Coordinence IX
Th <sup>4+</sup>	(1,00)	1,05	1,09
U <sup>4+</sup>	0,95	1,00	1,05
Ce <sup>4+</sup>	(0,92)	0,97	(1,02)
Pu <sup>4+</sup>	(0,91)	0,96	(1,01)

Du point de vue des propriétés d'oxydo-réduction, le thorium ne présente qu'un degré d'oxydation stable, (IV), tandis que l'uranium en présente deux en milieu phosphorique : (IV) et (VI). Il en résulte que les traitements thermiques visant à incorporer l'uranium devront être obligatoirement réalisés sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). Le cérium présente, quant à lui, des propriétés d'oxydo-réduction semblables à celles du plutonium puisqu'il peut exister aux degrés d'oxydation (III) ou (IV) en milieu phosphorique en fonction des conditions et de la température de traitement thermique.

Dans le cadre de ce travail, l'incorporation du thorium, de l'uranium (IV) ou du cérium (IV) dans la britholite a été étudiée en faisant varier plusieurs paramètres susceptibles d'influencer l'introduction de cet élément au sein du matériau, tels que la nature du réactif initial employé, les conditions de broyage, la température de calcination, le type de substitution entreprise. L'essentiel de ces résultats est présenté dans la deuxième partie de ce document. Les composés préparés ont ensuite été systématiquement caractérisés à l'aide de plusieurs techniques physico-chimiques. Celles-ci ont été suivies d'une étude préliminaire relative au frittage des solides, dans le but d'élaborer des échantillons denses de britholite, destinés à être altérés.

Le troisième chapitre est consacré à l'incorporation du thorium et/ou de l'uranium dans la brabantite. La voie de synthèse retenue dans le cadre de ce travail, à savoir la répétition de cycles de broyage et de calcination, a ensuite été appliquée à l'élaboration de solutions solides de monazite/brabantite contenant simultanément un ion lanthanide trivalent, le thorium et/ou l'uranium. Des échantillons monolithiques denses ont ensuite été préparés à partir des résultats préliminaires de frittage acquis au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre est consacré à l'incorporation de l'uranium (IV) et du cérium (IV) dans la structure du  $\beta$ -PDT, en utilisant des réactions par voie sèche et en procédant à la répétition de cycles de broyage mécanique et de calcination dans le but d'améliorer l'homogénéité et la stœchiométrie des échantillons. Sur la base de ces résultats, des échantillons denses de  $\beta$ -PDTU ont ensuite été préparés.

Enfin, le dernier chapitre traite brièvement de la tenue à l'altération par des solutions aqueuses des échantillons monolithiques préparés pour les trois matrices étudiées. Afin de s'assurer que le procédé de synthèse n'affecte pas la durabilité chimique de ces trois matrices céramiques, les vitesses de dissolution normalisées ont été comparées à celles relevées pour des échantillons préparés par d'autres méthodes de synthèse.

## Références bibliographiques

- [1] J.P. Moncouyoux, J.P. Nabot, *Clefs CEA*, 46, 56, **2002**.
- [2] E. Vernaz, S. Gin, C. Jégou, I. Ribet, *J. Nucl. Mater.*, 298, 27, **2001**.
- [3] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*", Eds. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**.
- [4] C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7, 1165, **2004**.
- [5] J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*", Eds. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 543, **1998**.
- [6] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7, 1141, **2004**.
- [7] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : "*Radioactive Wasteforms for the Future*", Eds. W. Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 495, **1988**.
- [8] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [9] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [10] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [11] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [12] B.D. Begg, E.R. Vance, S.D. Conradson, *J. Alloys Compds*, 271, 221, **1998**.
- [13] F. Jorion, T. Advocat, X. Deschanel, G. Leturcq, P. Coste, T. Marcillat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [14] X. Deschanel, V. Broudic, C. Jégou, S. Peugot, D. Roudil, F. Jorion, T. Advocat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [15] B. Glorieux, F. Jorion, J.M. Montel, M. Matecki, X. Deschanel, J.P. Coutures, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [16] B.E. Burakov, M.A. Yagovkina, V.M. Garbuzov, A.A. Kitsay, V.A. Zirlin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne, L. Browning, Vol. 824, CC 4.1.1, **2004**.
- [17] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.



## **CHAPITRE I :**

### **Rappels bibliographiques concernant les matrices**

## I. Rappels bibliographiques concernant les matrices

Dans le prolongement de l'étude sur la séparation poussée de certains produits de fission des différents actinides (Np, Am, Cm) présents dans les déchets de haute activité et à vie longue, il est envisagé d'immobiliser certains actinides dans des matrices spécifiques. La coordination des recherches relatives à ces matériaux, assurée au sein du groupement de recherches NOMADE ("NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS"), a conduit à retenir quatre matrices pour assurer l'incorporation des actinides mineurs, parmi lesquelles un matériau à base d'ions titanate, la zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  et trois autres matériaux phosphatés : la britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , les monazites  $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$  associées aux brabantites  $\text{N}^{\text{II}}_{0,5}\text{M}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$  et le Phosphate-Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT)  $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

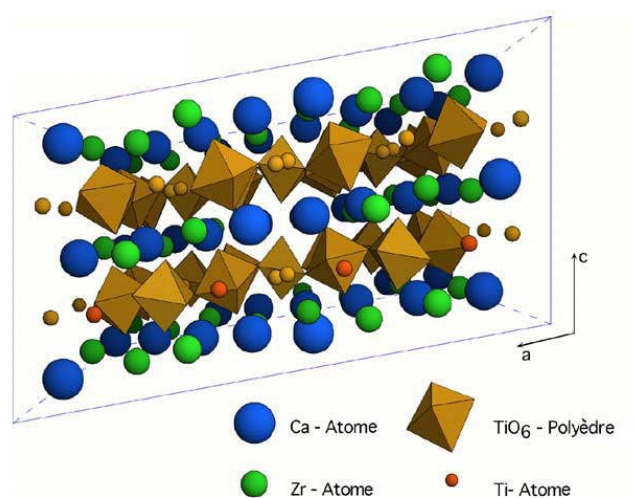
Pour chacune de ces matrices, la structure sera rapidement décrite, de même que les différents types de substitution(s) possible(s) *a priori* favorable(s) à l'incorporation des actinides tri- et tétravalents. Les différentes voies de synthèse, reportées dans la littérature, ayant permis l'incorporation d'actinides seront exposées dans un second temps. Enfin, les principaux résultats déjà acquis relatifs au frittage, à la tenue à la lixiviation et à la tenue à l'irradiation seront rapidement rappelés.

### I.1. La Zirconolite

La première matrice étudiée dans l'optique de l'immobilisation d'actinides est un matériau à base de groupements titanate. Il s'agit de la zirconolite, de formule générale  $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$  ( $0,8 < x < 1,37$ ), initialement développée par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization) lors de l'élaboration du SYNROC (SYNthetic ROCKs) [1,2]. Cette matrice permet l'incorporation des actinides tri- et tétravalents au sein de la structure cristalline à travers deux types de substitution des sites cationiques. L'incorporation des actinides trivalents a lieu par remplacement du calcium tandis que la compensation de charge nécessaire est assurée par la substitution du titane par l'aluminium conduisant ainsi à la formulation  $\text{Ca}_{1-x}\text{An}^{\text{III}}_x\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$  [3]. L'incorporation des actinides tétravalents intervient quant à elle par substitution directe du zirconium, conduisant à  $\text{CaZr}_{1-x}\text{An}^{\text{IV}}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  [3].

La zirconolite présente quatre variétés allotropiques qui lui confèrent la propriété d'incorporer de nombreux éléments [4,5]. La structure principale est la zirconolite 2M. Celle-ci cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  ( $a = 12,4458 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2734 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,3942 \text{ \AA}$  et  $\beta = 100,53^\circ$ ) [6]. Cette structure est constituée d'un

empilement de 2 couches d'atomes (Figure 1) : la première contenant les atomes de titane entourés de 6 atomes d'oxygène. La seconde couche est formée par l'alternance d'atomes de calcium en coordinence VIII et d'un alignement d'atomes de zirconium en coordinence VII. La zirconolite 4M possède également une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  mais présente une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite 2M et celle du pyrochlore ( $a = 12,553 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,248 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,081 (2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 84,799^\circ$ ) [7]. La zirconolite 3O cristallise dans une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace  $Cmca$  ( $a = 10,148 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,147 \text{ \AA}$  et  $c = 7,278 \text{ \AA}$ ). Enfin, la zirconolite 3T cristallise quant à elle dans une symétrie rhomboédrique ( $P3_12$  ;  $a = 7,287 \text{ \AA}$  et  $c = 16,886 \text{ \AA}$ ).



**Figure 1.** *Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la zirconolite 2M.*

Deux voies de synthèse ont été particulièrement étudiées dans le but d'incorporer les actinides dans la structure de la zirconolite. La première, mise au point par l'ANSTO, repose sur un procédé par voie sol-gel [8,9] : une solution de calcium et d'actinides en milieu nitrique est mélangée avec des alkoxydes d'aluminium, de titane et de zirconium, évaporée à sec puis calcinée à  $750^\circ\text{C}$ . Le solide ainsi obtenu est broyé, pastillé à température ambiante puis calciné à  $1400^\circ\text{C}$  durant 4 à 96 heures. La phase majoritaire obtenue correspond à la zirconolite (98 % en masse) même si une phase minoritaire, la pérovskite  $CaTiO_3$  (2 % en masse), est observée. De plus, le solide présente une bonne aptitude au frittage naturel lors du traitement thermique à  $1400^\circ\text{C}$  ; la densité relative des pastilles préparées étant généralement comprise entre 90 et 95% de la valeur calculée [10].

Le second procédé de synthèse de la zirconolite est basé sur une technique de fusion à haute température ( $1450^\circ\text{C}$ - $1700^\circ\text{C}$ ) en creuset froid. Un mélange d'oxydes, introduits dans les proportions stœchiométriques pour former la zirconolite, est fondu par induction directe, puis le liquide est refroidi après arrêt de l'induction. Cette voie de synthèse conduit très souvent à des systèmes polyphasés contenant généralement quatre phases : la zirconolite, la pérovskite, la phase rutil ( $TiO_2$ ) ou la zircone ( $ZrO_2$ ) [3,11]. La zirconolite représente



50 à 70 % du mélange en volume, et sa proportion croît avec la teneur en ions terre rare initialement introduits, alors que la pérovskite, qui cristallise après la zirconolite lors du refroidissement, représente 10 à 30 % en volume. Les études reportées dans la littérature montrent que ces deux méthodes de synthèse conduisent à la préparation de matériaux de type céramique incorporant du plutonium et/ou du neptunium jusqu'à des teneurs voisines de 10 % en masse de  $\text{PuO}_2$  et/ou de  $\text{NpO}_2$  [12,13].

L'altération de la zirconolite a été étudiée entre  $\text{pH} = 2$  et  $\text{pH} = 13$ , à  $90^\circ\text{C}$ . Les valeurs caractéristiques des vitesses initiales de dissolution normalisées, mesurées à partir du relâchement du calcium, sont comprises entre  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $\text{pH} = 2$  et  $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $\text{pH} = 13$  [3]. De plus, la précipitation de phases néoformées à saturation du lixiviat, telles que des hydroxydes de titane, de zirconium et d'aluminium entraîne la formation d'une couche protectrice à la surface des échantillons [14]. Le relâchement des éléments en solution s'en trouve alors significativement ralenti. Enfin, des zirconolites incorporant des actinides à l'état naturel (jusqu'à 20% en masse de  $\text{ThO}_2$ ) ont été étudiées ce qui confirme les bonnes propriétés de rétention de cette matrice même si les échantillons sont généralement amorphes [15].

## **I.2. Matrices phosphatées**

Les trois autres matrices dédiées au confinement des actinides tri- et tétravalents sont des matrices céramiques à base de groupements phosphate : la forme  $\beta$  du phosphate-diphosphate de thorium ( $\beta$ -PDT), la solution solide monazite/brabantite et la britholite. Les résultats déjà acquis sur ces trois matrices seront particulièrement développés dans cette partie introductive : ils permettront de dresser un bilan préalable nécessaire pour la compréhension ultérieure des travaux présentés dans ce manuscrit.

### **I.2.1. Le Phosphate-Diphosphate de Thorium : $\beta$ -PDT**

Le Phosphate-Diphosphate de Thorium de formulation  $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , noté  $\beta$ -PDT, est une matrice de stockage spécifiquement dédiée aux actinides tétravalents. Le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay a entrepris il y a une dizaine d'années, le réexamen systématique des systèmes  $\text{ThO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{UO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [16,17]. Parmi les nouveaux composés préparés, le  $\beta$ -PDT a retenu toute l'attention. En effet, les synthèses entreprises en considérant un rapport molaire  $\text{Th}/\text{PO}_4 = 2/3$ , aussi bien par voie sèche que par voie humide, ont toutes abouti à un composé unique et monophasé de formule  $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  [18].

La détermination de la structure cristalline du  $\beta$ -PDT a été réalisée par diffraction des rayons X par la poudre et sur monocristal [18]. Ce composé cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace  $Pbcm$ ) comprenant deux motifs par maille. Les paramètres de maille s'établissent à  $a = 10,4374 (8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,8646 (9) \text{ \AA}$  et  $c = 7,0676 (5) \text{ \AA}$  conduisant ainsi à un volume de maille  $V = 949,00 (9) \text{ \AA}^3$  et à une densité calculée de 5,19 , valeur voisine de celle déterminée expérimentalement : 5,17 [18].

La structure cristalline du  $\beta$ -PDT peut être décrite comme une alternance de plans parallèles au plan (010) contenant pour les uns les atomes de thorium et, pour les autres, les groupements phosphate  $\text{PO}_4$  et diphosphate  $\text{P}_2\text{O}_7$  (Figure 2a). Le polyèdre de coordination de chaque atome de thorium est formé par 8 atomes d'oxygène, provenant de quatre groupements  $\text{PO}_4$  monodentates, d'un groupement  $\text{PO}_4$  bidentate et d'un groupement  $\text{P}_2\text{O}_7$  bidentate. (Figure 2b). Dans cette structure, la coordinence du thorium est donc égale à VIII.

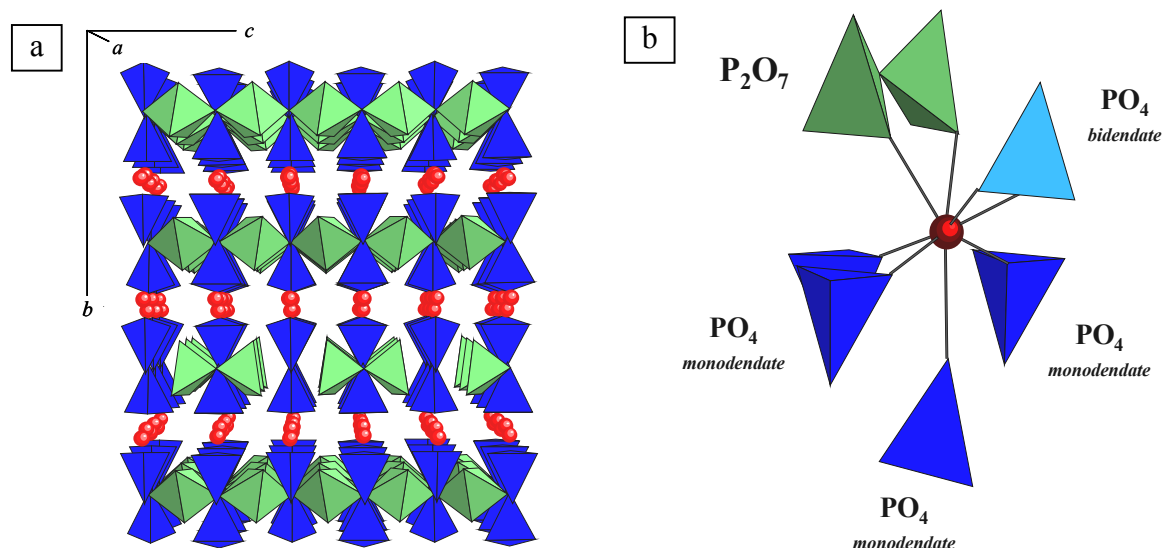


Figure 2. Vue en perspective de la structure du  $\beta$ -PDT selon l'axe  $a$  (a). Environnement du thorium dans le  $\beta$ -PDT (b) [18].

La caractérisation du  $\beta$ -PDT a été complétée par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge ainsi qu'au moyen de microanalyses par sonde électronique (MASE). Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphate ( $\delta_s$  vers  $350\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_{as}$  vers  $500\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  pour les modes de déformation,  $\nu_s$  vers  $950\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{as}$  vers  $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  pour les modes d'élongation) et du pont P-O-P caractéristique des groupements diphosphate ( $\nu_{as}(\text{P-O-P}) = 950 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_s(\text{P-O-P}) = 750 \text{ cm}^{-1}$ ) ont été observées sur les spectres infrarouge et Raman du  $\beta$ -PDT [18]. En outre, les résultats des expériences MASE ont confirmé la valeur du rapport molaire Th/ $\text{PO}_4$ , caractéristique du  $\beta$ -PDT (à savoir 2/3).

De nombreuses voies de synthèse du  $\beta$ -PDT ont été développées (Figure 3) [16,19-21]. Ce composé peut être préparé par traitement thermique à haute température ( $1050^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 1300^{\circ}\text{C}$ ) sous air ou sous atmosphère inerte, quelle que soit la méthode employée (voie humide ou voie sèche), quels que soient le composé initial de thorium (nitrate, chlorure, bromure, oxalate, oxyde de thorium...) et l'agent phosphatant (acide phosphorique, hydrogénophosphate d'ammonium...) utilisés, à condition de respecter initialement un rapport molaire  $\text{Th}/\text{PO}_4$  égal à  $2/3$  (stœchiométrie du solide final attendu).

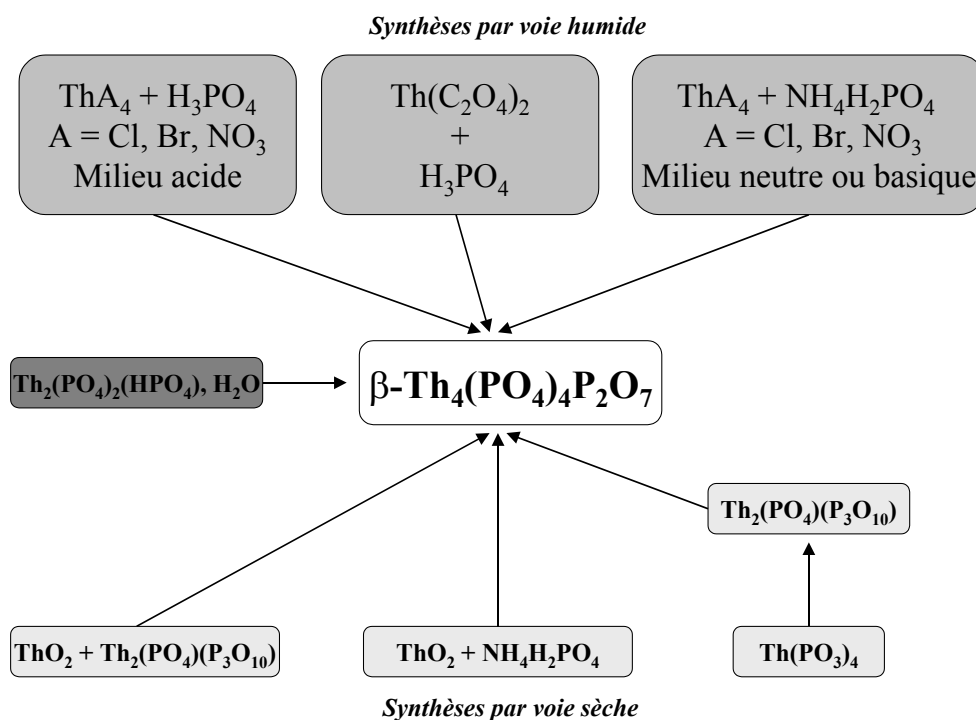


Figure 3. Représentation des différentes voies de synthèse du  $\beta$ -PDT [21].

Le thorium peut être substitué au sein de la structure cristalline par des actinides tétravalents de plus faibles rayons ioniques (U, Np, Pu) conduisant alors à l'obtention de solutions solides  $\beta\text{-Th}_{4-x}\text{An}^{\text{IV}}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , notées par la suite  $\beta\text{-PDTAn(IV)}$  ( $\text{An(IV)} = \text{U, Np, Pu}$ ). Ces solutions solides contenant l'uranium (IV) [22,23], le neptunium (IV) [24] et le plutonium (IV) [22,23] ont été préparées et les paramètres de maille ont été déterminés pour les diverses compositions chimiques étudiées. Il apparaît que les paramètres de maille diminuent de manière linéaire lorsque le taux d'incorporation  $x$  augmente, conformément aux valeurs des rayons ioniques des différents actinides confirmant ainsi l'existence des solutions solides. Les variations des paramètres de maille, en fonction du taux d'incorporation  $x$ , sont reportées dans le Tableau 2 pour l'uranium, le neptunium et le plutonium. Si l'incorporation du protactinium (IV) dans le  $\beta$ -PDT est théoriquement possible (son rayon ionique est compris entre celui du thorium et celui de l'uranium), celle-ci n'a pu être réalisée en raison

des trop fortes activités spécifiques des principaux isotopes de cet actinide, rendant sa manipulation à l'échelle pondérable particulièrement délicate et contraignante.

**Tableau 2. Variation des paramètres de maille des solutions solides  $\beta$ -PDTAn(IV) en fonction du taux de substitution du thorium par un actinide tétravalent [22-24].**

	$\beta$ -PDTU [22,23]	$\beta$ -PDTNp [24]	$\beta$ -PDTPu [22,23]
$a$ (Å)	10,431(7) - 0,030(3) $x_U$	10,437(2) - 0,049(2) $x_{Np}$	10,438(1) - 0,072(1) $x_{Pu}$
$b$ (Å)	12,871(6) - 0,053(3) $x_U$	12,857(6) - 0,069(7) $x_{Np}$	12,864(1) - 0,085(1) $x_{Pu}$
$c$ (Å)	7,069(4) - 0,026(2) $x_U$	7,065(3) - 0,037(3) $x_{Np}$	7,067(2) - 0,042(2) $x_{Pu}$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	949,0(6) - 10,0(4) $x_U$	947,9(9) - 14,4(9) $x_{Np}$	949,0(1) - 19,0(1) $x_{Pu}$

Parmi les actinides tétravalents étudiés, seul le thorium forme une phase pure de type  $\beta$ -An<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En effet, il semble exister une valeur minimale du volume de maille (~ 918 Å<sup>3</sup>) en deçà duquel la structure du  $\beta$ -PDT ne paraît plus stable. Ainsi, pour tous les éléments actinides tétravalents de rayon ionique inférieur à celui du thorium, il existe une limite d'incorporation dans la structure du  $\beta$ -PDT. Les valeurs associées à l'uranium, au neptunium et au plutonium sont reportées dans le Tableau 3. Elles ont d'abord été déterminées à partir des résultats obtenus pour l'uranium avant d'être confirmées expérimentalement [22,24,25].

**Tableau 3. Incorporations maximales calculées et expérimentales des actinides tétravalents dans le  $\beta$ -PDT [22,24,25].**

An <sup>IV</sup>	<sup>VIII</sup> r <sub>An</sub> (Å) [26]	$x_{max}$	Teneur limite calculées		Valeurs expérimentales
			% massique	% molaire	% molaire
Th	1,05	4,0	62,7	100	100
U	1,00	3,0	47,6	75	75
Np	0,98	2,1	33,2	52	40 / 50 *
Pu	0,96	1,6	26,1	41	25 / 45 *

\* la première valeur a été obtenue à partir d'un procédé dit d' "évaporation directe", la seconde à partir d'une méthode impliquant la précipitation d'un précurseur cristallisé du  $\beta$ -PDT .

Des systèmes polyphasés sont systématiquement obtenus pour des valeurs de  $x$  supérieures à  $x_{\max}$ , après traitement thermique entre 1000 et 1300°C. Ils sont généralement constitués de  $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{An}_y\text{P}_2\text{O}_7$  pour les trois actinides (U, Np, et Pu) et de  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  sous air ou de  $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  sous argon pour l'uranium [27], de  $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour le neptunium [24] et de  $\text{PuPO}_4$  (monazite) pour le plutonium, indiquant sa réduction au degré d'oxydation (III) y compris sous atmosphère oxydante [28].

Bien que l'insertion de cations trivalents dans la structure du  $\beta$ -PDT par substitution directe des atomes de thorium sans compensation de charge soit peu favorisée, il semble que l'incorporation de quantités limitées d'ions trivalents soit rendue possible grâce à des mécanismes lacunaires. Ainsi, des échantillons de  $\beta$ -PDT dopés avec du curium ( $2,9 \cdot 10^{-4}$  à  $1,7 \cdot 10^{-3}$  % en mole de  $^{244}\text{Cm}$ ) et de l'américium ( $8,8 \cdot 10^{-3}$  à  $4,5 \cdot 10^{-2}$  % en mole de  $^{241}\text{Am}$ ) ont été préparés [19]. Néanmoins, les faibles proportions d'éléments incorporés n'ont pas permis de déterminer la position exacte de ces deux actinides au sein de la structure du  $\beta$ -PDT.

Les nombreuses voies de synthèse mises en évidence pour la formation de  $\beta$ -PDT (Figure 3) ont pu être développées et transposées en milieu nucléarisé pour la synthèse des solutions solides  $\beta$ -PDTAn(IV) aussi bien par voie humide que par voie sèche.

Les synthèses par voie humide reposent essentiellement sur la précipitation de précurseurs du  $\beta$ -PDT, cristallisés ou non, à basse température ( $\theta < 200^\circ\text{C}$ ) à partir du mélange de solutions concentrées d'actinides (en milieu nitrique pour le neptunium et le plutonium ou chlorhydrique pour l'uranium) et de l'agent phosphatant (généralement l'acide phosphorique (5M)), en respectant un rapport molaire  $\text{An}/\text{PO}_4 = 2/3$ . Après évaporation du mélange sur banc de sable, le résidu à sec est calciné à haute température entre 1000 et 1300°C. Cette voie de synthèse dite d' "évaporation directe" a ainsi permis de préparer le  $\beta$ -PDT et plusieurs solutions solides de  $\beta$ -PDTU, de  $\beta$ -PDTNp et de  $\beta$ -PDTPu [19,22,24].

Une voie de synthèse faisant intervenir la précipitation initiale d'oxalates d'actinides a récemment été développée pour obtenir une solution solide incorporant simultanément l'uranium (IV), le neptunium (IV) et le plutonium (IV) [25]. Les actinides sont alors stabilisés à leur plus bas degré d'oxydation ((IV) pour l'uranium et le neptunium, et (III) pour le plutonium) en milieu nitrique en présence d'hydrazine afin d'éviter l'oxydation de l'uranium. Les conditions stœchiométriques sont fixées de manière à obtenir un échantillon monophasé. L'ajout d'acide oxalique permet l'obtention d'un mélange d'oxalates dihydraté et hexahydraté. Les ions phosphate sont ensuite introduits par ajout d'acide phosphorique 5M ce qui conduit à la formation d'un oxalato-phosphate de thorium et d'actinides tétravalents mal défini. La calcination de ce solide sous atmosphère inerte à 1200°C aboutit à la préparation d'une solution solide  $\beta$ -PDTAn(IV) ( $\text{An}^{\text{IV}} = \text{U} + \text{Np} + \text{Pu}$ ). Les rendements de précipitation et d'incorporation des actinides par cette méthode demeurent élevés (supérieurs à 99%), ce qui a permis d'envisager l'utilisation de ce procédé pour procéder à la décontamination d'effluents

liquides radioactifs contenant des actinides. Toutefois, les premiers essais semblent indiquer qu'une fraction du plutonium (III) n'est pas oxydée lors du procédé et est finalement présente sous forme de monazite  $\text{PuPO}_4$  dans le solide final, la fraction de plutonium tétravalent étant alors incorporée au sein du  $\beta$ -PDT.

Une dernière voie de synthèse, dite de "précipitation", a été développée récemment de manière à améliorer l'homogénéité des solides préparés après calcination à haute température. Elle s'appuie sur la précipitation d'un solide cristallisé à basse température ( $90^\circ\text{C} \leq \theta \leq 170^\circ\text{C}$ ), précurseur du  $\beta$ -PDT, le Phosphate-HydrogénéPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) de formule  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  [29]. Ce solide est préparé par mélange de la solution concentrée de nitrate de thorium et d'acide phosphorique dans le rapport  $\text{Th}/\text{PO}_4 = 2/3$ . Le mélange est placé dans un pot téflon, soit à l'intérieur d'une bombe calorimétrique ( $150^\circ\text{C} \leq \theta \leq 170^\circ\text{C}$ ), soit sur bain de sable ( $120^\circ\text{C} \leq \theta \leq 150^\circ\text{C}$ ) pendant plusieurs jours. Après plusieurs étapes successives de lavage puis séchage, le solide précipité a été identifié comme étant le PHPTH. Sa caractérisation a, entre autres, porté sur la détermination structurale ainsi que sur les réactions chimiques successives conduisant au  $\beta$ -PDT [30]. Le PHPTH cristallise dans le système orthorhombique dont les paramètres de maille sont :  $a = 21,368 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,695 (1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,023 (1) \text{ \AA}$ . Lors de sa calcination entre  $170$  et  $200^\circ\text{C}$ , il se déshydrate totalement pour conduire au PHPT (système orthorhombique,  $a = 21,229 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,661 (1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,031 (1) \text{ \AA}$ ). Pour des températures supérieures ( $200^\circ\text{C} \leq \theta \leq 270^\circ\text{C}$ ) intervient la condensation des groupements hydrogénéphosphate en entités diphosphate. Elle s'accompagne de l'élimination de molécules d'eau, et conduit à une forme basse température du PDT :  $\alpha$ - $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  (système orthorhombique :  $a = 21,206 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,657 (1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,057 (1) \text{ \AA}$ ). La phase  $\alpha$ -PDT est stable jusqu'à  $900$ - $950^\circ\text{C}$ . A partir de ces températures, un pic exothermique est détecté sur les courbes d'analyses thermiques différentielles traduisant la transformation de  $\alpha$ -PDT en  $\beta$ -PDT abondamment décrit dans la littérature [18]. Cette transformation a aussi été observée lors de la calcination en fonction de la température par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman ou d'absorption infrarouge. L'existence d'une solution solide entre le PHPTH et son homologue en uranium le PHPUH ( $\text{U}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) a été récemment mise en évidence [31]. La précipitation de PHPTNpH ( $\text{Th}_{2-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) a également été réalisée dans les mêmes conditions que le PHPTH, mais une limite d'incorporation du neptunium semble exister au-delà du rapport molaire  $\text{Np}/\text{Th} = 1$  [25]. La préparation de la solution solide PHPTPuH ( $\text{Th}_{2-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) a aussi été réalisée sur tout le domaine de composition. Seule l'élaboration de  $\text{Pu}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  paraît accompagnée de la formation simultanée de  $\text{Pu}(\text{OH})\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$  [25] en tant que phase secondaire. La calcination de ces précurseurs à haute température sous argon a conduit à la formation de  $\beta$ -PDTAn(IV) avec les limites d'incorporation reportées dans le Tableau 3.

Le  $\beta$ -PDT peut aussi être également préparé par réaction en phase solide, à partir d'un mélange de poudres constitué de  $\text{ThO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , ou par décomposition du diphosphate de thorium ( $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ ), ou du phosphate-triphosphate de thorium ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ) [32]. Il est aussi possible d'obtenir le  $\beta$ -PDT par décomposition du polytrioxophosphate de thorium,  $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$ , *via* la formation de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ . Dans ces conditions le  $\beta$ -PDT apparaît donc comme une phase très stable correspondant au produit final de décomposition et de réarrangement de nombreux autres phosphates de thorium. Au-delà de  $1350^\circ\text{C}$ , débute sa décomposition thermique laquelle s'accompagne de la volatilisation d'anhydride phosphorique  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

La préparation des solutions solides de  $\beta$ -PDTU par voie sèche a été entreprise en faisant réagir un mélange de  $\beta$ -PDT et de diphosphate d'uranium  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  [27]. Néanmoins cette voie de synthèse a conduit à un taux d'incorporation maximal de l'uranium inférieur à celui obtenu par voie humide. En effet, un système monophasé n'a été obtenu que pour des valeurs de  $x_U$  inférieures à 1,33. Au-delà de cette valeur, un mélange de  $\beta$ -PDTU et de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  a toujours été observé. Au cours de cette étude, les synthèses ont été réalisées par broyage manuel des réactifs dans un mortier, le cycle de broyage puis de calcination à haute température ayant été répété plusieurs fois pour parfaire l'homogénéité des produits. Il serait certainement possible d'augmenter la valeur limite  $x_U$  en réalisant des broyages plus efficaces (*via*, par exemple, l'utilisation d'un broyage mécanique), et en multipliant le nombre de cycles vibro-broyage/calcination.

En résumé, et dans la mesure où la valeur de  $x_{\text{max}}$  n'est pas dépassée, il est important de rappeler que le respect du rapport molaire  $r = \text{An}/\text{PO}_4 = 2/3$  est primordial pour l'obtention des solutions solides  $\beta$ -PDTAn(IV) en tant que phases pures. Pour des valeurs de  $r$  inférieures à  $2/3$ , les systèmes polyphasés obtenus après calcination à haute température sont composés de  $\beta$ -PDTAn(IV), de  $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{An}_x\text{P}_2\text{O}_7$  et/ou de  $\text{Th}_{2-y}\text{An}_y(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ . Pour des rapports  $r$  supérieurs à  $2/3$ , la phase  $\beta$ -PDTAn(IV) est obtenue mais elle coexiste avec les solutions solides  $\text{Th}_{1-z}\text{U}_z\text{O}_2$  et le phosphate de thoryle  $(\text{ThO})_3(\text{PO}_4)_2$ .

L'élaboration d'échantillons monolithiques de  $\beta$ -PDT et des solutions solides de  $\beta$ -PDTU a été réalisée en employant un procédé simple, constitué de deux étapes. Les précurseurs du  $\beta$ -PDT ou des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, préalablement traités à  $400^\circ\text{C}$  afin d'éliminer les matières volatiles, sont soumis à un pressage uniaxial à température ambiante (entre 100 et 800 MPa), puis calcinés à haute température. Pour les solutions solides de  $\beta$ -PDTU, préparées à partir des solutions solides de PHPTUH, les conditions optimales de traitement thermique s'établissent à  $\theta = 1250^\circ\text{C}$  pour une durée de 5 à 10 heures [33]. Les densités relatives apparente et effective sont alors respectivement voisines de 92 - 95% et de 94 - 99 % des valeurs calculées à partir des données cristallographiques [33,34]. De plus, l'incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du  $\beta$ -PDT n'altère pas les bonnes

propriétés de frittage naturel du solide. La porosité résiduelle est équi-répartie entre porosités ouverte (2 à 3,5 %) et fermée (2 à 3 %). Par ailleurs, il est important de noter que le frittage du  $\beta$ -PDT et des solutions solides de  $\beta$ -PDTU dépend de la voie de synthèse du précurseur. En effet, si la température de 1250°C est satisfaisante pour les différents composés, lorsque le précurseur a été préparé par la méthode dite d' "évaporation directe", la durée de calcination doit être voisine de 30 heures pour obtenir des taux de densification atteints dès 10 heures, en utilisant le PHPTH (ou PHPTUH) en tant que précurseur. En outre, l'augmentation de la durée de calcination s'accompagne du départ d'anhydride phosphorique,  $P_4O_{10}$ , et de la formation de phases minoritaires, appauvries en élément phosphore, à la surface des échantillons.

L'une des propriétés requises pour l'utilisation d'un matériau en tant que matrice de confinement des actinides concerne sa résistance à l'altération. A ce titre, le  $\beta$ -PDT présente une très forte résistance à l'altération par des solutions aqueuses, y compris en milieux très agressifs (acidité et température élevées) [35,36]. Les taux de lixiviation normalisés déterminés à température ambiante sont compris entre  $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  à pH = 1 et  $(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  à pH = 4. Les principales valeurs obtenues pour le  $\beta$ -PDT et les solutions solides associées sont reportées dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en  $\text{g.m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) des solutions solides  $\beta$ -PDTAn(IV) en fonction du pH ( $I = 10^1 \text{ M}$  [19] sauf pour  $\beta$ -Th<sub>2,4</sub>U<sub>1,6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>23</sub> [37]).**

[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	$\beta$ -Th <sub>2,4</sub> U <sub>1,6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>23</sub> $\theta = 50^\circ\text{C}$	$\beta$ -ThU <sub>3</sub> P <sub>6</sub> O <sub>23</sub> $\theta = 90^\circ\text{C}$	$\beta$ -Th <sub>3,6</sub> Pu <sub>0,4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>23</sub> $\theta = 25^\circ\text{C}$	$\beta$ -PDT : <sup>241</sup> Am $\theta = 25^\circ\text{C}$	$\beta$ -PDT : <sup>244</sup> Cm $\theta = 25^\circ\text{C}$
10 <sup>-1</sup> M	$(9,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	NS (1)	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
10 <sup>-2</sup> M	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,84 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
10 <sup>-3</sup> M	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
10 <sup>-4</sup> M	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	NS (2)	NS (2)

NS : valeur non significative en raison : de l'oxydation rapide de l'uranium (IV) en uranyle (1) ou de la précipitation des actinides trivalents (2).

Lorsque la saturation du lixiviat est atteinte, la précipitation de phases néoformées intervient. Ces dernières correspondent, dans le cas de la dissolution du  $\beta$ -PDTU, au PHPTH, précédemment décrit (produit de solubilité à force ionique nulle voisin de  $10^{-(66,6 \pm 1,2)}$ ), et au phosphate d'uranyle pentahydraté de formule (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, dont le produit de solubilité s'établit à  $10^{-(55,2 \pm 0,8)}$ . Pour les autres actinides incorporés dans le  $\beta$ -PDT, les phases néoformées et leur produit de solubilité sont reportés dans le Tableau 5. Ces phases



néoformées dont la formation à la surface des solides contribue alors à un retard significatif des radionucléides vers le lixiviat, pourraient présenter une importance significative dans l'évaluation du comportement à long terme de ces matériaux.

**Tableau 5. Produits de solubilité des phases néoformées mises en évidence lors de la dissolution des échantillons de  $\beta$ -PDT et des solutions solides de  $\beta$ -PDTAn(IV) [21].**

Phase néoformée	$K_{s,0}^{\circ}$
$\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$	$10^{-66,6 \pm 1,2}$
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	$10^{-55,2 \pm 0,8}$
$\text{Th}_{2-y}\text{Pu}_y(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, n\text{H}_2\text{O}$	$10^{-63,2 \pm 2,1}$
$\text{AmPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	$10^{-27,4 \pm 0,5}$
$\text{CmPO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	$10^{-29,2 \pm 0,4}$

Plusieurs études ont été entreprises pour évaluer la tenue à l'irradiation du  $\beta$ -PDT. Les études d'irradiations externes du  $\beta$ -PDT par des ions lourds de quelques MeV ont montré que la fluence nécessaire à l'amorphisation du matériau était voisine de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> (Au, 4 MeV) [38]. D'autres expériences réalisées avec des ions Kr de 800 MeV conduisent à une fluence d'amorphisation similaire :  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Néanmoins, il faut noter que les défauts générés dans le matériau par ces deux types d'irradiation ne sont pas identiques : principalement nucléaire pour les ions de faible énergie et électronique pour les particules de forte énergie.

Par ailleurs, l'évolution des diagrammes DRX d'échantillons de  $\beta$ -PDTPu (<sup>239</sup>Pu) a été réalisée : les derniers résultats (obtenus après 3 ans de stockage) ne montrent pas de modification significative des diagrammes DRX, ce qui peut s'expliquer par les faibles doses intégrées :  $4.10^{16}$   $\alpha$ /g et  $4,5.10^{16}$   $\beta$ /g, par comparaison aux expériences d'irradiation externe, ou dans des solides dopés avec des isotopes de courte période donc de forte activité spécifique. Les derniers résultats obtenus en 2004, soit après 8 ans de stockage, seront discutés à la fin du manuscrit.

### 1.2.2. La solution solide monazite/brabantite

La monazite correspond à un phosphate de terre rare, ( $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$ , système monoclinique,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) de forte occurrence naturelle. Les minerais monazitiques renferment très fréquemment des teneurs élevées de radioéléments naturels dont le thorium et l'uranium. A ce titre, la capacité de cette structure à incorporer l'uranium et le thorium et sa très grande stabilité dans les milieux naturels en font l'une des matrices phosphatées les plus étudiées dans le cadre du conditionnement des actinides [39]. Il faut rappeler que les monazites constituent la principale source de thorium sur Terre : de nombreux gisements sont recensés en Australie, en Afrique du Sud, au Brésil, en Inde et au Canada. Pour certains échantillons, les pourcentages massiques en  $\text{ThO}_2$  et  $\text{UO}_2$  atteignent respectivement des valeurs comprises entre 3,8 et 14,3 % et entre 0,1 et 15,6 % [40]. D'autres travaux ont montré que certains échantillons de monazites naturelles pouvaient incorporer jusqu'à 50 % en masse de thorium ou d'uranium ; ces échantillons ne contenant alors plus d'ions terre rare [41-43].

La monazite n'est pas la seule forme de phosphate d'ions lanthanide rencontrée dans la nature. En effet, il existe d'autres structures telles que la rhabdophane, phosphate hydraté obtenu essentiellement pour les ions terre rare légers (système hexagonal,  $P6_222$ ,  $Z = 3$ ). *A contrario*, la structure xénotime (système quadratique,  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ) est observée pour les ions terre rare lourds (principalement au-delà du terbium) [38]. Ces deux dernières structures ne seront pas décrites dans ce manuscrit. Néanmoins, il est important de rappeler que la calcination de la rhabdophane (phase généralement hydratée) s'accompagne d'abord de l'élimination (réversible) de molécules d'eau zéolitique entre 200 et 250°C, puis de la transformation irréversible de la rhabdophane anhydre en monazite entre 500 et 900°C (la température de transformation augmente avec le numéro atomique de l'ion lanthanide considéré) [44,45].

La monazite cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/n$  [46]. Comme cela a été précédemment précisé, seuls les ions terre rare légers (principalement du lanthane au gadolinium ou au dysprosium, suivant les conditions de synthèse) cristallisent dans cette structure. La structure de la monazite a été affinée à plusieurs reprises depuis les années 80 pour les différents ions lanthanide [47,-49]. Plus récemment, Ni *et al.* ont réétudié cette série de composés et amélioré la qualité des affinements [50]. A titre d'exemple, les paramètres de maille de la monazite  $\text{LaPO}_4$  s'établissent à  $a = 6,8313 (10) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,0705 (9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5034 (9) \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,27 (1)^\circ$ , ce qui correspond à un volume de maille de  $305,73 \text{ \AA}^3$  et à une densité calculée de 5,08.

Dans la structure de la monazite (Figure 4a), l'ion lanthanide est nonacoordiné : cinq des atomes d'oxygène proviennent de cinq groupements phosphate monodentates, formant une base pentagonale dans le plan équatorial. Les quatre autres atomes d'oxygène sont issus de deux groupements phosphate bidentates, coordonnés de part et d'autre du plan équatorial. La

description du système est celle d'un polyèdre formé d'un tétraèdre interceptant un pentagone (Figure 4a). Les distances interatomiques P-O et les angles O-P-O reportés dans la littérature montrent que les tétraèdres de phosphate sont légèrement déformés [47]. Ces groupements phosphate relient les polyèdres LnO<sub>9</sub> et contribuent ainsi à l'édification de chaînes infinies selon l'axe *c* (Figure 4b).

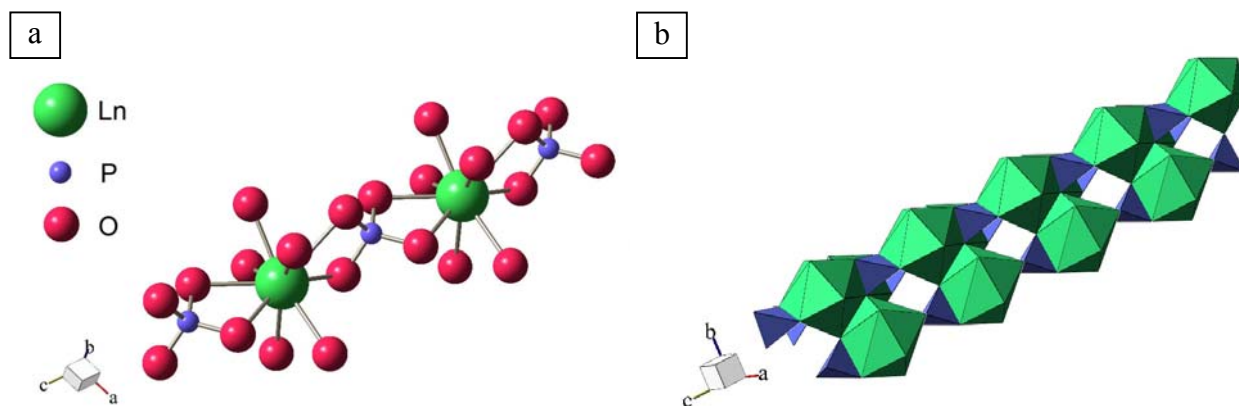


Figure 4. Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure de la monazite (a). Représentation de la structure de la monazite selon l'axe *c* (b). D'après [50].

Comme cela a été mentionné précédemment, la plupart des minéraux monazitiques a été capable d'incorporer des quantités importantes de thorium et d'uranium (IV) ; l'incorporation de ces actinides tétravalents pouvant intervenir suivant plusieurs mécanismes [51]. Elle peut, tout d'abord, exister *via* des mécanismes lacunaires. Toutefois, la création de lacunes semble limiter ce type d'insertion à 1% en masse d'actinides. La substitution couplée :



a aussi été observée dans certains minéraux, mais n'a pas été étudiée au cours de ce travail.

Enfin l'incorporation de grandes quantités d'éléments tétravalents au sein de la structure des monazites intervient principalement par la substitution couplée de deux ions lanthanide par un cation tétravalent (actinide) et un cation divalent (très souvent le calcium), à savoir :



Lors de cette substitution, les atomes de calcium et d'actinide occupent de manière aléatoire les sites des atomes des lanthanides, ce qui conduit à la conservation du groupe d'espace initial. Les atomes de calcium et d'actinide possèdent alors la coordinence IX comme l'ion lanthanide. Lorsque la substitution est complète, un solide de formule Ca<sub>0,5</sub>An<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> (An<sup>IV</sup> = Th, U) dénommé brabantite est obtenu [52].

L'existence d'une solution solide idéale a été prouvée sur tout le domaine de composition pour les systèmes binaires LaPO<sub>4</sub>-Ca<sub>0,5</sub>Th<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> [53, 54] et LaPO<sub>4</sub>-Ca<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub>

[55]. D'après les résultats reportés dans la littérature, ce type de substitution demeure possible tant que les deux relations suivantes sont satisfaites [51] :

$$1,238 \geq \frac{r_{M^{2+}}}{r_{M^{4+}}} \geq 1,082 \quad (3)$$

$$1,216 \text{ \AA} \geq \frac{r_{M^{2+}} + r_{M^{4+}}}{2} \geq 1,100 \text{ \AA} \quad (4)$$

En considérant une solution solide monazite/brabantite de formulation générale  $\text{Ln}^{\text{III}}_{1-2x}\text{Ca}^{\text{II}}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$ , il est possible de réécrire différemment ces inéquations en s'intéressant au rayon ionique moyen défini selon la relation :

$$r_{\text{moyen}} = (1-2x) r_{\text{Ln}} + x r_{\text{Ca}} + x r_{\text{An}} \quad (5)$$

Le rayon moyen décrit la substitution de  $2x$  atomes de lanthanide par  $x$  atomes de calcium et  $x$  atomes d'actinide tétravalent. Un second paramètre est également défini :

$$r = [(1-2x) r_{\text{Ln}} + x r_{\text{Ca}}] / [(1-2x) r_{\text{Ln}} + x r_{\text{An}}] \quad (6)$$

Il permet de rendre compte de l'incorporation d'un atome de calcium dans un site de l'ion lanthanide et de l'incorporation d'un atome d'actinide dans un autre site d'ion lanthanide. Ainsi, les valeurs limites de  $r_{\text{moyen}}$  et de  $r$  sont définies afin que la formation de la solution solide  $\text{Ln}^{\text{III}}_{1-2x}\text{Ca}^{\text{II}}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$  soit permise. Elles correspondent à [51] :

$$1,107 \text{ \AA} \leq r_{\text{moyen}} \leq 1,216 \text{ \AA} \quad (7)$$

$$1 \leq r \leq 1,238 \quad (8)$$

Les paramètres de maille de plusieurs solutions solides monazite/brabantite  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$  élaborées et caractérisées par Podor *et al.* sont reportés dans le Tableau 6 en fonction du rayon cationique moyen déterminé selon la relation (5). Ceux des deux composés  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  y sont également reportés.

**Tableau 6. Variation des paramètres de maille des solutions solides  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$  en fonction du rayon cationique moyen [53,55].**

	$\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$	$\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$	$\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$	$\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$
$a$ (Å)	$1,728 r_{\text{moyen}} + 4,748$	6,705 (7)	$1,652 r_{\text{moyen}} + 4,816$	6,654 (6)
$b$ (Å)	$2,049 r_{\text{moyen}} + 4,595$	6,918 (6)	$2,182 r_{\text{moyen}} + 4,414$	6,840 (8)
$c$ (Å)	$1,222 r_{\text{moyen}} + 5,032$	6,415 (8)	$1,342 r_{\text{moyen}} + 4,866$	6,359 (6)
$\beta$ (°)	$-5,031 r_{\text{moyen}} + 109,377$	103,65 (10)	$-8,353 r_{\text{moyen}} + 113,41$	103,98 (11)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	-	289,15 (8)	-	280,8 (5)

De multiples méthodes d'élaboration de monazites et/ou de brabantites sont reportées dans la littérature. Elles font appel aussi bien à des procédés par voie humide que par voie sèche. Les synthèses décrites dans ce chapitre ne concernent que celles permettant l'incorporation d'actinides tri- et/ou tétravalents au sein de la structure de la monazite.

Les synthèses par voie humide reposent essentiellement sur la précipitation d'un précurseur cristallisé (ou non) de la monazite [45]. La forme cristallisée est généralement la rhabdophane de formule  $\text{LnPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Dans tous les cas, la monazite est obtenue après traitement thermique à haute température ( $\theta > 700^\circ\text{C}$ ). Les premières synthèses présentées ici concernent l'insertion d'actinides trivalents dans la structure de la monazite par voie humide.

L'uranium (III) semblerait avoir été incorporé dans la structure monazite lors de synthèses par voie humide dans l'acide formique et en milieu anoxique [56]. En effet, malgré les difficultés à stabiliser ce radioélément à ce degré d'oxydation en milieu phosphorique ou aqueux, il semblerait que le mélange de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et d'uranium (III) dans l'acide formique en l'absence de dioxygène ait conduit à la précipitation de  $\text{UPO}_4$  [56].

La préparation de la monazite  $\text{PuPO}_4$ , dont les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau 7 a été décrite par de nombreuses méthodes impliquant du plutonium présent initialement en solution. La plupart d'entre elles mettent en jeu la précipitation préalable de la rhabdophane  $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  à faible température ( $75^\circ\text{C} \leq \theta \leq 90^\circ\text{C}$ ), soit à partir d'un mélange de solutions de plutonium (III) et d'acide phosphorique en milieu sulfurique [28], soit à partir d'un mélange de trichlorure de plutonium et de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [57]. Dans les deux cas, un précipité de couleur bleue est préparé. Sa calcination à  $950^\circ\text{C}$  conduit au solide de structure monazite.

Aloy *et al.* ont reporté la préparation de monazites sur des quantités pondérables d'américium  $^{241}\text{Am}$  en précipitant les rhabdophanes correspondantes à partir d'un mélange de solution nitrique de lanthane et d'américium, d'une part, et d'acide phosphorique, d'autre part [58]. La synthèse de monazites contenant uniquement des actinides trivalents a aussi été reportée. La phase  $\text{AmPO}_4$  a été obtenue à partir de la rhabdophane  $\text{AmPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  [59,60]. De la même manière, des synthèses de monazites à base de curium [61,62], de berkélium, de californium ou d'einsteinium à l'échelle du microgramme sont aussi reportées dans la littérature [62].

Comme cela vient d'être présenté, les phosphates d'actinides trivalents,  $\text{An}^{\text{III}}\text{PO}_4$  ( $\text{An} = \text{Pu}$  à  $\text{Es}$ ) peuvent donc être préparés par voie humide. En revanche, du thorium au neptunium (à l'exception notable du protactinium qui n'a pas été étudié), actinides stabilisés au degré d'oxydation (IV) en milieu phosphorique, la synthèse de brabantites par voie humide apparaît nettement plus délicate en utilisant les voies classiques présentées ci-dessus.

Podor *et al.* ont synthétisé des solutions solides  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$  avec  $\text{An} = \text{Th}$  ou  $\text{U (IV)}$  dans des conditions hydrothermales ( $780^\circ\text{C}$ , 200 MPa), s'approchant des conditions géologiques [53,55]. Pour les solutions solides monazite/brabantite à base de thorium, les hydroxydes  $\text{La(OH)}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{Th(OH)}_4$  sont calcinés à  $600^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis mélangés à de l'acide phosphorique concentré. L'ensemble est encapsulé puis traité à  $780^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous une pression de 200 MPa. Des monocristaux de taille comprise entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  sont alors obtenus. Pour la synthèse de solutions solides monazite/brabantite à base d'uranium (IV), le mélange initial est constitué de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{CaO}$ , de  $\text{La(OH)}_3$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Après traitement du mélange en conditions hydrothermales ( $780^\circ\text{C}$ , 200 MPa), en présence d'un tampon redox  $\text{Ni/NiO}$  pour contrôler la fugacité en dioxygène et éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle, le système obtenu s'est toujours révélé polyphasé. Il était constitué de monazite (dont la taille des monocristaux est comprise entre 0,2 et 20  $\mu\text{m}$ ) et de phosphate-triphosphate d'uranium (IV) :  $\text{U}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  [63] (précédemment mentionné dans la littérature comme  $\beta\text{-UP}_2\text{O}_7$ ), en tant que phase minoritaire. La même observation a été reportée par Muto *et al.* lors de tentatives de synthèse de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  [64].

D'autres synthèses ont été particulièrement appliquées à la croissance de monocristaux. La méthode généralement employée consiste à porter un mélange d'oxyde de terre rare et de diphosphate de plomb ( $\text{PbP}_2\text{O}_7$ ) à haute température ( $1300^\circ\text{C}$ ), ce dernier jouant le rôle de fondant [65]. La cristallisation du composé recherché intervient lors de la descente en température ( $975^\circ\text{C} \leq \theta \leq 1300^\circ\text{C}$ ). La monazite obtenue est ensuite séparée du phosphate de plomb par dissolution préférentielle de ce dernier dans l'acide nitrique à chaud. Cette technique, employée par Kelly *et al.* pour étudier le degré d'oxydation des actinides au sein de la monazite [66], a conduit à la préparation de solides dopés avec de l'uranium (1,7 % en masse), du neptunium (3,0 % en masse), du plutonium (6,0 % en masse), de l'américium (0,2 % en masse) ou du curium (0,1 % en masse). Les degrés d'oxydation associés à ces actinides, déterminés par spectroscopie d'absorption UV-visible ont montré que seuls le curium et l'américium étaient présents à l'état trivalent. Compte tenu des taux de dopage considérés, la présence d'actinides tétravalents (U, Np) sans ajout de cation divalent semble peu probable à travers des mécanismes lacunaires ; ces derniers permettant d'atteindre des pourcentages massiques de dopage de l'ordre de 1% [51]. Des auteurs ont cependant reporté des composés contredisant cette valeur limite : un solide de formule  $\text{Ce}_{0,9}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$  aurait été préparé et les paramètres de maille ont pu être déterminés [67]. La synthèse de monazites dopées en actinides ( $^{238}\text{U}$  : 10 % en masse,  $^{241}\text{Am}$  : 0,5 % en masse) est également reportée par Boatner *et al.* [68]. Néanmoins, tous ces solides ont été préparés en milieu sel fondu ( $\text{PbP}_2\text{O}_7$ ) et il est alors probable qu'une solution solide de formule générale  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Pb}_x\text{An}_x\text{PO}_4$  ait été préparée et puisse, à elle seule, expliquer la présence des actinides au degré d'oxydation (IV) [69]. Le plutonium constitue un cas particulier puisqu'il peut être stabilisé à

la fois sous forme tri- et tétravalente même si cette dernière paraît nettement moins favorisée [57,70,71]. Le taux d'incorporation du plutonium dans la monazite dépend alors du (ou des) degré(s) d'oxydation stabilisé(s).

Des procédés de synthèse de monazites  $An^{III}PO_4$  mettant en jeu des réactions en phase solide à haute température sont aussi reportés dans la littérature. Les phosphates d'américium ou de curium ont ainsi été préparés après calcination, à 1000°C, d'un mélange d'oxydes  $AmO_2$  ou  $CmO_2$  et de  $(NH_4)_2HPO_4$  [59]. La phase monazite  $PuPO_4$  a été préparée par calcination d'un mélange de  $PuF_3$  et de  $BPO_4$  à 1000°C [71]. Enfin une autre voie de synthèse de ce solide consiste à préparer, dans un premier temps, le diphosphate de plutonium (IV),  $\alpha$ - $PuP_2O_7$ , par réaction entre  $BPO_4$  et  $PuO_2$ . La monazite est alors obtenue par décomposition de  $\alpha$ - $PuP_2O_7$  à haute température sous atmosphère inerte (azote), laquelle s'accompagne de la réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) [72]. Cette réaction a aussi été reportée pour le cérium (IV), simulant du plutonium [32].

Comme cela a été présenté précédemment, l'insertion de grandes quantités d'actinides tétravalents dans la structure de la monazite implique l'ajout simultané d'éléments divalents pour former un composé de type brabantite. McCarthy *et al.* sont ainsi parvenus à préparer des solutions solides monazite/brabantite de formule  $Ln_{0,56}Ca_{0,22}Th_{0,20}U_{0,02}PO_4$  (où Ln représente en réalité un mélange de plusieurs ions lanthanide) [73]. Le mélange des différents réactifs (solutions de nitrate d'ions lanthanide, de calcium, de thorium et d'uranyle et de dihydrogénophosphate d'ammonium) conduit à l'obtention d'un gel. La phase désirée est alors préparée après calcination à 600°C, broyage, pastillage, puis calcination entre 1050 et 1200°C pendant 4 à 48 heures.

Les composés de formule  $Ca_{0,5}An_{0,5}PO_4$  ( $An^{IV} = Th, U, Np$ ) ont été préparés en tant que phases pures par voie sèche. Le composé  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  a été obtenu par calcination, sous atmosphère inerte, d'un mélange de  $UO_2$ , de  $CaCO_3$  et de  $(NH_4)_2HPO_4$  [74].

Un procédé identique a conduit à l'obtention de la brabantite contenant du neptunium  $Ca_{0,5}Np_{0,5}PO_4$  ainsi qu'à celle d'un solide contenant simultanément du neptunium (IV) et du plutonium (IV):  $Ca_{0,5}Np_{0,35}Pu_{0,15}PO_4$  [75]. En revanche, la préparation de  $Ca_{0,5}Pu_{0,5}PO_4$  n'a jamais été reportée à ce jour, probablement en raison de la réduction du plutonium au degré d'oxydation (III), conduisant alors à la formation de la monazite  $PuPO_4$  [75]. Il est intéressant de vérifier *a posteriori* si  $Ca_{0,5}Pu_{0,5}PO_4$  respecte les relations (7) et (8). En considérant les deux relations et les valeurs des rayons ioniques du calcium et du plutonium tétravalent (avec  $r_{Ca^{2+}}^{IX} = 1,18 \text{ \AA}$  et  $r_{Pu^{4+}}^{IX} = 1,00 \text{ \AA}$  [26]), une valeur de  $r$  égale à 1,18 est obtenue, ce qui apparaît compatible avec la valeur limite reportée par Podor *et al.* Cependant, le rayon ionique moyen  $r_{moyen}$  atteint 1,09 Å, valeur inférieure à celle requise. L'une des explications possibles à la "non" obtention de la phase  $Ca_{0,5}Pu_{0,5}PO_4$  résulte donc très probablement de cette

constatation. Il faut alors signaler que les deux relations sont vérifiées pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Np}_{0,35}\text{Pu}_{0,15}\text{PO}_4$ .

**Tableau 7. Principaux composés à base d'actinides de structures monazite et brabantite répertoriés dans la littérature.**

<b>Monazites-An(III)</b>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>C</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	Références
UPO <sub>4</sub>	NR	NR	NR	NR	NR	56
PuPO <sub>4</sub>	6,73 (2)	7,00 (2)	6,42 (2)	103,8 (4)	293,72	57,71
AmPO <sub>4</sub>	6,73 (2)	6,93 (2)	6,41 (2)	103,50	290,28	59,60
CmPO <sub>4</sub>	6,72	6,93	6,37	(104,1)	287,71	61
<b>Brabantites-An(IV)</b>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>C</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	Références
Ca <sub>0,5</sub> Th <sub>0,5</sub> PO <sub>4</sub>	6,705 (7)	6,918 (6)	6,415 (8)	103,65 (10)	289,15 (8)	53
Ca <sub>0,5</sub> U <sub>0,5</sub> PO <sub>4</sub>	6,654 (6)	6,840 (8)	6,359 (6)	103,98 (11)	280,8 (5)	55
Ca <sub>0,5</sub> Np <sub>0,5</sub> PO <sub>4</sub>	6,666 (3)	6,854 (3)	6,370 (3)	104,11 (4)	282,2 (4)	75
Ca <sub>0,5</sub> Np <sub>0,35</sub> Pu <sub>0,15</sub> PO <sub>4</sub>	6,649 (3)	6,840 (3)	6,351 (3)	104,14 (3)	280,1 (3)	75

NR : Non Renseigné

L'élaboration d'échantillons monolithiques de monazite a été réalisée pour certaines des synthèses présentées précédemment en pastillant le mélange des réactifs ou du précurseur puis en calcinant la pastille à haute température (1100-1200°C) [73]. Récemment, le frittage de la monazite LaPO<sub>4</sub> a été étudié de manière approfondie [76,77]. Les résultats montrent que les températures optimales pour entreprendre le frittage de LaPO<sub>4</sub> sont voisines de 1400-1500°C. Des pastilles atteignant une densité relative de 95% de la valeur calculée ont été préparées après traitement thermique à 1450°C pendant 1 heure. Les échantillons présentent une faible porosité ouverte et les 5 % de porosité fermée résiduelle ne peuvent être éliminés y compris lors d'une étape de frittage de 5h30 à 1500°C. Pour un taux de densification de LaPO<sub>4</sub> de 95%, cette étude a montré qu'il était possible de faire varier la taille des grains de 0,4 µm à 1,2 µm en modifiant les conditions de frittage (température, durée du traitement thermique). Néanmoins, des valeurs plus élevées de densité peuvent être atteintes à partir de procédés basés sur un frittage uniaxial à chaud [68].

Peu de résultats reportés dans la littérature traitent de la résistance des monazites à l'altération par des solutions aqueuses. Boatner *et al.* ont étudié la dissolution de cristaux de LaPO<sub>4</sub> : <sup>241</sup>Am (contenant 0,5 % en masse de Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans l'eau distillée à 200°C et 250 psi (environ 1,7 MPa) [68]. Les vitesses de dissolution mesurées apparaissent alors près de 300



fois inférieures à celles relevées pour les verres borosilicatés. Plus récemment, Oelkers *et al.* ont effectué une étude de la dissolution de monazites naturelles en fonction de la température (50 à 230°C) et du pH (1,5 à 10). Les taux de dissolution normalisés se sont révélés être systématiquement compris entre  $4.10^{-18}$  et  $2.10^{-16}$  mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (soit entre  $8.10^{-7}$  et  $6.10^{-4}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) à 70°C [78]. Par ailleurs, Poitrasson *et al.* ont également déterminé le produit de solubilité de la monazite NdPO<sub>4</sub> sur une plage de température comprise entre 21 et 300°C [79], conduisant à une valeur de  $K_s^0(\text{NdPO}_4)$  égale à  $10^{-27,7}$  à 90°C. Cette faible valeur confirme les bonnes propriétés de rétention des phases néoformées lors de la dissolution des monazites.

Enfin, la monazite présente une forte résistance à l'irradiation puisque les monazites naturelles, même fortement chargées en thorium et/ou en uranium, sont le plus souvent observées avec un haut degré de cristallinité [80]. Par ailleurs, les monazites à l'état métamictite recristallisent à faible température (230°C) [81]. Le seuil d'amorphisation sous irradiation  $\alpha$  est voisin de  $7.10^{18}$   $\alpha.g^{-1}$  tandis que la fluence d'amorphisation par bombardement d'ions lourds s'établit à  $4.10^{14}$  ions lourds.cm<sup>-2</sup> (Ar, 3 MeV) [81]. Récemment, Burakov *et al.* ont incorporé l'isotope <sup>238</sup>Pu dans la monazite à hauteur de 8,1 % en masse dans (La,Pu)PO<sub>4</sub> et 7,2 % en masse dans <sup>239</sup>PuPO<sub>4</sub> [82]. La monazite (La,Pu)PO<sub>4</sub> demeure cristallisée à température ambiante y compris pour une dose cumulée de  $1,19.10^{25}$  désintégrations  $\alpha/m^3$  (soit  $2,5.10^{18}$  désintégrations  $\alpha/g$ ). En revanche, la monazite PuPO<sub>4</sub> s'est complètement amorphisée pour une dose assez faible de  $8,6.10^{17}$  désintégrations  $\alpha/g$ , ce qui semble indiquer que l'absence d'ion lanthanide au sein du solide diminue la résistance de la monazite à l'auto-irradiation.

### I.2.3. Les britholites

Les britholites, de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , étudiées pour le confinement des actinides tri- et tétravalents, et dénommées par la suite britholite-Nd, font partie de la famille des apatites. Les apatites peuvent être regroupées selon la formule générale  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  et cristallisent dans un système hexagonal (groupe de symétrie  $P6_3/m$ ). Dans cette écriture, Me représente généralement un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ...) pouvant être substitué par des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ...), trivalents ( $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{An}^{3+}$  ...) ou tétravalents ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ). Le groupement  $\text{XO}_4$  représente un tétraèdre anionique souvent trivalent lorsque  $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{As}$  ou  $\text{V}$ , mais parfois tétravalent ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), voire divalent ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les apatites contenant un ou plusieurs groupements silicate sont appelées britholites. Enfin, Y est un site occupé par un anion souvent monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ou parfois divalent ( $\text{O}^{2-}$ ). Des lacunes peuvent également être localisées sur ce site Y. Ces différentes substitutions sont généralement couplées afin de satisfaire à l'électroneutralité dans la structure apatitique. Elles entraînent des variations des paramètres de maille liées aux différences de rayons ioniques des atomes ou groupements d'atomes introduits.

La fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , qui présente la plus forte occurrence naturelle, est très utile pour décrire simplement la structure apatitique. Elle cristallise dans un système hexagonal (groupe d'espace  $P6_3/m$ ), dont les paramètres de maille sont  $a = 9,372 \text{ \AA}$  et  $c = 6,885 \text{ \AA}$  [83]. Les paramètres de maille reportés dans la littérature sont assez variables [84-86] mais les plus précis conduisent à  $a = 9,3684 \text{ \AA}$  et  $c = 6,8841 \text{ \AA}$  donnant un volume  $V = 523,25 \text{ \AA}^3$  ce qui correspond à une densité calculée de 3,201, en bon accord avec la densité mesurée (3,15) [87].

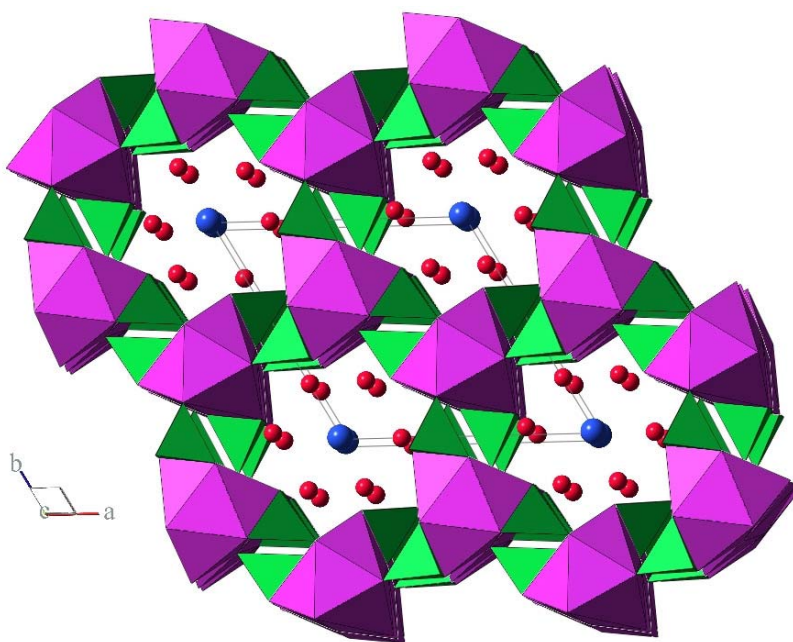


Figure 5. Vue en perspective de la fluoroapatite selon l'axe c. D'après [88].

L'arrangement quasi compact des groupements anioniques  $\text{PO}_4^{3-}$  forme le squelette de cette structure et fait apparaître deux types de tunnels. Le premier, de diamètre voisin de 2,5 Å, contient 4 cations  $\text{Ca}^{2+}$  par maille, chacun entouré de 9 atomes d'oxygène. Cet arrangement définit un site appelé MeI placé sur les axes ternaires du cristal (symétrie de ce site :  $C_3$ ). Le second tunnel, de diamètre compris entre 3,0 et 4,5 Å, contient en sa périphérie les autres cations  $\text{Ca}^{2+}$  localisés sur le site cationique appelé MeII, de coordinence VII (symétrie de ce site :  $C_5$ ). Chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  (MeII) est entouré de 6 atomes d'oxygène qui définissent un tunnel dans lequel est localisé l'anion Y. Les anions Y sont disposés sur l'axe de ces tunnels et leur localisation dépend de leur nature chimique.

Boyer *et al.* ont caractérisé la britholite-Nd par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace  $P6_3/m$ ). Les paramètres de maille sont  $a = 9,3938 (8) \text{ \AA}$  et  $c = 6,9013 (5) \text{ \AA}$  ce qui correspond à un volume  $V = 527,40 (7) \text{ \AA}^3$  et à une densité calculée de 3,47 [88]. Boyer *et al.* ont montré que par rapport à la fluoroapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , la substitution d'un atome de calcium par un atome de néodyme et celle d'un groupement phosphate par un groupement silicate n'induisent pas (ou très peu) de distorsion au sein de la structure. Les variations des paramètres de maille sont essentiellement liées à la distorsion des polyèdres de coordination autour des sites cationiques. De plus, les longueurs MeI-O et MeII-O sont similaires à celles observées dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [83]. Les études spectroscopiques menées par Boyer *et al.*, réalisées sur des britholites-La dopées avec de l'euporium, ont montré que les ions terre rare occupent préférentiellement le site MeII [89]. Ces résultats ont été vérifiés par modélisation atomistique [90]. Des simulations relatives à l'incorporation de Pu(III) au sein de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  conduisent également à des résultats similaires. Le plutonium est préférentiellement présent au niveau du site MeII. En effet, selon ces calculs, 75% des atomes de plutonium et de néodyme sont localisés au sein des sites MeII contre seulement 25% au sein des sites MeI [91].

L'étude des apatites naturelles a montré que certains solides ont incorporé des quantités significatives d'actinides, sans pour autant être métamictes. Les apatites présentes sur le site d'Oklo (réacteur nucléaire naturel) ont incorporé de nombreux éléments tels que l'uranium, le plutonium et des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf) soit directement dans leur structure, soit sous forme d'inclusions [92]. Selon Sère *et al.*, les quantités de thorium et d'uranium effectivement incorporées dans le réseau cristallin et non sous forme d'inclusions sont relativement faibles : inférieures à 100 ppm pour le thorium et entre 10 et 1000 ppm pour l'uranium. En conséquence, le nombre cumulé d'évènements alpha dans ces minéraux est, au maximum, égal à  $8.10^{18} \alpha/\text{g}$  ce qui ne représente guère plus que la dose nécessaire à l'amorphisation du matériau (celle-ci s'établissant à  $5.10^{18} \alpha/\text{g}$  [93]). La majorité de l'uranium présent dans les apatites d'Oklo l'est sous forme d'inclusions de grains d'uraninite

dont la taille peut atteindre 100  $\mu\text{m}$ . Ces grains présentent la particularité d'incorporer des quantités d'ions terre rare plus importantes que dans les apatites (de 100 ppm à 3500 ppm) mais également du plomb et du calcium [92].

Les minéraux de structure apatitique observés dans le môle In Ouzzal dans le Hoggar (Algérie) présentent une composition chimique très variable :  $\text{Ca}_{10-x}(\text{Ln,Th,U})_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{F,Cl})_2$  ( $0,5 \leq x \leq 5,5$ ), ce qui correspond à un pourcentage massique maximal d'ions terre rare et d'actinides de 50 %. Les teneurs en uranium sont comprises entre 150 et 350 ppm, alors que celles en thorium atteignent 6000 à 14000 ppm [94,95]. En conséquence, les doses d'irradiation reçues par ces minéraux sont comprises entre  $1,1 \cdot 10^{19}$  et  $3 \cdot 10^{19}$  désintégrations  $\alpha/\text{g}$ . Certaines apatites ont donc reçu une dose 2 à 3 fois supérieure à la dose nécessaire pour leur amorphisation sans pour autant être métamictes. Il faut alors noter que seuls les minéraux apatitiques à forte teneur en groupements silicate sont métamictes.

Les études de recuits des traces de fissions de  $^{235}\text{U}$  dans des apatites naturelles ont révélé que la fluoroapatite recuit plus facilement les traces de fission que la chloroapatite [96]. De plus, les composés présentant un taux de substitution peu important sur les sites cationiques présentent également de bonnes propriétés de recuit des traces de fissions [96].

C'est ainsi que la britholite-Nd de composition  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  a été retenue pour le conditionnement des actinides suite aux études réalisées sur des échantillons naturels. En effet, la présence d'une faible substitution du calcium, un rapport molaire  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  voisin de 1/5, et un composé totalement fluoré constituent un bon compromis entre la résistance aux dégâts d'irradiation et celle à la lixiviation [95,97,98].

L'incorporation d'actinides tri- et tétravalents intervient par le biais de plusieurs types de substitutions couplées. Ainsi, l'incorporation d'ions lanthanide trivalents peut être réalisée selon deux substitutions couplées :  $(\text{Ca}^{2+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Nd}^{3+}, \text{O}^{2-})$  et  $(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Nd}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-})$ . Comme la présence du fluor dans la structure apatitique semble jouer un rôle très important vis à vis de la résistance du matériau à l'irradiation, la substitution  $(\text{Ca}^{2+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Nd}^{3+}, \text{O}^{2-})$  n'a pas été envisagée. La substitution couplée privilégiée est  $(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Nd}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-})$  et conduit à la britholite-Nd  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ . Pour incorporer les actinides tétravalents, la substitution étudiée privilégie également l'incorporation de groupements silicate pour assurer la compensation de charge, à savoir  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{An}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$  conduisant ainsi à des composés du type :  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ .

L'incorporation des actinides tétravalents dans la structure apatite/britholite a été peu étudiée, n'offrant ainsi que peu de données dans la littérature. En effet, bien que beaucoup d'apatites naturelles contenant du thorium aient été analysées pour la thermochronologie (Th-U)/He, il n'existe que très peu de publications traitant de la synthèse d'échantillons

d'apatite incorporant du thorium. Seul Engel a reporté la préparation de l'apatite totalement silicatée  $\text{Ca}_6\text{Th}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  par calcination à  $1400^\circ\text{C}$  d'un mélange constitué de  $\text{ThO}_2$ , de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  [99].

L'incorporation de l'uranium dans la structure apatitique a été tentée à de multiples reprises au cours des dernières années. Vance *et al.* ont reporté l'incorporation de l'uranium dans des apatites phosphatées ou silicatées. Ainsi, dans le cadre de tentatives de synthèse de  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0,33}\text{U}_{0,33}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}$ , un système polyphasé formé de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , d'un composé de structure fluorite  $(\text{U,Ca,Gd})\text{O}_{2-x}$  et de très peu d'apatite semblant incorporer 0,5 atome d'uranium par unité formulaire a été obtenu après calcination à  $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$  sous argon [100]. Par la suite, Vance *et al.* ont cherché à préparer une apatite totalement silicatée en vue d'incorporer l'uranium (IV) : ils sont parvenus à synthétiser une britholite de composition  $\text{Ca}_2\text{Gd}_7\text{U}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  après calcination à  $1350^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte (Ar) ou réductrice ( $\text{H}_2\text{-}3,5\% / \text{N}_2$ ) [101].

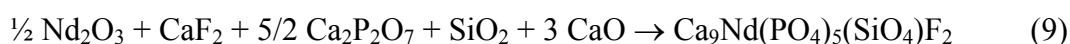
L'incorporation d'uranium (VI) sous la forme  $\text{U}^{6+}$ , à hauteur de 2,2 % en masse, dans la fluoroapatite  $\text{Ca}_9,9\text{U}_{0,1}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,8}$  est également reportée [102]. Cette synthèse a été réalisée par mélange de  $\text{UO}_2$ , de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et de  $\text{CaF}_2$  calcinés à  $1380^\circ\text{C}$  sous air afin de favoriser l'oxydation de l'uranium. Les analyses par XANES et EXAFS ont révélé que l'uranium était présent dans le solide sous la forme  $\text{U}^{6+}$  et non sous la forme d'ion moléculaire uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Elles ont aussi montré la substitution préférentielle du calcium par l'uranium au sein du site MeI, modifiant l'environnement de ce site (passage d'une coordinence IX à une coordinence VI).

Plus récemment, l'incorporation de l'uranium a été étudiée dans une britholite de formulation  $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2$  [103]. El Ouenzerfi *et al.* ont montré qu'il existait une limite d'incorporation de l'uranium dans la structure de l'apatite considérée. Celle-ci s'établit autour de 0,48 atome d'uranium par unité formulaire. Ces auteurs ont montré qu'au delà de cette valeur, l'excès d'uranium était présent sous la forme de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Toutefois, l'uranium incorporé dans la structure britholite est présent au degré d'oxydation (IV), les spectres Raman ne révélant pas la présence de l'ion moléculaire uranyle.

L'incorporation de plutonium tétravalent dans une apatite totalement silicatée a été réalisée par Vance *et al.*, conduisant à la préparation de  $\text{Ca}_{2,1}\text{Gd}_{7,3}\text{Pu}^{\text{IV}}_{0,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [101]. En conditions réductrices ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), cette incorporation du plutonium (III) est effective dans les composés de formule générale  $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8-x}\text{Pu}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  jusqu'à des valeurs de  $x$  égales à 8 (soit 80 % en masse de plutonium au sein du matériau).

Les diverses voies de synthèse reportées dans le cadre de l'incorporation des actinides dans la britholite font appel quasi-exclusivement à des procédés par voie sèche. La préparation d'échantillons céramiques a toujours été réalisée par réaction en phase solide : seuls le nombre et la nature des réactifs sont modifiés selon la nature du solide désiré. Les températures des traitements thermiques sont toutes comprises entre 1200 et 1400°C.

Le procédé retenu par Boyer *et al.* pour synthétiser des britholites-Nd (composé de référence pour l'étude des britholites incorporant des actinides) met en jeu un mélange constitué de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ , introduits dans les proportions stœchiométriques selon la réaction [98,104]. :



Les poudres sont broyées manuellement dans l'acétone pendant 30 minutes puis le mélange est séché avant d'être calciné à 1400°C pendant 6 heures sous air. Le cycle de broyage/calcination est éventuellement répété afin d'obtenir la phase britholite-Nd pure (contrôle effectué par analyse DRX). D'après cette étude, il apparaît qu'un traitement thermique sous air conduit à une légère sous-stœchiométrie en fluor, laquelle peut être évitée en procédant à un traitement sous argon [98]. Ce protocole de synthèse constitue la base des études décrites par la suite dans ce manuscrit, dans le cas des britholites.

L'étude du frittage de la britholite-Nd a été entreprise afin d'élaborer des pastilles denses et de tester leur résistance à l'altération. Audubert *et al.* ont étudié le frittage de la britholite-Nd synthétisée en considérant la réaction (9) [105]. La poudre de  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  obtenue après traitement thermique, suivant le protocole décrit précédemment, est broyée par attrition pendant 4 heures (étape conduisant à une augmentation de la surface spécifique de la poudre de 0,2 à 13  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Après un pastillage uniaxial à température ambiante sous une pression de 120 MPa, les pastilles sont frittées à 1475°C pendant 6 heures. Elles présentent une densité de 97% (les grains ayant une taille moyenne de 9  $\mu\text{m}$ ) avec très peu de porosité ouverte observée. Les 3% de porosité résiduelle correspondent essentiellement à de la porosité fermée.

Boyer a déterminé les conditions de frittage de la britholite-Nd en réalisant un frittage naturel réactif à partir de  $\text{NdF}_3$ , de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{CaO}$  à 1500°C sous air pendant 6 heures [98]. Depuis, Audubert *et al.* ont optimisé les conditions de frittage du matériau [105]. La poudre de britholite-Nd synthétisée à partir de  $\text{NdF}_3$  est broyée par attrition, afin d'augmenter sa surface spécifique. Pour des conditions de broyage identiques, conduisant à des valeurs de surface spécifique très proches, la britholite-Nd préparée à partir de  $\text{NdF}_3$  se densifie pour des températures inférieures de près de 300°C à celles de la britholite-Nd (synthétisée à partir de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), ce qui peut résulter de la présence de  $\text{CaF}_2$  résiduel lors des

synthèses à partir de  $\text{NdF}_3$ , composé qui joue le rôle de fondant et favorise ainsi le frittage de la britholite par présence d'une phase liquide au niveau des joints de grains. Dans ce cas, les conditions optimales de frittage correspondent à une température de  $1100^\circ\text{C}$  et un palier de 4 heures. L'effet bénéfique lié à la présence de  $\text{CaF}_2$  a été confirmé par ajout de ce réactif à une britholite-Nd synthétisée à partir de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , conduisant aux mêmes conditions optimales de frittage ( $\theta = 1100^\circ\text{C} - t = 4$  heures) [105].

La vitesse d'altération de la britholite-Nd, sous la forme de pastilles denses, a été étudiée dans l'eau pure, ou pour plusieurs valeurs de pH, et ce pour des températures comprises entre  $25$  et  $100^\circ\text{C}$ . Le relâchement des éléments les plus labiles, le calcium et le fluor, indique un mécanisme de dissolution incongruente dès les premières étapes du processus d'altération. La vitesse d'altération de la britholite, calculée d'après le relâchement du calcium, à  $90^\circ\text{C}$  et pour un pH initial de 5,7 est voisin de  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  dans des conditions de fort renouvellement (conditions "dynamiques") [3]. De plus, une variation linéaire du logarithme décimal de la vitesse initiale de dissolution est observée en fonction du pH du milieu d'étude. Les vitesses de dissolution normalisées s'établissent entre  $0,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $\text{pH} = 4$  et  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $\text{pH} = 7$ , ce qui demeure conforme aux valeurs obtenues sur des échantillons de fluoroapatite naturelle [106,107]. Il faut noter qu'à saturation du lixiviat (tests de lixiviation en système clos) le néodyme précipite à la surface des échantillons sous la forme de  $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, cette précipitation semble avoir peu d'influence sur la vitesse de relâchement en solution des autres ions [3].

La résistance à l'irradiation des apatites (et des britholites) a été l'un des facteurs ayant conduit à leur sélection dans le cadre d'un conditionnement spécifique des actinides. Les résultats relatifs à la résistance à l'irradiation des britholites naturelles ont déjà été brièvement évoqués. Des études ont été réalisées afin de simuler le "recuit alpha" dans la fluoroapatite et ont montré que pour une température de  $50^\circ\text{C}$ , le recuit thermique peut être totalement négligé devant le "recuit alpha", même lorsque l'activité en émetteurs  $\alpha$  est réduite d'un facteur 1000 dans le temps [108].

L'étude de l'irradiation des solides par des ions Pb (320 keV) et des ions He (160 keV), simulant respectivement les noyaux de reculs, et le recuit  $\alpha$ , a été entreprise sur la fluoroapatite et la britholite-Nd [109,110]. Cette étude met en évidence les résultats déjà observés sur les britholites naturelles : la présence de groupements phosphate est favorable au recuit des défauts par les particules  $\alpha$ , contrairement aux groupements silicate qui induisent un effet défavorable comme cela a été montré par Weber [111]. Soulet *et al.* ont aussi montré que la présence d'anions hydroxyde  $\text{OH}^-$  à la place des anions fluorure avait aussi un effet négatif sur le recuit des défauts.

Dans le cadre de l'élaboration des verres nucléaires dopés avec du curium, des cristaux de britholite  $\text{Ca}_3(\text{Gd,Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$  ont toujours été observés [111], ce qui a conduit à l'étude spécifique du composé  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Dans le cadre de l'étude de la résistance aux dégâts d'auto-irradiation, cette britholite a été dopée avec l'isotope  $^{244}\text{Cm}$  en substituant 2,3 % en mole des atomes de néodyme par des atomes de curium (introduit sous forme d'oxyde). La forte activité spécifique de  $^{244}\text{Cm}$  a conduit à une amorphisation complète de l'apatite, ce qui pouvait être attendu pour une apatite totalement silicatée.

*Afin de simuler l'incorporation de  $^{238}\text{PuO}_2$  et/ou de  $^{239}\text{PuO}_2$  sous une forme pulvérulente dans les trois matrices phosphatées (britholite, monazite/brabantite et  $\beta$ -PDT), il est indispensable que toutes les synthèses soient réalisées en phase solide.*

*L'étude bibliographique a montré que les trois céramiques britholite, monazite/brabantite et  $\beta$ -PDT ont déjà été préparées par des voies de synthèse mettant en jeu des procédés par voie sèche. Toutefois, dans le but de préparer des échantillons parfaitement homogènes et monophasés (afin de prévenir une dégradation ultérieure des propriétés physico-chimiques des matériaux céramiques préparés), il s'est avéré primordial de procéder à l'optimisation des procédés de fabrication (en terme de température et de durée de traitement thermique ou d'homogénéisation des réactifs par vibro-broyage).*

*L'analyse des différents éléments (ou radioéléments) disponibles a rapidement conduit, pour des raisons stériques ou de propriétés d'oxydo-réduction, au choix du thorium, de l'uranium et du cérium. C'est ainsi que la préparation puis la caractérisation d'échantillons monophasés pour ces trois matériaux a été développée, en portant un intérêt particulier à l'homogénéité des solides de manière à éviter une éventuelle dégradation des propriétés physico-chimiques, telles que l'aptitude au frittage, et la durabilité chimique.*



## Références bibliographiques

- [1] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*", Eds. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**.
- [2] C. Fillet, S. Camaro, *Rapport technique CEA/DCC/DRRV n°99.012*, **1999**.
- [3] C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *C. R. Physique*, 3, 827, **2002**.
- [4] P. Bayliss, F. Mazzi, R. Munno, T.J. White, *J. Mineral. Magazine*, 53, 565, **1989**.
- [5] H.J. Rossel, *J. Solid. State. Chem.*, 38, **1992**.
- [6] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 84-0163.
- [7] A.A. Coelho, R.W. Cheary, K.L. Smith, *J. Solid State Chem.*, 129, 346, **1997**.
- [8] E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blackford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, *J. Nucl. Mater.*, 175, 58, **1990**.
- [9] E.R. Vance, G.R. Lumpkin, M.L. Carter, D.J. Cassidy, C.J. Ball, R.A. Day, B.D. Begg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(7), 1853, **2002**.
- [10] F. Jorion, T. Advocat, X. Deschanel, G. Leturcq, P. Coste, T. Marcillat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [11] B.D. Begg, E.R. Vance, B.A. Hunter, J.V. Hanna, *J. Mater. Res.*, 13, 3181, **1998**.
- [12] X. Deschanel, V. Broudic, C. Jegou, S. Peugot, D. Roudil, F. Jorion, T. Advocat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [13] B.D. Begg, E.R. Vance, S.D. Conradson, *J. Alloys Compds*, 271, 221, **1998**.
- [14] G. Leturcq, P.J. McGlenn, K.P. Hart, T. Advocat, C. Barbe, G.R. Lumpkin, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*", Eds. K.P. Hart & G.R. Lumpkin, 663, **2001**.
- [15] A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 2, 287-305, **1981**.
- [16] N. Dacheux, dans : "*Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95-04, **1995**.
- [17] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *J. Solid State Chem.*, 121, 467, **1996**.
- [18] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [19] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00-09, **2000**.
- [20] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.
- [21] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides.*", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud-11, IPNO T-02-03, **2002**.
- [22] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [23] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. Alloys Compds*, 271, 236, **1998**.
- [24] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.

- [25] J. Rousselle, dans : "*Etude de la formation du PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-03, **2004**.
- [26] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [27] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak, C. Berthier, *New J. Chem.*, 20, 301, **1996**.
- [28] J.M. Cleveland, dans : "*The chemistry of plutonium*", Ed. Gordon & Breach Science Publishers, New-York, **1970**.
- [29] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid State Chem.*, 159, 139, **2001**.
- [30] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bul.*, soumis.
- [31] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [32] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, 177, 4743, **2004**.
- [33] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, 16, 3357, **2004**.
- [34] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [35] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, **2000**.
- [36] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [37] N. Clavier, dans : "*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*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [38] C. Tamain, A. Özgümüş, N. Dacheux, F. Garrido, L. Thomé, C. Corbel, M. Genet, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [39] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : "*Radioactive Wasteforms for the Future*", Eds. W. Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 495, **1988**.
- [40] L.A. Boatner, *Review in mineralogy and chemistry*, 48, 87, **2002**.
- [41] J.M. Montel., J. Kornprobst, D. Vielzeuf, *Journal of Metamorphic Geology*, 3, 335, **2000**.
- [42] H.J. Förster, *American Mineralogist*, 83, 259, **1998**.
- [43] H.J. Förster, D.E. Harlov, *Mineralogical Magazine*, 63, 587, **1999**.
- [44] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [45] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assolant, F. Audubert, *J. Solid State Chem.*, 177, 1302, **2004**.
- [46] R.C.L. Mooney, *J. Chem. Phys.*, 16, 1003, **1948**.
- [47] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, 95, 231, **1984**.
- [48] G.W. Beall, L.A. Boatner, D.F. Mullica, W.O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 101, **1981**.
- [49] G.J. Pepin, E.R. Vance, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2807, **1981**.
- [50] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, **1995**.

- [51] R. Podor, dans : "*Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères*", Thèse de l'Université de Nancy I, N° 450, **1994**.
- [52] D. Rose, *N. Jb. Miner. Mh.*, H 6, 247, **1980**.
- [53] R. Podor, M. Cuney, *Am. Miner.*, 82, 765, **1997**.
- [54] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [55] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen-Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [56] J. Drozdzyński, *Inorg. Chim. Acta*, 32, L83, **1979**.
- [57] C.W. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6347, **1957**.
- [58] A.S. Aloy, E.N. Kovarskaya, T.I. Koltsova, S.E. Samoylov, dans : "*Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*", ASME, **2001**.
- [59] C. Keller, K.H. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1253, **1965**.
- [60] D. Rai, A.R. Felmy, R.W. Fulton, *Radiochim. Acta*, 56, 7, **1992**.
- [61] F. Weigel, H. Haüy, *Radiochim. Acta*, 4, 327, **1965**.
- [62] D.E. Hobart, G.M. Begun, R.G. Haire, H.E. Hellwege, *J. Raman Spectro.*, 14, 59, **1983**.
- [63] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, 172, 66, **2003**.
- [64] T. Muto, R. Merowitz, A.M. Pommer, T. Murano, *J. Am. Mineral.*, 44, 633, **1959**.
- [65] R.S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 257, **1964**.
- [66] K.L. Kelly, G.W. Beall, J.P. Young, L.A. Boatner, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management*", Eds J.G. Moore, New York, Vol. 3, 189, **1981**.
- [67] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, G.A. Wilson, *Lanthanide and Actinide Res.*, 3, 51, **1989**.
- [68] L.A. Boatner, G.W. Beall, M.M. Abraham, C.B. Finch, P.G. Hurray, M. Rappaz, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management*", Eds C.J.M. Northrup Jr., New York, Vol. 2, 289, **1980**.
- [69] J.M. Montel, J.L. Devidal, *EUG XI, Symposium PCM6*, Cambridge Publication, 680, **2001**.
- [70] G.T. Seaborg, dans : "*Plutonium Chemistry*", Eds. W.T. Carnall & G.R. Choppin, ACS, Washington, **1983**.
- [71] C.E. Bamberger, R.G. Haire, H.E. Hellwege, G.M. Begun, *J. Less Common Metals*, 97, 349, **1984**.
- [72] C.E. Bamberger, G.M. Begun, J. Brynstad, J.F. Land, *Radiochim. Acta*, 31, 57, **1982**.
- [73] G.J. McCarthy, W.B. White, D.E. Pfoertsch, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1239, **1978**.
- [74] G.J. Pepin, E.R. Vance, G.J. McCarthy, *Mat. Res. Bull.*, 16, 627, **1981**.
- [75] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, *J. Mat. Sc. Let.*, 7, 1315, **1988**.
- [76] S. Lucas, dans : "*Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques*", Thèse de l'Université de Limoges, n°12, **2003**.
- [77] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assolant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, sous presse.
- [78] E.H. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**.
- [79] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.M. Montel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2207, **2004**.
- [80] R.C. Ewing, R.F. Haaker, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 51, **1980**.
- [81] F.G. Karioris, K.A. Gowda, L. Cartz, *Radiat. Eff. Lett.*, 58, 1, **1981**.
- [82] B.E. Burakov, M.A. Yagovkina, V.M. Garbuzov, A.A. Kitsay, V.A. Zirlin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne, L. Browning, Vol. 824, CC 4.1.1, **2004**.

- [83] K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R. Young, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1331, **1972**.
- [84] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 71-0880.
- [85] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 73-1727.
- [86] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 76-0558.
- [87] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 15-0876.
- [88] L. Boyer, J-M. Savariault, J. Carpéna, J.L. Lacout, *Acta Cryst.*, C54, 1057, **1998**.
- [89] L. Boyer, B. Piriou, J. Carpéna, J.L. Lacout, *J. Alloys Compds*, 311, 143, **2000**.
- [90] V. Louis-Achille, dans : "*Etude par modélisation atomistique de l'incorporation de lanthanides dans le réseau cristallin d'une apatite phosphocalcique*", Thèse de l'Université Paris VI, **1999**.
- [91] C. Meis, *J. Nucl. Mater.*, 289, 167, **2001**.
- [92] V. Sère, dans : "*Géochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs*", Thèse de l'Université Paris VII, **1996**.
- [93] R.C. Ewing, L.M. Wang, W.J. Weber, *Materials Research Society Proceeding*, 373, 347, **1995**.
- [94] J. Carpéna, J.L. Lacout, *L'Actualité Chimique*, 2, 3, **1997**.
- [95] J. Carpéna, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100, 1237, **1988**.
- [96] J. Carpéna, dans : "*Advances in Fission-Track Geochronology*", Eds P. Van den haute et F. De Corte, Kluwer Academic Publishers, 81, **1998**.
- [97] J. Carpéna, L. Boyer, J.L. Lacout, Brevet Français 98 11334, **1998**.
- [98] L. Boyer, dans : "*Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire*", Thèse de l'INP de Toulouse, **1998**.
- [99] G. Engel, *Mat. Res. Bull.*, Vol 13, 43-48, **1978**.
- [100] E.R. Vance, M.L. Carter, B.D. Begg, R.A. Day, S.H.F. Leung, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds Smith, Shoosmith, Vol 608, 431, **2000**.
- [101] E. R. Vance, C. J. Ball, B. D. Begg, M. L. Carter, R. A. Day, G. J. Thorogood, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1223-1225, **2003**.
- [102] J. Rakovan, R.J. Reeder, E.J. Elzinga, D.J. Cherniak, C.D. Tait, D.E. Morris, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3114, **2002**.
- [103] R. El Ouenzerfi, M.T. Cohen Adad, C. Goutaudier, G. Panczer., *Solid State Ionics*, 176, 225, **2004**.
- [104] L. Boyer, J. Carpena, J.L. Lacout, *Solid State Ionics*, 95, 121, **1997**.
- [105] F. Audubert, D. Bernache-Assolant, dans : "*Advances in Science and Technology – Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Ceramics Congress-CIMTEC 2002*", Ed. P. Vincenzini, Part B, 31, 61 **2002**.
- [106] C. Chaïrat, E.H. Oelkers, S. Köhler, N. Harouiya, dans : "*Water-Rock Interaction*", Eds R.B. Wanty & R.R Seal, proceeding, **2004**.
- [107] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7, 1141, **2004**.
- [108] S. Ouchani, dans : "*Etudes par faisceaux d'ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite : implications pour le stockage des déchets nucléaires.*" Thèse de l'Université Paris-Sud-11, **1997**.

- [109] S. Soulet, dans : "*Etudes des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique.*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, **2000**.
- [110] S. Soulet, J. Carpéna, J. Chaumont, J.C. Krupa, M. O. Ruault, *J. Nucl. Mater.*, 299, 227, **2001**.
- [111] W. J. Weber, F. P. Roberts, *Nucl. Techn.*, 60, 178, **1983**.



## **CHAPITRE II :**

### **Incorporation des actinides tétravalents dans les britholites**

## II. Incorporation des actinides tétravalents dans les britholites

Cette étude concernant l'incorporation des actinides tétravalents dans la britholite s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés par Boyer *et al.* sur la britholite-Nd  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , où le néodyme est un simulant des actinides trivalents. Sur la base du protocole de synthèse défini par Boyer *et al.* [1], consistant en un broyage manuel dans l'acétone des réactifs ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) suivi d'une calcination à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures, l'étude de l'incorporation du thorium, de l'uranium (IV) et du cérium (IV) dans  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres susceptibles d'influencer l'incorporation de ces éléments au sein du matériau, tels que la nature du réactif initial employé, les conditions de broyage, la température de calcination et le type de substitution entreprise.

### II.1. Elaboration et caractérisation des britholites contenant du thorium

L'incorporation du thorium dans la structure de la britholite a été la première étape de l'étude visant à incorporer des actinides tétravalents dans ce matériau. Cette étude est d'autant plus intéressante que, mis à part la préparation de  $\text{Ca}_6\text{Th}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  reportée par Engel [2], il n'est pas fait état dans la littérature de britholites synthétiques incorporant du thorium. En effet, il est nécessaire de vérifier que le thorium qui ne présente qu'un seul degré d'oxydation stable (IV) et un rayon ionique en coordinence VII très proche de celui du calcium et du néodyme ( $r_{\text{Th}^{4+}}^{\text{VII}} = 1,00 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VII}} = 1,06 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{VII}} = 1,05 \text{ \AA}$ ) peut être incorporé dans la structure de la britholite.

Dans un premier temps, l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite a été suivie en fonction de la température de traitement thermique. Plusieurs conditions de synthèse, telles que le choix du réactif et des conditions de broyage et d'homogénéisation des poudres, ont été ensuite optimisées. Enfin, l'importance de la substitution couplée considérée pour incorporer le thorium a été étudiée, en privilégiant deux types de substitution : la première ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) conduisant à l'élaboration de composés de formulation générale  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et la seconde, à savoir ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) aboutissant à l'étude des solides de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Dans un souci de simplification des notations, les britholites contenant du néodyme seront notées par la suite britholite-Nd, et celles contenant du néodyme et du thorium seront notées britholite-(Nd,Th). Elles correspondent généralement à la formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  avec, dans la plupart des cas  $x = 0,5$  (le cas échéant, la valeur



de  $x$  sera précisée). Cette valeur de  $x = 0,5$  a été particulièrement étudiée car elle correspond à un pourcentage massique de thorium au sein du solide voisin de 10 %, valeur de référence fixée pour l'incorporation des actinides tétravalents et tout particulièrement celle du plutonium au sein de matériaux céramiques.

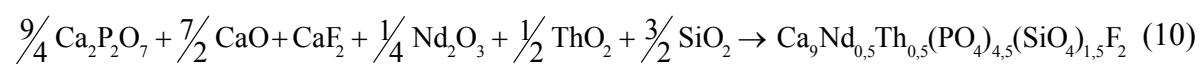
### **II.1.1. Etude de l'incorporation du thorium en fonction de la température de traitement thermique**

Cette étude a été réalisée sur un solide de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ . Pour cela, un mélange de poudres de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{ThO}_2$ , a été préparé en respectant les rapports stœchiométriques, vibro-broyé pendant 15 minutes à 30 Hz, puis fractionné en plusieurs aliquotes.

Deux études ont alors été effectuées : des analyses thermogravimétrique et thermique différentielles ont été entreprises sur une fraction du mélange tandis que d'autres ont été traitées pendant 6 heures pour plusieurs températures comprises entre 800 et 1390°C. Chaque produit ainsi préparé a ensuite été caractérisé par les techniques physico-chimiques classiques telles que la Diffraction des Rayons X par la poudre (DRX) ou des MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE).

#### *II.1.1.1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle*

Comme cela a été indiqué précédemment, les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, reportées sur la Figure 6 ont été réalisées sur le mélange des réactifs conduisant à une britholite-(Nd,Th) de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  selon la réaction :



Préalablement au broyage des réactifs, les solides  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ont été calcinés à 1000°C, respectivement afin de former l'oxyde de calcium,  $\text{CaO}$ , et d'éliminer les traces d'hydroxyde de néodyme présentes dans  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Le mélange des poudres a subi un cycle de 25°C à 1500°C avec une rampe de montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>.

La courbe ATG montre une perte de masse d'environ 2 % entre 350 et 450°C, associée à un pic endothermique sur la courbe d'ATD, ce qui correspond à la perte de molécules d'eau résultant de la décomposition de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en  $\text{CaO}$  (lequel utilisé en tant que réactif, présente un fort caractère hygroscopique). Une étude ATG-ATD réalisée sur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  montre que le pic endothermique enregistré entre 400 et 450°C est caractéristique de sa déshydratation [3].

A plus haute température, une faible perte de masse est observée entre 1070 et 1200°C. Elle est associée à un large pic endothermique qui débute à 1090°C et pourrait être attribué à la formation de la britholite. En effet, lors de l'étude de la formation de la britholite-Nd,

Audubert *et al.* ont reporté un comportement similaire [3], puisqu'ils ont montré que la formation de la britholite-Nd intervenait à partir de 1200°C et qu'elle était associée à un large pic endothermique débutant vers 1100°C.

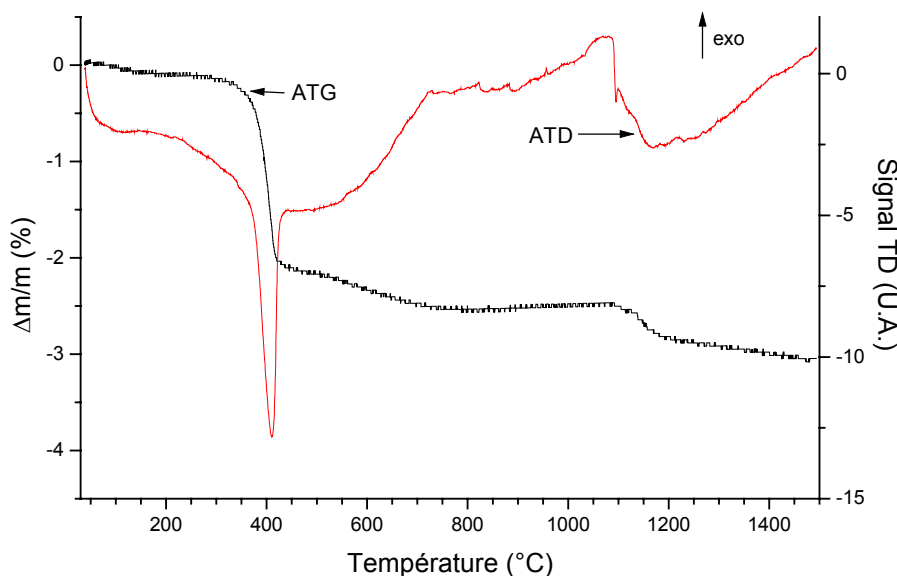


Figure 6. Résultats d'ATG-ATD du mélange des réactifs de la britholite-(Nd,Th).

#### II.1.1.2. Etude de l'incorporation du thorium pour plusieurs températures de traitement thermique

Corrélativement à cette première étude, le suivi des diagrammes de diffraction des rayons X (enregistrés en considérant la raie  $K\alpha$  du cuivre) a été mené pour plusieurs températures d'intérêt (Figure 7, l'ensemble des diagrammes est reporté en annexe A2.1.). L'analyse de ces diagrammes permet de mettre en évidence l'obtention d'un système polyphasé à 800°C. Les principales phases identifiées par DRX correspondent à une phase de structure apatitique et aux oxydes  $ThO_2$  et  $Nd_2O_3$ .

Entre 900 et 1000°C, l'oxyde de néodyme disparaît progressivement tandis que la raie principale du dioxyde de thorium demeure très intense jusqu'à 1000°C. Corrélativement, la silice, non incorporée dans la britholite sous forme de silicate dans le cadre de la compensation de charge, n'a pas été mise en évidence par DRX en raison de son caractère amorphe.

Au delà de 1100°C, les raies de diffraction de  $ThO_2$  sont peu intenses traduisant vraisemblablement l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite. Pour des températures supérieures ou égales à 1300°C, les diagrammes correspondent à ceux de la britholite, malgré la présence possible de  $ThO_2$  résiduel, laquelle peut être expliquée par une réaction incomplète des réactifs suite à une homogénéisation insuffisante.

A partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés, les paramètres de maille ont été affinés (Tableau 8) à l'aide du programme U-Fit [4] en considérant le groupe d'espace  $P6_3/m$  [5-8] puis leur variation en fonction de la température de traitement thermique a été suivie (Figure 8). Parallèlement à cette étude, les échantillons ont été analysés par MASE conduisant ainsi à la détermination de la composition de la phase apatite/britholite majoritaire (Figure 9).

L'étude des paramètres de maille confirme la formation d'un solide de structure apatitique entre 800 et 1000°C. D'après les résultats de MASE (Figures 9a et 9b), ce solide est enrichi en calcium, en phosphore et en fluor et appauvri en silicium, en néodyme et en thorium par rapport à la formule attendue :  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ . Sa formulation est alors très proche de celle de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , ce qui demeure en bon accord avec les valeurs des paramètres de maille déterminées pour ces températures (Figure 8). Entre 900 et 1000°C, une fraction du néodyme et du thorium est incorporée dans la phase de structure apatitique. Toutefois, celle-ci demeure très fluctuante dans le matériau ce qui se traduit par des incertitudes statistiques associées importantes lors des résultats d'analyses par MASE (Figure 9b). D'après ces résultats d'analyses et l'étude par DRX, le solide préparé à 1000°C présente une composition variable. Il en résulte des paramètres de maille moins précis, résultant d'un affinement plus délicat. Pour  $\theta \leq 1000^\circ\text{C}$ , si le néodyme et le thorium demeurent principalement sous forme d'oxyde, la silice commence à réagir en particulier avec le fluor et le calcium, pour former des composés  $\text{Ca}_2\text{SiO}_{4-x}\text{F}_{2x}$  proches de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , intermédiaire réactionnel déjà observé lors la synthèse de la britholite-Nd [3].

La température de 1100°C apparaît cruciale pour l'incorporation du thorium dans la britholite. D'une part les résultats d'ATD-ATG semblent montrer que la formation de la britholite intervient à partir de 1090°C (large pic endothermique sur la courbe ATD : Figure 6). De plus, l'intensité des raies de diffraction du dioxyde de thorium diminue de manière significative au-delà de cette température. Corrélativement, les paramètres affinés pour les composés traités à des températures supérieures ou égales à 1100°C sont très proches et tendent, à mesure que la température de traitement thermique croît, vers les paramètres de la britholite-(Nd,Th) :  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  ( $a = 9,412(2)$  Å,  $c = 6,9106(15)$  Å,  $V = 530,2(4)$  Å<sup>3</sup>). Cette observation a été confirmée par les résultats de MASE. En effet, au-delà de 1100°C, le silicium, le néodyme et le thorium participent à l'édification de la structure britholite, tandis que le composé devient plus homogène lorsque la température de traitement thermique augmente. Le solide préparé après 6 heures de traitement thermique à 1390°C est alors homogène, monophasé et de composition attendue.

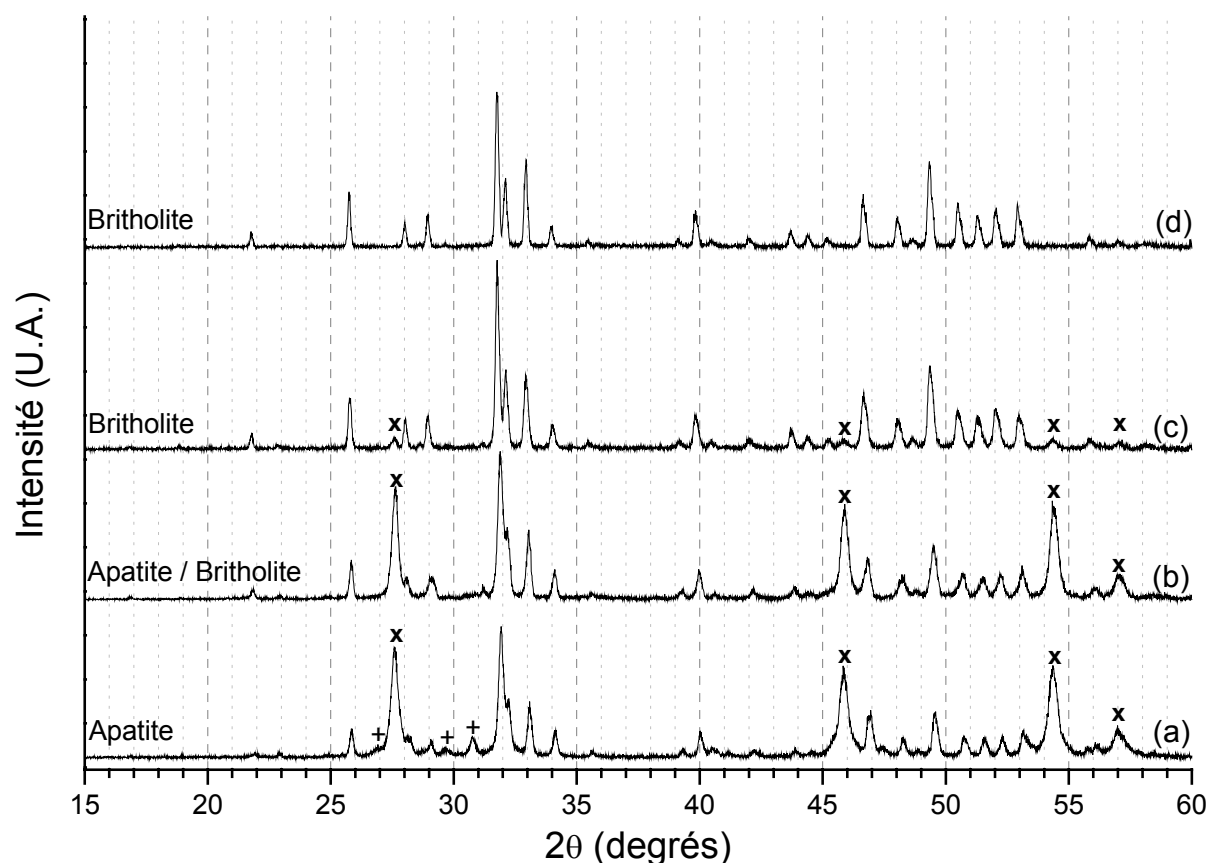


Figure 7. Diagrammes de diffraction des rayons X d'une britholite-(Nd,Th) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures) :  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$  (a),  $\theta = 1000^{\circ}\text{C}$  (b),  $\theta = 1100^{\circ}\text{C}$  (c) et  $\theta = 1390^{\circ}\text{C}$  (d). Raies caractéristiques de  $\text{ThO}_2$  (x), et de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (+).

Tableau 8. Paramètres de maille de la phase majoritaire apatite/britholite, en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures).

$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	$F_{20}$	Composé
800	9,367 (2)	6,8844 (15)	523,1 (4)	84 (0,0059 ; 40)	Apatite
900	9,371 (2)	6,8860 (15)	523,6 (4)	83 (0,006 ; 40)	Apatite
1000	9,382 (2)	6,8960 (15)	525,6 (4)	42 (0,012 ; 40)	Apatite / Britholite
1100	9,418 (2)	6,9080 (15)	530,6 (4)	86 (0,0065 ; 36)	Britholite
1200	9,411 (2)	6,9041 (15)	529,55 (4)	184 (0,0035 ; 31)	Britholite
1300	9,411 (2)	6,9095 (15)	529,9 (4)	170 (0,0038 ; 31)	Britholite
1390	9,408 (2)	6,9095 (15)	529,7 (4)	184 (0,0035 ; 31)	Britholite

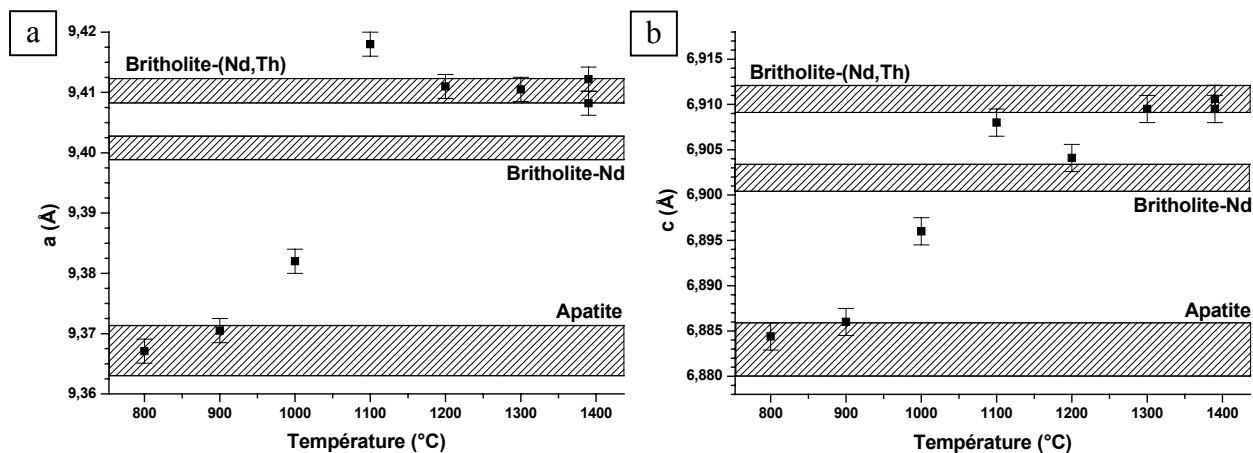


Figure 8. Variation des paramètres de maille  $a$  (a) et  $c$  (b) de la phase majoritaire apatite/britholite en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées indiquent les zones dans lesquelles évoluent les paramètres pour chaque phase d'après la littérature ou d'après les résultats obtenus au cours de ce travail : apatites [9,10], britholites-Nd [6], et britholite-(Nd,Th) (avec  $x = 0,5$ ) : chapitre II.1.3.1.

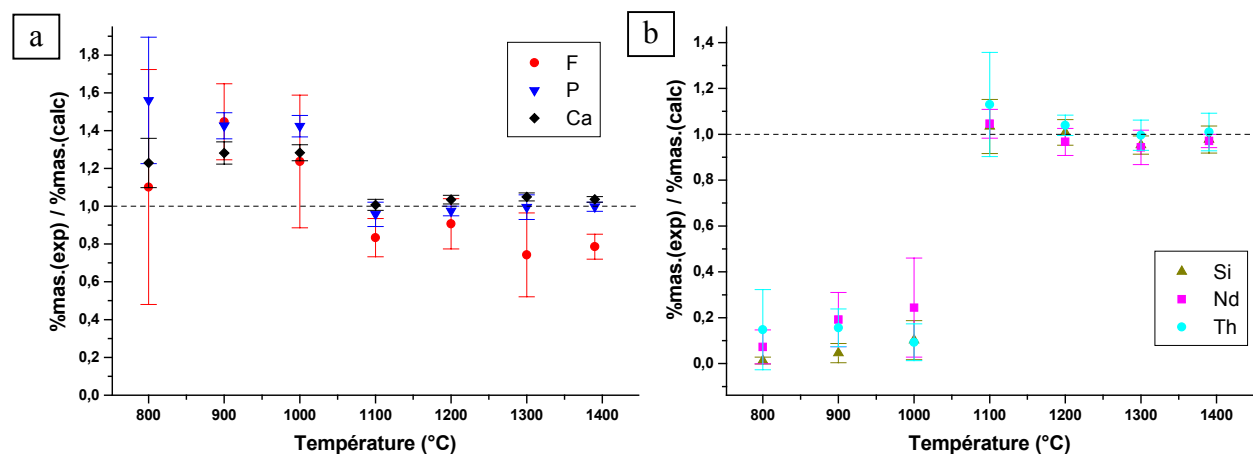


Figure 9. Variation des pourcentages massiques déterminés par MASE rapportés à ceux attendus, pour chaque élément constitutif de la britholite : Ca, P, F (a) et Si, Nd, Th (b) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures).

Un schéma réactionnel relatif à la formation de la britholite-Nd a été proposé par Audubert *et al.* [3]. Dans ce cas, la synthèse a été réalisée en utilisant un broyage manuel des réactifs (CaO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaF<sub>2</sub>) dans l'acétone. Le schéma réactionnel repose sur la formation d'intermédiaires réactionnels tels que le phosphate de calcium Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, la monazite NdPO<sub>4</sub>, et le silicate de calcium Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. La formation de fluoroapatite, à partir de CaF<sub>2</sub> et de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a aussi été mise en évidence. L'oxyde de néodyme est détecté sur les diagrammes DRX jusqu'à 1200°C, attestant de la formation de la britholite-Nd au-delà de cette température.

A partir des résultats obtenus, en ce qui concerne l'incorporation du thorium dans la britholite, il est possible de mettre en évidence la formation de la fluoroapatite dès 800°C, la disparition de l'oxyde de néodyme entre 900 et 1000°C et la formation de la britholite-(Nd,Th) dès 1100°C. En revanche, la complexité d'un tel système n'a pas permis l'analyse par MASE de tous les intermédiaires réactionnels mis en évidence par DRX.

En comparant les deux synthèses (britholite-Nd de la littérature et britholite-(Nd,Th) de cette étude) et en rappelant que les méthodes de synthèse ne sont pas identiques (broyage manuel dans l'acétone pour la britholite-Nd et vibro-broyage pour la britholite-(Nd,Th)), il semble que les réactions conduisant à la formation des britholites se produisent pour des températures inférieures de 100 à 200°C dans le cas de l'utilisation d'une étape de vibro-broyage laquelle conduit à une plus forte réactivité du mélange initial.

*D'après ces premières études, le thorium est incorporé de manière significative dans la structure de la britholite dès 1100°C. Toutefois, un traitement thermique de 6 heures à 1390°C est nécessaire à l'obtention d'un échantillon monophasé de britholite dont la composition correspond à celle attendue. Par ailleurs, l'étape de vibro-broyage permet de diminuer la température d'incorporation du néodyme et du thorium dans la structure, et conduit ainsi à une amélioration de l'homogénéité des solides.*

## **II.1.2. Etude de l'influence des conditions de synthèse sur l'incorporation du thorium**

Afin d'optimiser les conditions de synthèse des britholites-(Nd,Th) de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ , par rapport au protocole de synthèse décrit par Boyer [1] lors de la synthèse des britholites-Nd, deux paramètres principaux ont été étudiés dans le cadre de l'incorporation du thorium. Il s'agit d'abord de la nature du réactif thorifère et, dans un second temps, des conditions de broyage du mélange initial, lesquelles sont directement corrélées à la réactivité des poudres et à l'homogénéité initiale des mélanges.

### *II.1.2.1. Influence du réactif initial*

Plusieurs réactifs à base de thorium ont été étudiés :  $\text{ThO}_2$ ,  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , ou  $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  (noté  $\beta\text{-PDT}$ ) ; les autres réactifs étant ceux reportés précédemment. Tous les composés synthétisés dans cette partie ont été préparés à l'aide d'un broyage manuel des réactifs dans l'acétone, préalable au traitement thermique effectué pendant 6 heures à  $1390^\circ\text{C}$ . La préparation des divers réactifs thorifères est reportée en annexe A1.1.

#### II.1.2.1.1. Caractérisation des échantillons par DRX.

Quel que soit le réactif thorifère employé, tous les diagrammes DRX présentent les raies caractéristiques de la britholite après traitement thermique à  $1390^\circ\text{C}$  (Figure 10). L'absence plus particulière des raies caractéristiques des réactifs employés ( $\text{ThO}_2$ ,  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , ou  $\beta\text{-PDT}$ ) atteste d'un bon avancement de la réaction chimique souhaitée. Des expériences complémentaires au cours desquelles le thorium n'avait pas été incorporé dans la britholite, ont montré que ce dernier était principalement présent sous forme de dioxyde de thorium dans le mélange (raies principales observées à  $2\theta = 27,5^\circ$  (111) ;  $31,9^\circ$  (200) ;  $45,8^\circ$  (220) ;  $54,3^\circ$  (311) et  $56,9^\circ$  (222) [11]). Cette phase n'étant pas détectée ici, il semble donc que le thorium soit quantitativement présent dans la structure de la britholite.

L'analyse des diagrammes DRX a permis d'accéder aux valeurs des paramètres de maille affinés pour les différents échantillons préparés (Tableau 9). Ces valeurs paraissent en assez bon accord avec la valeur obtenue pour une britholite-(Nd,Th) après avoir optimisé les conditions de préparation (*cf.* paragraphe II.1.3.1), excepté pour l'échantillon pour lequel le thorium a été introduit sous forme de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ . Cet aspect peut être éclairci à partir des résultats de MASE présentés par la suite.

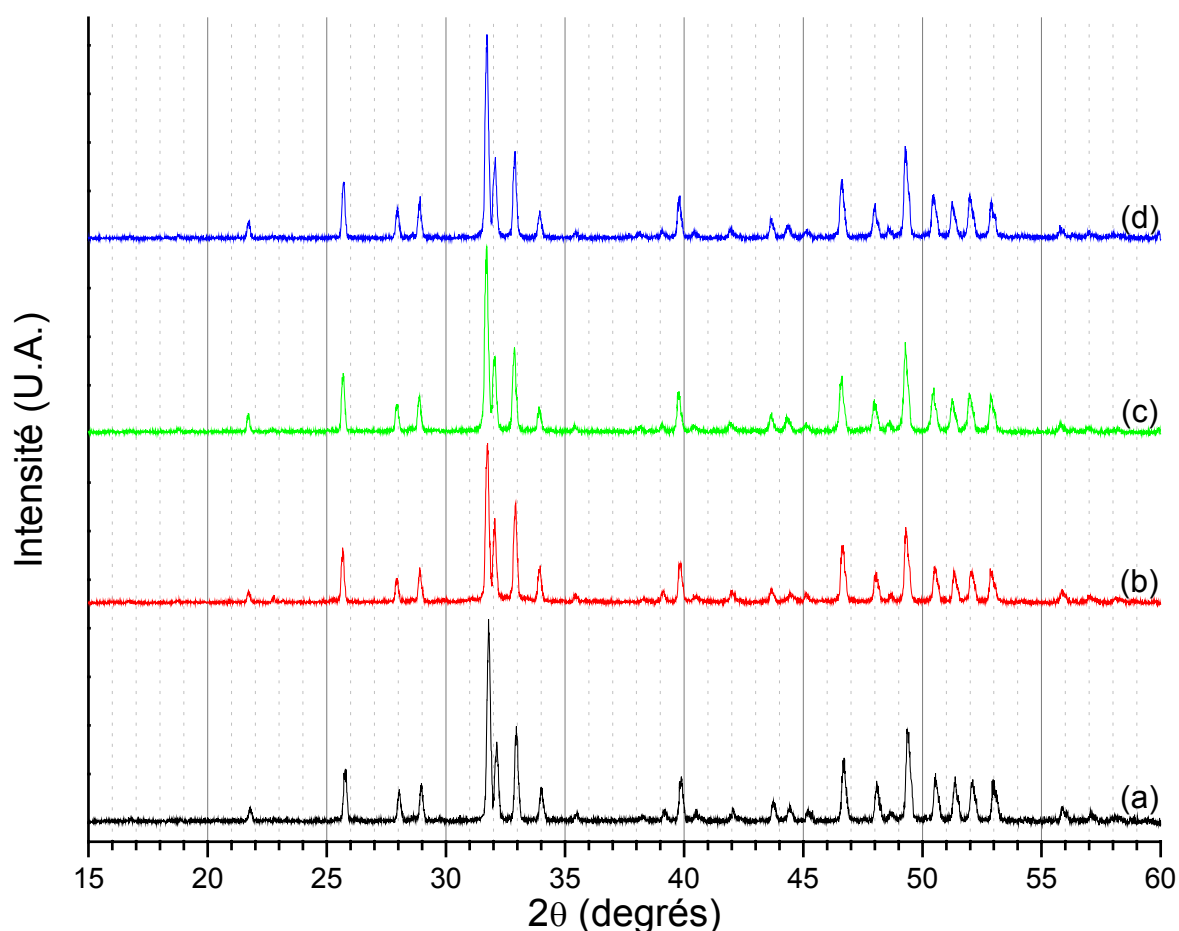


Figure 10. Diagrammes DRX de la britholite-Nd (a), et des britholites-(Nd,Th) préparées à partir de :  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b), de  $\beta$ -PDT (c) et de ThO<sub>2</sub> (d).

Tableau 9. Paramètres de maille obtenus pour les britholites-(Nd,Th) en fonction du réactif thorifère utilisé.

Echantillon	Condition de synthèse / Réactif	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
Britholite-Nd	"Optimisée"	9,401 (2)	6,9020 (15)	528,3 (4)	195 (0,0033 ; 31)
Britholite-(Nd,Th)	$\beta$ -PDT	9,407 (2)	6,9058 (15)	529,3 (4)	165 (0,0039 ; 31)
	$\alpha$ -ThP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,389 (2)	6,9036 (15)	527,1 (4)	141 (0,0043 ; 33)
	ThO <sub>2</sub>	9,408 (2)	6,9076 (15)	529,5 (4)	202 (0,003 ; 33)
	"Optimisée"	9,408 (2)	6,9095 (15)	529,7 (4)	184 (0,0035 ; 31)



II.1.2.1.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Les microanalyses par sonde électronique (MASE) correspondant aux trois échantillons de britholites-(Nd,Th) précédents sont présentées dans le Tableau 10. Quel que soit le réactif utilisé, le thorium est effectivement introduit dans la structure de la britholite. Néanmoins, l'analyse détaillée des résultats de MASE montre qu'en réalité les composés sont polyphasés, avec généralement deux phases de structure britholite : la phase majoritaire présentant, pour les trois réactifs étudiés, une composition moyenne proche de celle prévue. Une phase minoritaire, enrichie en néodyme et en thorium et représentant qualitativement 20 à 25 % du mélange est aussi observée. Il faut alors noter que la compensation de charges est assurée par les groupements silicate, le rapport (P + Si)/(Ca + Nd + Th) demeurant voisin de 6/10. Cette observation a également été constatée pour les échantillons de britholite-(Nd,Th), pour lesquels le thorium a été introduit à partir du  $\beta$ -PDT.

**Tableau 10. Résultats de MASE des britholites-(Nd,Th) pour les divers réactifs initiaux utilisés.**

Echantillon (réactif)	Calc.	$\beta$ -PDT		$\alpha$ -ThP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		ThO <sub>2</sub>	
		Phase maj.	Phase I maj.	Phase II min.	Phase I maj.	Phase II min.	
% mas.(O)	33,2	34,6 ± 0,4	34,5 ± 0,1	32,3 ± 2,0	33,9 ± 0,4	31,2 ± 0,8	
% mas.(F)	3,3	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,5	2,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	
% mas.(Si)	3,7	3,6 ± 0,3	3,5 ± 0,2	4,6 ± 1,0	3,4 ± 0,2	5,4 ± 0,2	
% mas.(P)	12,1	12,7 ± 0,4	12,8 ± 0,1	10,3 ± 1,2	12,5 ± 0,3	8,8 ± 0,8	
% mas.(Ca)	31,3	32,1 ± 0,5	32,0 ± 0,6	28,2 ± 1,6	31,9 ± 0,7	26,2 ± 0,6	
% mas.(Nd)	6,3	5,4 ± 0,4	6,3 ± 0,2	11,7 ± 2,3	5,7 ± 0,6	10,1 ± 0,8	
% mas.(Th)	10,1	9,2 ± 0,9	8,6 ± 1,0	10,9 ± 0,9	10,1 ± 0,8	16,5 ± 2,1	
Rapports molaires							
Si/P	0,333	0,316 ± 0,035	0,305 ± 0,016	0,53 ± 0,01	0,300 ± 0,025	0,686 ± 0,089	
Nd/Ca	0,056	0,047 ± 0,004	0,054 ± 0,003	0,121 ± 0,011	0,050 ± 0,006	0,107 ± 0,006	
Th/Ca	0,056	0,050 ± 0,006	0,046 ± 0,006	0,068 ± 0,015	0,055 ± 0,005	0,109 ± 0,016	
(P+Si)/ (Ca+Nd+Th)	0,600	0,61 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,59 ± 0,01	0,596 ± 0,006	0,60 ± 0,02	
Formule attendue		Formules obtenues					
Ca	9	9,08 ± 0,14	9,09 ± 0,17	8,6 ± 0,5	9,13 ± 0,20	8,30 ± 0,19	
Nd	0,5	0,42 ± 0,03	0,49 ± 0,02	1,0 ± 0,2	0,45 ± 0,05	0,89 ± 0,07	
Th	0,5	0,45 ± 0,04	0,42 ± 0,05	0,6 ± 0,5	0,50 ± 0,04	0,91 ± 0,12	
PO <sub>4</sub>	4,5	4,64 ± 0,15	4,68 ± 0,04	4,0 ± 0,5	4,62 ± 0,11	3,58 ± 0,33	
SiO <sub>4</sub>	1,5	1,46 ± 0,12	1,43 ± 0,08	2,0 ± 0,4	1,38 ± 0,08	2,44 ± 0,09	
F	2	1,41 ± 0,12	1,35 ± 0,06	1,3 ± 0,3	1,48 ± 0,06	1,19 ± 0,07	
O	0	0,03 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,65 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,61 ± 0,01	

Par ailleurs, l'incorporation paraît améliorée lorsque le réactif initial est  $\text{ThO}_2$ , par rapport au  $\beta$ -PDT et à  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ . Ce résultat n'incombe pas à la nature même du réactif thorifère employé mais plutôt à sa surface spécifique (donc à sa réactivité). En effet, comme cela sera commenté par la suite, plus la surface spécifique du mélange initial est importante, meilleures sont l'incorporation et l'homogénéité du produit final. Ainsi, si le réactif thorifère présente une surface spécifique élevée, l'incorporation du thorium s'en trouve nettement améliorée. Ceci est vérifié dans le cadre de cette étude puisque  $\text{ThO}_2$  qui présente une surface spécifique ( $S_{\text{sp}} = 8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) plus élevée que celle du  $\beta$ -PDT ( $S_{\text{sp}} = 4\text{-}5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et de  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  ( $S_{\text{sp}} = 3,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) conduit à une meilleure incorporation du thorium.

Pour chaque solide, la composition a été déterminée (Tableau 10) à partir des pourcentages massiques élémentaires en considérant 42 atomes par unité formulaire (10 cations, 6 groupements  $\text{XO}_4$  et 2 atomes se situant dans les tunnels : F ou O, comme cela a été mentionné au paragraphe I.2.3). Toutes les formules des britholites seront calculées de manière identique par la suite dans le document.

#### II.1.2.1.3. Etude de l'homogénéité des solides par cartographie X-EDS

Les clichés en mode d'électrons rétrodiffusés (ou BSE : Back Scattering Electron) et les cartographies X-EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) entrepris sur les trois échantillons ont permis de confirmer les résultats obtenus par MASE. En effet, les observations réalisées sur les solides préparés à partir du  $\beta$ -PDT et de  $\text{ThO}_2$  (respectivement présentés sur les clichés 11a et 11b) révèlent la présence des deux phases présentées dans le Tableau 10. Les zones sombres correspondent à la phase majoritaire de composition proche de celle attendue tandis que la phase claire est nettement enrichie en thorium comme le confirment les résultats des microanalyses par sonde électronique. Il faut noter que la phase II, minoritaire, est nettement plus rare pour le solide préparé à partir de  $\text{ThO}_2$  que dans celui obtenu à partir de  $\beta$ -PDT ce qui est cohérent avec les remarques formulées précédemment relatives à la réactivité des réactifs. Sur les clichés, les zones noires correspondent à des pores au sein du matériau.

La cartographie X-EDS réalisée sur un échantillon de britholite-(Nd,Th) synthétisé à partir de  $\beta$ -PDT permet de constater l'homogénéité dans la répartition en calcium et en phosphore au sein du matériau (Figure 12). Elle confirme également l'hétérogénéité en thorium et en silicium (zones claires entourées sur les clichés) révélant les phases "dites" minoritaires mises en évidence par MASE. Enfin, le silicium apparaît également sous la forme de grains de dioxyde de silicium résiduel dont la présence trouve principalement son origine dans un broyage peu efficace des réactifs.

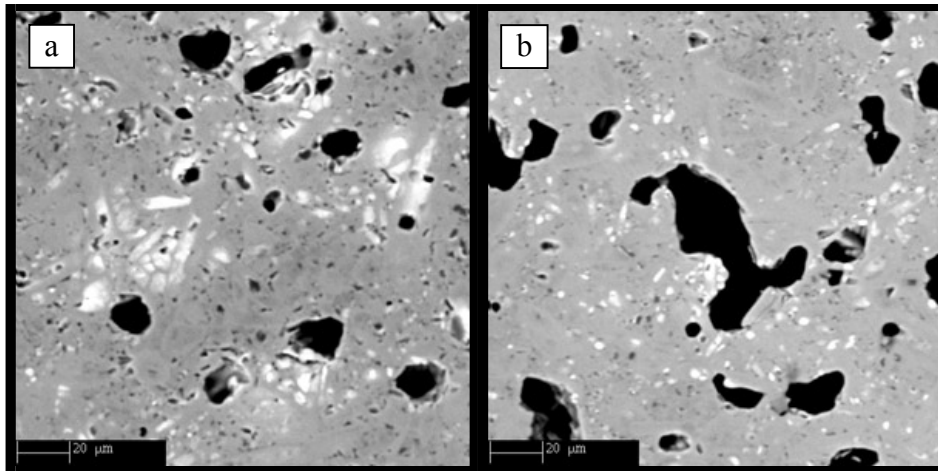


Figure 11. Clichés en mode BSE de britholites-(Nd,Th) préparées à partir de  $\beta$ -PDT (a) ou de  $\text{ThO}_2$  (b).

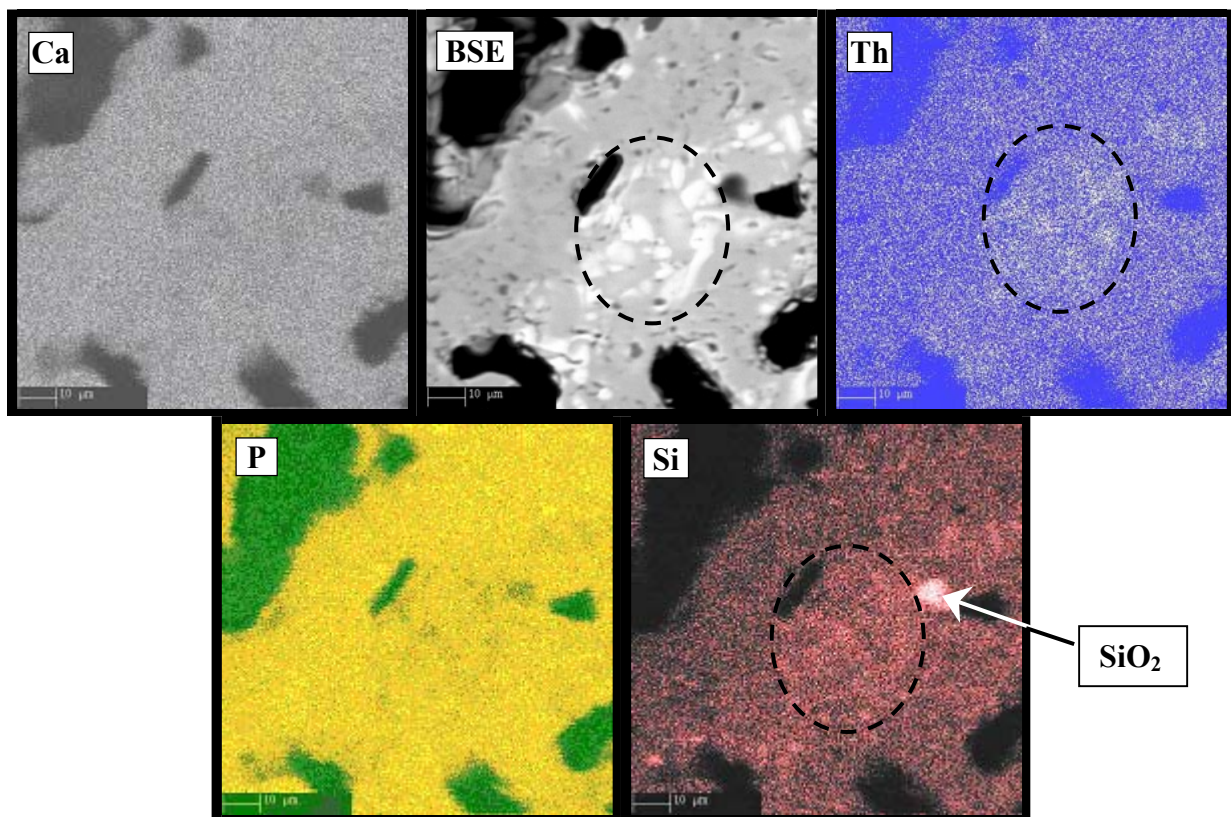


Figure 12. Observations en mode X-EDS d'un échantillon de britholite-(Nd,Th) préparé à partir de  $\beta$ -PDT. La zone entourée correspondant à la phase II observée par MASE.

Cette étude a permis de mettre en évidence que l'incorporation du thorium était possible quel que soit le réactif thorifère utilisé. En revanche, l'homogénéité et la composition semblent dépendre du réactif donc très certainement de plusieurs caractéristiques physico-chimiques des poudres et, en particulier, de la surface spécifique. Dans ce cadre, l'influence des conditions initiales de broyage des réactifs sur la nature des solides préparés a été particulièrement étudiée.

*II.1.2.2. Influence de l'étape de broyage*

Sur la base des résultats précédents, les conditions de broyage ont ainsi été modifiées en utilisant le réactif ThO<sub>2</sub>, permettant de simuler le dioxyde de plutonium. Trois méthodes ont alors été étudiées : broyage manuel des réactifs dans l'acétone ; vibro-broyage des réactifs à une fréquence de 15 Hz pendant 15 minutes ; et vibro-broyage des réactifs à une fréquence de 30 Hz (fréquence maximale) pendant 15 minutes. Les échantillons ont finalement été traités à haute température dans les conditions usuelles (1390°C, 6 heures).

Après chacune des différentes étapes de broyage, la surface spécifique des mélanges a été mesurée par la méthode BET (Tableau 11). Il en est de même de celle de chacun des réactifs employés. D'après les résultats obtenus, le broyage manuel dans l'acétone permet de doubler la surface spécifique du mélange des poudres, tandis que l'utilisation d'une étape de vibro-broyage permet d'en augmenter la valeur d'un facteur 6 à 7. Dans ces conditions, cette étape de broyage apparaît donc capitale pour augmenter la réactivité du mélange initial donc pour améliorer l'homogénéité des échantillons.

**Tableau 11.** *Surfaces spécifiques des réactifs initiaux et des mélanges de réactifs en fonction de l'étape de broyage utilisée.*

Réactif	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,9 ± 0,1
CaCO <sub>3</sub>	0,3 ± 0,1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6 ± 0,1
SiO <sub>2</sub>	1,0 ± 0,1
CaF <sub>2</sub>	0,6 ± 0,1
ThO <sub>2</sub> (θ = 1300°C, t = 10 heures)*	0,7 ± 0,1
Conditions du mélange	
Absence de broyage	0,8 ± 0,1
Broyage manuel dans l'acétone	1,3 ± 0,1
Vibro-broyage (15 min. – 15 Hz)	2,5 ± 0,1
Vibro-broyage (15 min. – 30 Hz)	4,0 ± 0,1

\* valeur plus faible que celle reportée au paragraphe II.1.2.1.2 (S<sub>sp</sub> = 8,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) en raison de la différence de température de calcination : 1300°C contre 800°C. L'utilisation de l'étape de vibro-broyage permet alors de s'affranchir de ces différences dans les propriétés physico-chimiques initiales du réactif thorifère.

### II.1.2.2.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Après traitement thermique, les composés ont été caractérisés par DRX. Les diagrammes enregistrés (Figure 13) correspondent intégralement à celui reporté pour la britholite-Nd. Aucune raie supplémentaire, dont celles caractéristiques du dioxyde de thorium, n'a été mise en évidence ce qui atteste d'un bon état d'avancement de la réaction chimique espérée.

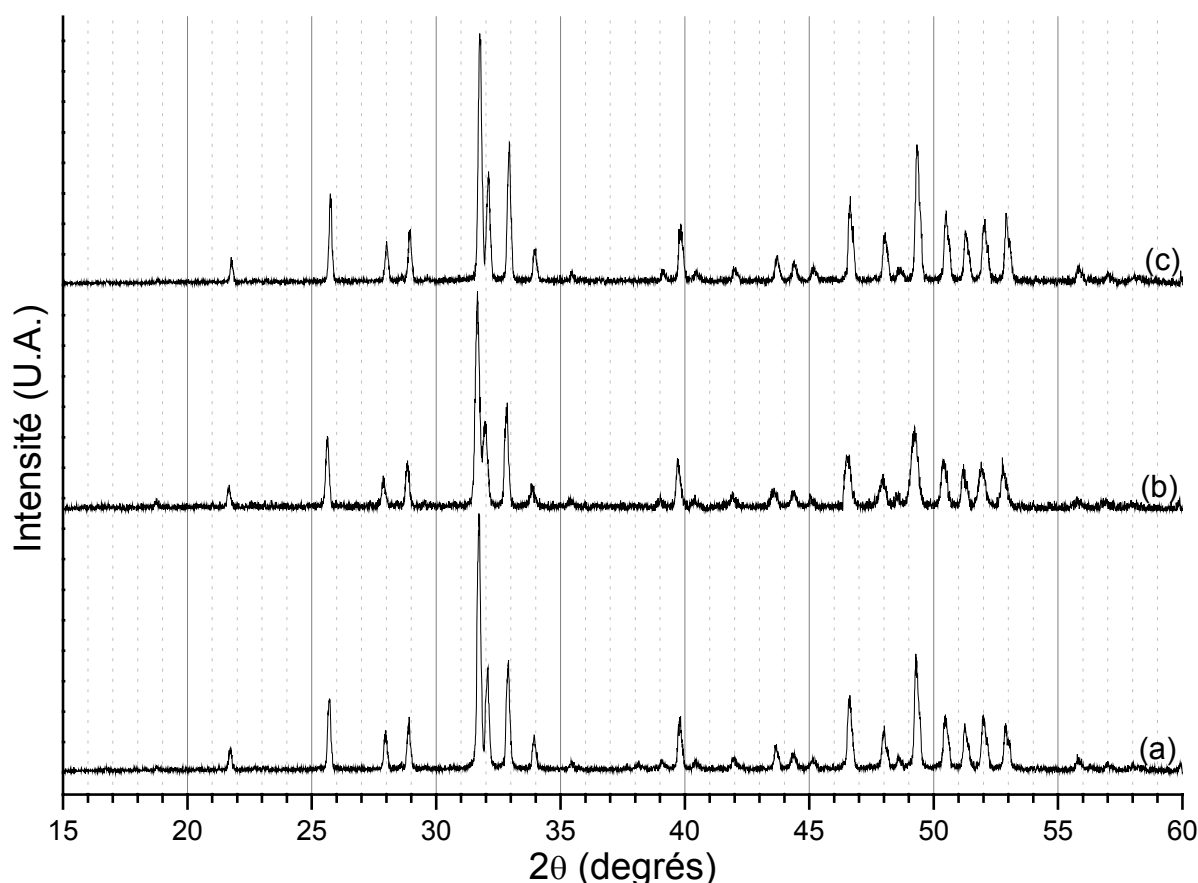


Figure 13. Diagrammes DRX des britholites-(Nd,Th) : réactifs broyés manuellement dans l'acétone (a), vibro-broyés pendant 15 minutes à 15 Hz (b), et vibro-broyés pendant 15 minutes à 30Hz (c).

### II.1.2.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Les trois échantillons de britholites-(Nd,Th) synthétisés après broyage manuel dans l'acétone, vibro-broyage à 15 Hz ou à 30 Hz ont été caractérisés par MASE (Tableau 12). D'après ces résultats, il apparaît que le solide obtenu par broyage manuel est peu homogène. Il est constitué d'une phase majoritaire de composition proche de celle attendue ( $\text{Ca}_{9,13}\text{Nd}_{0,45}\text{Th}_{0,50}(\text{PO}_4)_{4,62}(\text{SiO}_4)_{1,38}\text{F}_{1,48}\text{O}_{0,37}$ ) et d'une seconde phase enrichie en néodyme,

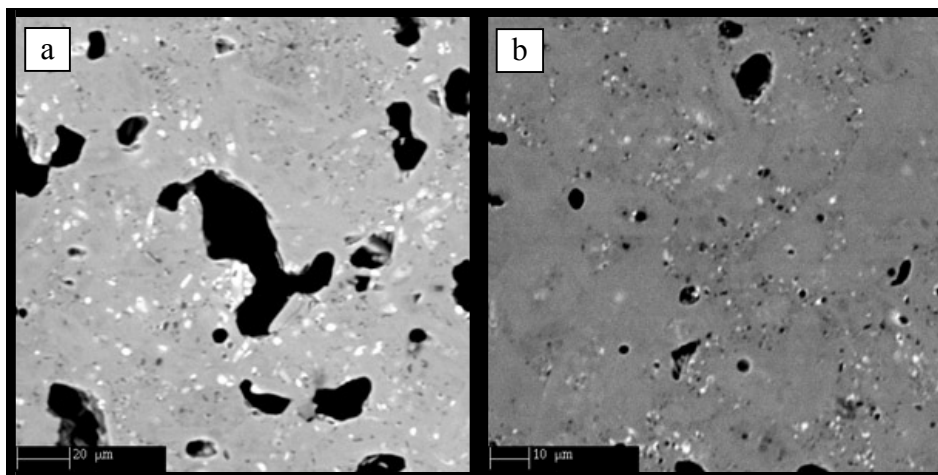
en thorium et en silicium de formule approchée  $\text{Ca}_{8,30}\text{Nd}_{0,89}\text{Th}_{0,91}(\text{PO}_4)_{3,58}(\text{SiO}_4)_{2,44}\text{F}_{1,19}\text{O}_{0,61}$ . Ces phases qui correspondent toutes les deux à la structure britholite sont respectivement présentes dans un rapport approximatif 80/20. Après vibro-broyage des réactifs, la composition du solide se rapproche de celle espérée. La différence notable entre les deux échantillons broyés à 15 Hz et à 30 Hz réside dans une plus faible dispersion statistique des pourcentages massiques d'incorporation, traduisant une meilleure homogénéité lors d'un broyage plus efficace. Ces résultats sont à corrélérer à la différence de surfaces spécifiques constatées pour les différents mélanges initiaux. En effet, si la réactivité des poudres est augmentée, la formation de la britholite intervient à plus basse température (entre 1000 et 1100°C) par rapport à 1200°C dans le cas d'un produit broyé manuellement (*cf.* paragraphe II.1.1.2). Ainsi, dès lors que les échantillons seront calcinés à une température supérieure, l'homogénéité des solides s'en trouvera améliorée.

**Tableau 12. Résultats de MASE obtenus pour les échantillons de britholite-(Nd,Th) en fonction des conditions initial de broyage du mélange de réactifs.**

	Calc.	Broyage manuel		Vibro-broyage 15 Hz –15 min.	Vibro-broyage 30 Hz – 15 min.
		Phase I maj.	Phase II min.		
% mas.(O)	33,2	33,9 ± 0,4	31,2 ± 0,8	34,4 ± 0,3	35,1 ± 0,3
% mas.(F)	3,3	2,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,2	0,2 ± 0,1
% mas.(Si)	3,7	3,4 ± 0,2	5,4 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1
% mas.(P)	12,1	12,5 ± 0,3	8,8 ± 0,8	11,6 ± 0,3	12,2 ± 0,1
% mas.(Ca)	31,3	31,9 ± 0,7	26,2 ± 0,6	31,4 ± 0,5	31,6 ± 0,3
% mas.(Nd)	6,3	5,7 ± 0,6	10,1 ± 0,8	6,3 ± 0,3	6,5 ± 0,3
% mas.(Th)	10,1	10,1 ± 0,8	16,5 ± 2,1	10,5 ± 0,9	10,6 ± 0,4
Rapports molaires					
Si/P	0,333	0,300 ± 0,025	0,686 ± 0,089	0,369 ± 0,24	0,332 ± 0,011
Nd/Ca	0,056	0,050 ± 0,006	0,107 ± 0,006	0,056 ± 0,004	0,057 ± 0,003
Th/Ca	0,056	0,055 ± 0,005	0,109 ± 0,016	0,058 ± 0,008	0,058 ± 0,002
(P+Si)/ (Ca+Nd+Th)	0,600	0,596 ± 0,006	0,597 ± 0,015	0,586 ± 0,004	0,597 ± 0,007
Formule attendue		Formules obtenues			
Ca	9	9,13 ± 0,20	8,30 ± 0,19	9,06 ± 0,14	8,96 ± 0,09
Nd	0,5	0,45 ± 0,05	0,89 ± 0,07	0,51 ± 0,01	0,51 ± 0,02
Th	0,5	0,50 ± 0,04	0,91 ± 0,12	0,52 ± 0,04	0,52 ± 0,02
PO <sub>4</sub>	4,5	4,62 ± 0,11	3,58 ± 0,33	4,32 ± 0,11	4,48 ± 0,04
SiO <sub>4</sub>	1,5	1,38 ± 0,08	2,44 ± 0,09	1,59 ± 0,08	1,49 ± 0,04
F	2	1,48 ± 0,06	1,19 ± 0,07	1,10 ± 0,12	0,11 ± 0,06
O	0	0,37 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,66 ± 0,01	1,01 ± 0,01

II.1.2.2.3. Etude de l'homogénéité des solides par cartographie X-EDS

Les composés issus d'un broyage manuel et d'un vibro-broyage à 30 Hz ont été observés par MEB après calcination (Figure 14). La comparaison des clichés 14a et 14b révèle une nette amélioration de la qualité des échantillons, en terme d'homogénéité lorsqu'une étape de vibro-broyage est utilisée. Des zones hétérogènes enrichies en thorium sont clairement observées (zones claires sur les clichés). Leur taille et leur nombre sont réduits lorsque le composé est vibro-broyé comme le montre le cliché 14b. Le solide apparaît dès lors très homogène avec de larges plages densifiées, ne laissant apparaître que des zones de petite taille enrichies en thorium, dont la dimension (inférieure au micron) n'a pas permis d'effectuer des microanalyses par sonde électronique dans de bonnes conditions.



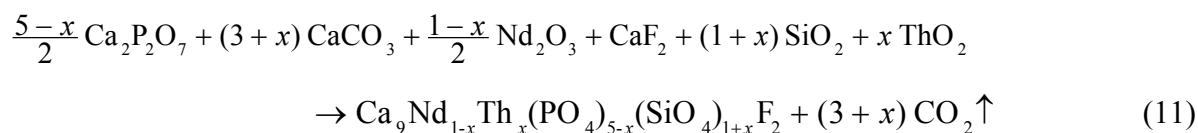
**Figure 14.** Clichés en mode BSE d'une britholite-(Nd,Th) dont les réactifs ont été broyés manuellement (a) et vibro-broyés à 30 Hz pendant 15 minutes (b).

Les cartographies élémentaires relatives aux quatre éléments principaux de la britholite (Ca, P, Si, Th), réalisées sur la britholite-(Nd,Th) vibro-broyée à 30 Hz (présentées en annexe A3.1.) révèlent une répartition homogène de ces éléments au sein du matériau, ce qui est en bon accord avec toutes les analyses effectuées précédemment sur de tels échantillons.

*D'après l'ensemble des résultats reportés, l'incorporation quantitative du thorium dans la britholite (pour  $x = 0,5$ ) peut être réalisée quel que soit le réactif thorifère employé. Dans ce cadre, l'augmentation de la réactivité et l'homogénéisation du mélange initial ont un effet certain sur la nature des échantillons obtenus après calcination. Une étape préliminaire de vibro-broyage des réactifs conduit à une diminution sensible de la température à laquelle est observée l'incorporation du néodyme et du thorium au sein de la structure. Sur la base de ces résultats, les conditions optimales de préparation des échantillons de britholites-(Nd,Th) ont été fixées à 6 heures de calcination à 1390°C après avoir procédé à un vibro-broyage des réactifs pendant 15 minutes à 30 Hz. Dans de telles conditions, les échantillons apparaissent homogènes, monophasés et de composition attendue.*

### **II.1.3. Influence du taux de substitution**

Les études présentées dans les paragraphes précédents ont permis de vérifier que l'incorporation du thorium dans la structure britholite était quantitative pour des taux d'incorporation massiques voisins de 10 % ( $x = 0,5$ ) et de fixer les conditions optimales d'obtention d'échantillons homogènes et monophasés. Ainsi, la nécessité de procéder à une étape initiale de vibro-broyage des réactifs a été démontrée. Afin de déterminer une éventuelle limite d'incorporation du thorium dans la structure de la britholite, plusieurs solides de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ont été préparés par cette voie de synthèse en employant les conditions optimales retenues (utilisation du réactif  $\text{ThO}_2$ , vibro-broyage de 15 minutes à une fréquence de 30 Hz, traitement thermique à  $1390^\circ\text{C}$  pendant 6 heures) pour diverses valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1. La réaction correspondant à la synthèse est indiquée ci-dessous :



#### *II.1.3.1. Caractérisation des échantillons par DRX*

Les diagrammes DRX des différents composés sont reportés sur la Figure 15 pour plusieurs taux de substitution du néodyme par le thorium compris entre 0 et 19,4% en masse de thorium (c'est-à-dire  $0 \leq x \leq 1$ ).

Tous les diagrammes enregistrés correspondent à celui reporté dans la littérature pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  [6] (Figure 15a). Aucune raie supplémentaire susceptible d'appartenir à l'un des réactifs initiaux ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ...) ni à une phase secondaire, n'a été mise en évidence, semblant indiquer que tous les échantillons sont monophasés (ce qui a été confirmé par la suite).



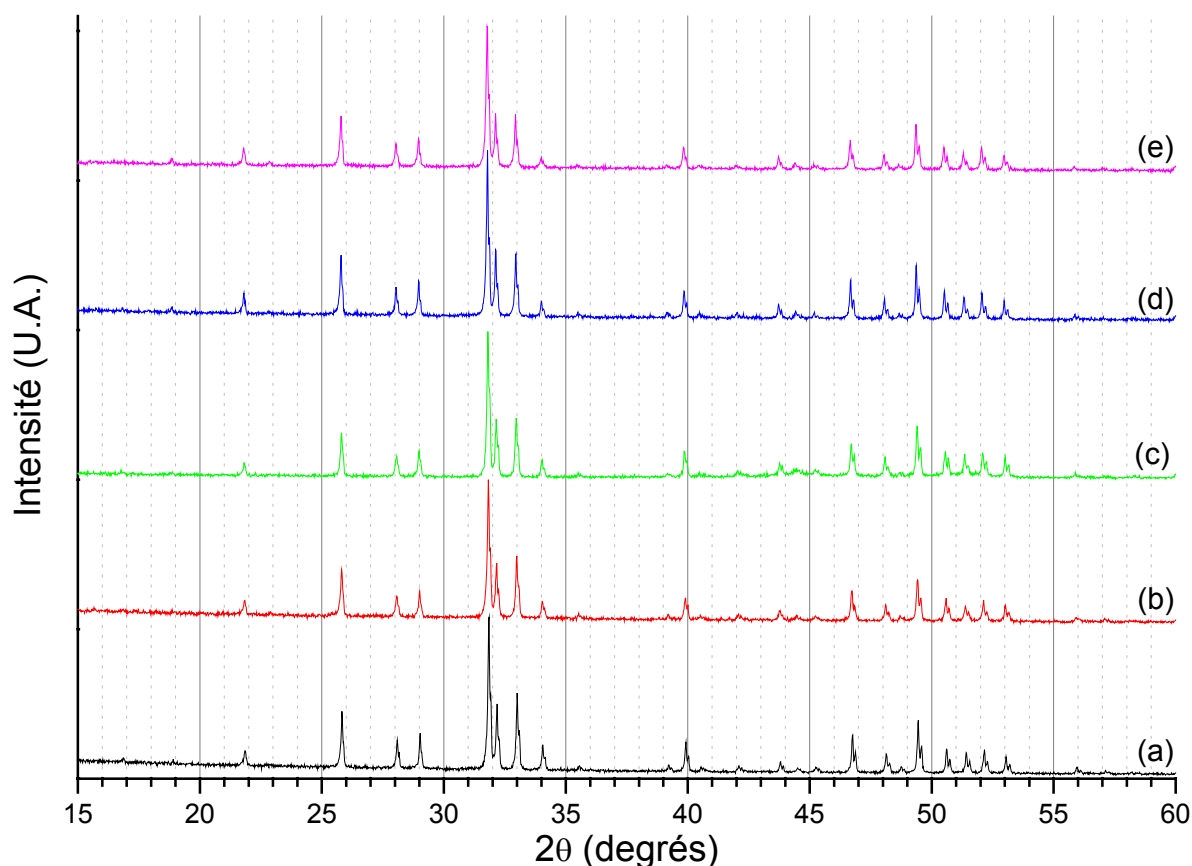


Figure 15. Diagrammes DRX d'échantillons de britholites de formule  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$  avec  $x = 0$  (a),  $x = 0,25$  (b),  $x = 0,5$  (c),  $x = 0,75$  (d) et  $x = 1$  (e).

Sur la base des diagrammes DRX enregistrés, l'indexation des raies a été réalisée en considérant les données reportées dans la littérature [6]. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour l'échantillon  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5}(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  sont présentés dans le Tableau 13. Ils correspondent à un facteur D de 0,3%, tandis que le facteur  $F_{30}$  atteint une valeur de 188 (0,0039 ; 41) ce qui révèle un bon accord entre le diagramme expérimental et l'ajustement réalisé. Les paramètres D et  $F_{30}$  sont définis en annexe A1.2.

Enfin, pour tous les échantillons, les paramètres de maille affinés sont présentés dans le Tableau 14 tandis que leur variation en fonction du taux de substitution moyen  $\bar{x}$  est présentée sur la Figure 16. L'utilisation et la définition de la grandeur  $\bar{x}$  déterminée à partir des résultats de MASE seront commentées par la suite (paragraphe II.1.3.2).

Tableau 13. Indexation des raies du diagramme DRX de  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5}(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$ .

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	$d_{obs}$	$I/I_o$ (%)
1	0	0	10,853	10,845	8,145	1
1	0	1	16,812	16,805	5,269	2
1	1	0	18,834	18,841	4,708	2
2	0	0	21,785	21,789	4,076	9
1	1	1	22,843	22,843	3,890	2
0	0	2	25,762	25,762	3,455	30
1	0	2	28,025	28,024	3,181	16
2	1	0	28,964	28,957	3,080	20
2	1	1	31,777	31,774	2,8137	100
1	1	2	32,104	32,110	2,7858	41
3	0	0	32,935	32,938	2,7174	46
2	0	2	33,984	33,987	2,6359	13
3	0	1	35,466	35,471	2,5290	4
2	1	2	39,144	39,142	2,2995	5
3	1	0	39,835	39,842	2,2612	23
2	2	1	40,469	40,462	2,2272	4
3	1	1	42,008	42,015	2,1491	7
1	1	3	43,715	43,715	2,0690	11
4	0	0	44,422	44,419	2,0377	7
2	0	3	45,172	45,176	2,0056	6
2	2	2	46,663	46,663	1,9450	34
3	1	2	48,051	48,054	1,8920	19
3	2	0	48,647	48,650	1,8702	6
2	1	3	49,361	49,356	1,8448	47
3	2	1	50,523	50,520	1,8050	24
4	1	0	51,319	51,322	1,7789	20
4	0	2	52,061	52,059	1,7553	22
0	0	4	52,958	52,955	1,7276	20
3	2	2	55,860	55,857	1,6446	6
5	0	0	56,385	56,393	1,6305	3
3	1	3	57,032	57,031	1,6135	5
5	0	1	58,084	58,086	1,5868	3
4	1	2	58,294	58,295	1,5816	3
4	2	0	60,012	60,006	1,5403	9
3	3	1	60,474	60,467	1,5297	10
2	1	4	61,483	61,483	1,5070	8
4	2	1	61,633	61,636	1,5036	4
5	0	2	62,994	62,993	1,4744	14
5	1	0	63,496	63,491	1,4639	4
3	0	4	63,786	63,788	1,4580	11
3	2	3	64,084	64,085	1,4519	12
5	1	1	65,076	65,071	1,4322	12
3	3	2	65,266	65,267	1,4285	5
3	1	4	68,268	68,269	1,3728	3
5	1	2	69,694	69,699	1,3481	4
<b>F<sub>20</sub> = 183 (0,0042 ; 26)</b>			<b>F<sub>45</sub> = 194 (0,0035 ; 66)</b>			

Tableau 14. Affinement des paramètres de maille de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

$\bar{x}$	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	F <sub>20</sub>
0	9,401 (2)	6,9020 (15)	528,3 (4)	195 (0,0033 ; 31)
0,15	9,405 (2)	6,9070 (15)	529,2 (4)	165 (0,0039 ; 31)
0,21	9,405 (2)	6,9047 (15)	529,0 (4)	179 (0,0036 ; 31)
0,5	9,408 (2)	6,9095 (15)	529,7 (4)	184 (0,0035 ; 31)
0,52	9,412 (2)	6,9106 (15)	530,2 (4)	150 (0,0043 ; 31)
0,55	9,411 (2)	6,9117 (15)	530,1 (4)	129 (0,0050 ; 31)
0,71	9,415 (2)	6,9107 (15)	530,5 (4)	191 (0,0034 ; 31)
0,83	9,417 (2)	6,9150 (15)	531,1 (4)	157 (0,0041 ; 31)
1,01	9,421 (2)	6,9189 (15)	531,8 (4)	115 (0,0056 ; 31)

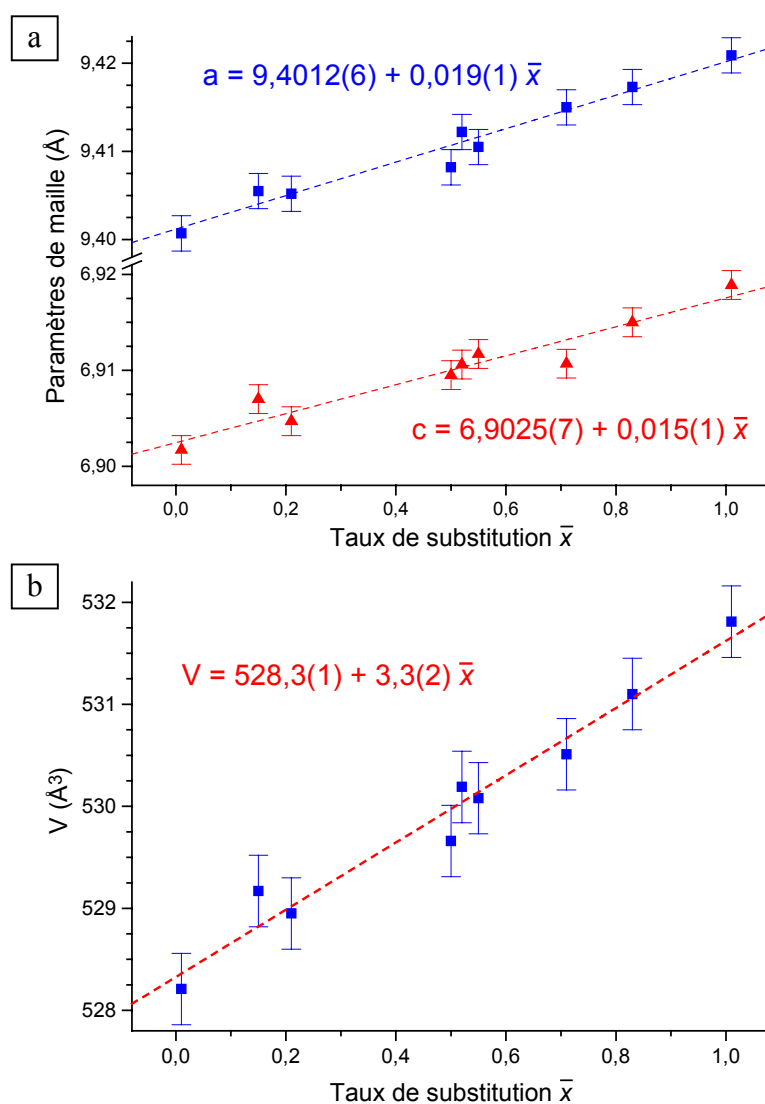


Figure 16. Variations des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (a) et du volume de maille  $V$  (b) des britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  en fonction de  $\bar{x}$ .

Comme en attestent les résultats reportés sur la Figure 16, la substitution du néodyme par le thorium, dans le cadre d'une substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-}$ ), s'accompagne d'une augmentation linéaire des paramètres  $a$  et  $c$  et par conséquent du volume de maille  $V$ , ce qui confirme la formation d'une solution solide entre les deux composés  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Th}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ . Néanmoins, les variations des paramètres de maille demeurent très faibles (0,2 % selon  $a$ , 0,2 % selon  $c$ , ce qui correspond à 0,7 % selon  $V$ ) entre les britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Th}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ , traduisant deux effets contraires, à savoir le remplacement simultané du néodyme ( $r^{\text{VII}} = 1,05 \text{ \AA}$ ) par le thorium plus petit ( $r^{\text{VII}} = 1,00 \text{ \AA}$ ) et celui des groupements phosphate par les groupements silicate plus volumineux. En effet, d'après Greenwood *et al.*, les longueurs moyennes des liaisons Si-O et P-O dans les groupements  $\text{XO}_4$  sont  $1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$  pour la liaison P-O et  $1,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$  pour la liaison Si-O [12]. Cela conduit à un volume du tétraèdre  $\text{XO}_4$  égal à  $1,84 \text{ \AA}^3$  pour le groupement  $\text{PO}_4$  et à  $2,14 \text{ \AA}^3$  pour le groupement  $\text{SiO}_4$ .

### *II.1.3.2. Caractérisation des échantillons par MASE*

De manière à contrôler l'homogénéité et la stœchiométrie des échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , des microanalyses par sonde électronique ont été réalisées pour chaque échantillon (Tableau 15). D'après ces résultats, tous les solides préparés apparaissent homogènes et monophasés, tandis que les pourcentages massiques déterminés sont en bon accord avec ceux attendus. Il en est de même pour les rapports molaires Si/P, Nd/Ca, Th/Ca mais aussi pour le rapport molaire (P+Si)/(Ca+Nd+Th) dont la valeur rend particulièrement compte de la formation de la structure britholite (valeur proche de 6/10 quelle que soit la composition retenue). Ces analyses permettent également de confirmer la substitution progressive et homogène des ions néodyme et des groupements phosphate respectivement par les ions thorium et les groupements silicate, confirmant ainsi la formation d'une solution solide continue entre  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Th}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ .

Sur la base de ces résultats et en considérant 42 atomes par unité formulaire de britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , les valeurs du taux de substitution  $x$  ont été calculées à partir des données obtenues pour le néodyme ( $x_{\text{Nd}}$ ), le thorium ( $x_{\text{Th}}$ ), le phosphore ( $x_{\text{PO}_4}$ ) et le silicium ( $x_{\text{SiO}_4}$ ), conduisant aux valeurs moyennes,  $\bar{x}$ , reportées dans le Tableau 16.

Tableau 15. Résultats de MASE d'échantillons de britholites  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$  pour  $0 \leq x \leq 1$

	$x = 0$		$x = 0,15$		$x = 0,25$		$x = 0,5$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
% mas.(O)	34,6	34,8 ± 0,3	34,2	33,7 ± 0,4	33,9	34,4 ± 0,3	33,2	35,1 ± 0,3
% mas.(F)	3,4	3,3 ± 0,1	3,4	2,9 ± 0,3	3,4	2,8 ± 0,3	3,3	0,2 ± 0,1
% mas.(Si)	2,5	2,6 ± 0,1	2,9	2,9 ± 0,1	3,1	3,1 ± 0,2	3,7	3,7 ± 0,1
% mas.(P)	14,0	14,1 ± 0,1	13,4	13,4 ± 0,2	13,0	13,3 ± 0,3	12,1	12,2 ± 0,1
% mas.(Ca)	32,5	31,9 ± 0,1	32,1	33,7 ± 0,3	31,9	31,2 ± 0,6	31,3	31,6 ± 0,3
% mas.(Nd)	13,0	13,3 ± 0,4	10,9	10,5 ± 0,5	9,6	10,0 ± 0,5	6,3	6,5 ± 0,3
% mas.(Th)	---	---	3,1	3,0 ± 0,2	5,1	5,2 ± 0,5	10,1	10,6 ± 0,4
Si/P	0,200	0,202 ± 0,009	0,237	0,237 ± 0,012	0,263	0,251 ± 0,021	0,333	0,332 ± 0,011
Nd/Ca	0,111	0,116 ± 0,004	0,094	0,087 ± 0,004	0,083	0,088 ± 0,004	0,056	0,057 ± 0,003
Th/Ca	---	---	0,017	0,015 ± 0,001	0,028	0,029 ± 0,003	0,056	0,058 ± 0,002
(P+Si)/(Ca+Nd+Th)	0,600	0,614 ± 0,007	0,600	0,577 ± 0,005	0,600	0,615 ± 0,006	0,600	0,597 ± 0,007

	$x = 0,75$		$x = 0,85$		$x = 1$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
% mas.(O)	32,7	33,2 ± 0,4	32,5	32,6 ± 0,2	32,1	32,4 ± 0,2
% mas.(F)	3,3	2,3 ± 0,2	3,2	2,1 ± 0,1	3,2	1,8 ± 0,1
% mas.(Si)	4,2	4,0 ± 0,1	4,4	4,3 ± 0,1	4,7	4,8 ± 0,2
% mas.(P)	11,2	11,4 ± 0,2	10,9	11,0 ± 0,1	10,4	10,3 ± 0,2
% mas.(Ca)	30,7	30,4 ± 0,4	30,5	31,8 ± 0,2	30,2	31,2 ± 0,4
% mas.(Nd)	3,1	3,4 ± 0,2	1,8	1,8 ± 0,1	---	---
% mas.(Th)	14,8	15,3 ± 0,4	16,7	16,4 ± 0,4	19,4	19,4 ± 0,7
Si/P	0,412	0,391 ± 0,008	0,446	0,437 ± 0,015	0,500	0,511 ± 0,036
Nd/Ca	0,028	0,031 ± 0,002	0,017	0,016 ± 0,001	---	---
Th/Ca	0,083	0,087 ± 0,003	0,094	0,089 ± 0,002	0,111	0,107 ± 0,005
(Si+P)/(Ca+Nd+Th)	0,600	0,604 ± 0,013	0,600	0,580 ± 0,003	0,600	0,582 ± 0,008

Tableau 16. Taux de substitution  $x$  déterminés expérimentalement pour les échantillons de formulation  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

$x_{\text{attendu}}$	0	0,15	0,25	0,5	0,75	0,85	1
$x_{Nd}$	0,03 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,53 ± 0,02	0,72 ± 0,04	0,85 ± 0,05	1,00
$x_{Th}$	0,00	0,15 ± 0,01	0,26 ± 0,03	0,51 ± 0,02	0,78 ± 0,02	0,84 ± 0,02	1,01 ± 0,04
$x_{PO_4}$	0,00 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,99 ± 0,02
$x_{SiO_4}$	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,70 ± 0,02	0,84 ± 0,02	1,05 ± 0,05
$\bar{x}$	0,01	0,15	0,21	0,52	0,71	0,83	1,01

La variation de la valeur moyenne  $\bar{x}$  obtenue en fonction de la valeur de  $x$  attendue (Figure 17) conduit à une droite passant par l'origine et dont la pente s'établit à  $0,99 \pm 0,03$ , ce qui traduit une parfaite adéquation entre les compositions déterminées expérimentalement et celles attendues.

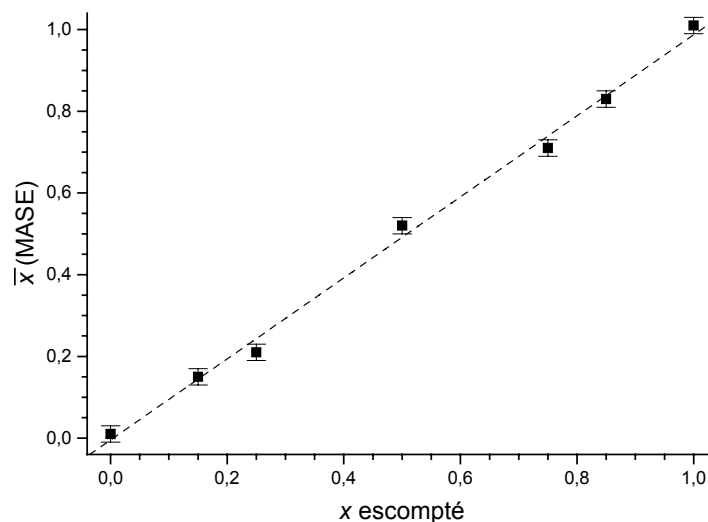


Figure 17. Variation du taux de substitution moyen,  $\bar{x}$ , en fonction de celui désiré,  $x$ , pour les échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

### II.1.3.3. Observations des solides par MEB

Tous les échantillons préparés ont été observés par MEB (Figure 18). Les clichés 18a et 18b correspondant à deux composés pour lesquels  $x = 0$  et  $x = 0,25$ , montrent des grains de forme plutôt arrondie. En revanche, pour les échantillons de plus forte teneur en thorium (clichés 18c à 18f) (de 10,1 à 19,4 % en masse de thorium soit  $0,5 \leq x \leq 1$ ) et en groupements silicate, les grains se présentent majoritairement sous la forme de bâtonnets, de taille voisine de 10  $\mu\text{m}$ . Le cliché 18c correspondant à  $x = 0,5$  semble bien marquer cette modification de morphologie. Des observations similaires ont déjà été reportées par Boyer *et al.* dans le cadre de l'étude des britholites de formule  $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  [13].

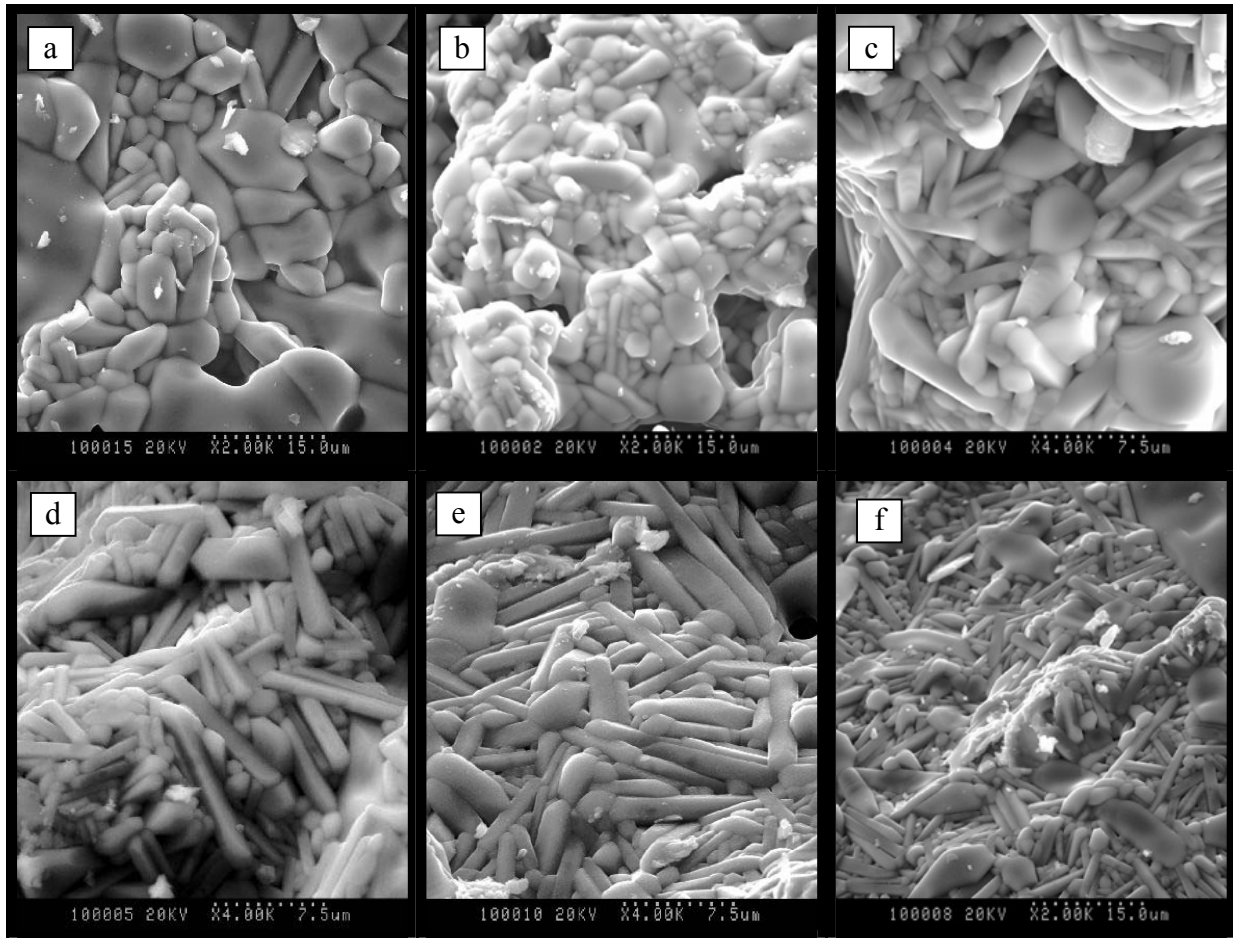


Figure 18. Observations par MEB d'échantillons de britholites de formule  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$  avec  $x = 0$  (a),  $x = 0,25$  (b),  $x = 0,5$  (c),  $x = 0,75$  (d) et  $x = 1$  (e) et (f).

Les résultats reportés dans cette partie ont montré que l'incorporation du thorium au sein de britholites de formule  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$  est quantitative. En considérant les conditions optimales de synthèse retenues dans le paragraphe précédent et la substitution couplée  $(Nd^{3+}, PO_4^{3-}) \Leftrightarrow (Th^{4+}, SiO_4^{4-})$ , des échantillons monophasés ont été préparés pour tous les taux d'incorporation du thorium étudiés (soit entre 0 et 20 % en masse de thorium). Cette incorporation, corrélée à celle de groupements silicate (nécessaires pour assurer la compensation de charge), s'accompagne d'une faible augmentation linéaire des paramètres de maille, confirmant l'obtention d'une solution solide continue entre  $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$  et  $Ca_9Th(PO_4)_4(SiO_4)_2F_2$ . D'un point de vue macroscopique, cette substitution s'accompagne d'une modification de la morphologie des grains (forme plutôt arrondie pour les faibles taux d'incorporation et plutôt allongée pour des taux plus importants).

### II.1.4. Influence de la nature de la substitution sur l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite

De manière à approfondir le rôle joué par la nature de la substitution couplée sur l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite, des synthèses complémentaires ont été entreprises en utilisant une seconde substitution couplée, à savoir  $(\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-})$ , consistant à remplacer le néodyme par le thorium en maintenant un rapport  $\text{PO}_4/\text{SiO}_4$  constant et égal à 5. La compensation de charge est alors assurée par substitution de l'anion fluorure par l'anion oxyde, conduisant alors à l'élaboration de solides de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les échantillons préparés pour cette étude ont tous été synthétisés dans des conditions optimales retenues pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  (réactif  $\text{ThO}_2$ , vibro-broyage pendant 15 minutes à 30 Hz, traitement thermique de 6 heures à  $1390^\circ\text{C}$ ).

#### II.1.4.1. Caractérisation des échantillons par DRX

La caractérisation des échantillons préparés par DRX (Figure 19) a rapidement permis de montrer que les systèmes obtenus étaient polyphasés lors d'une telle substitution. Ainsi, pour les valeurs les plus élevées de  $x$ , les échantillons préparés sont systématiquement constitués de britholite, de  $\text{ThO}_2$  et de  $\text{ThSiO}_4$  (cristallisant sous la forme huttonite) [14].

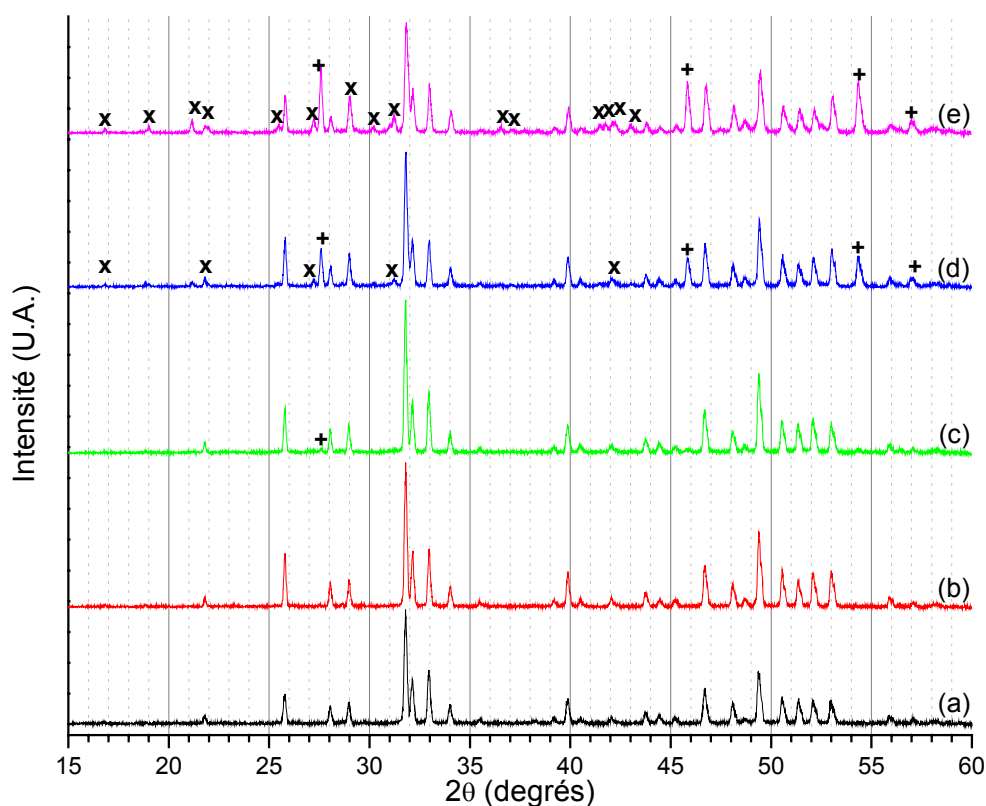


Figure 19. Diagrammes DRX d'échantillons de britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  enregistrés pour  $x = 0$  (a),  $x = 0,25$  (b),  $x = 0,5$  (c),  $x = 0,75$  (d) et  $x = 1$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{ThSiO}_4$  (x) et de  $\text{ThO}_2$  (+).



II.1.4.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Pour l'ensemble des échantillons préparés, les résultats de MASE reportés dans le Tableau 17 permettent de mettre en évidence deux domaines distincts. Tout d'abord, la substitution du néodyme par le thorium apparaît effective pour des valeurs de  $x$  inférieures ou égales à 0,5. En revanche, le thorium n'est que partiellement incorporé dans la structure de la britholite pour des taux de substitution plus élevés ( $x > 0,5$ ). Dans ces conditions, le système est alors constitué d'une britholite appauvrie en thorium, de dioxyde de thorium et de silicate de thorium (ces deux dernières phases n'ont pas fait l'objet d'analyses détaillées par MASE). Pour  $x > 0,5$ , le pourcentage massique de thorium incorporé dans les échantillons s'établit entre 9 et 11%, valeurs apparaissant comme une limite d'incorporation pour ce type de substitution. Par ailleurs, le pourcentage de fluor incorporé (élément assurant la compensation de charge) semble indépendant de la valeur attendue et demeure très variable selon les échantillons considérés. Le problème de l'incorporation du thorium réside donc probablement dans cette variabilité, laquelle affecte directement la compensation de charge.

Tableau 17. Résultats de MASE de britholites  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_5(SiO_4)_1F_{2-x}O_x$  ( $0,25 \leq x \leq 1$ ).

	$x = 0,25$		$x = 0,5$		$x = 0,66$		$x = 0,75$		$x = 1$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
% mas.(O)	34,3	34,7 ± 0,4	34,0	34,4 ± 0,2	33,8	33,4 ± 0,2	33,8	34,4 ± 0,3	33,5	36,0 ± 0,2
% mas.(F)	2,9	2,7 ± 0,2	2,5	2,3 ± 0,1	2,2	2,8 ± 0,1	2,0	2,4 ± 0,2	1,6	2,8 ± 0,1
% mas.(Si)	2,5	2,4 ± 0,1	2,4	2,5 ± 0,1	2,4	2,4 ± 0,1	2,4	2,4 ± 0,2	2,3	1,7 ± 0,2
% mas.(P)	13,7	13,9 ± 0,4	13,4	13,6 ± 0,2	13,3	13,6 ± 0,2	13,2	13,8 ± 0,3	13,0	15,6 ± 0,3
% mas.(Ca)	31,9	31,9 ± 0,4	31,3	31,2 ± 0,4	30,9	33,4 ± 0,3	30,7	32,2 ± 0,4	30,2	35,0 ± 0,5
% mas.(Nd)	9,6	9,5 ± 0,5	6,3	6,5 ± 0,3	4,2	4,2 ± 0,3	3,1	3,5 ± 0,2	---	---
% mas.(Th)	5,1	4,9 ± 0,4	10,1	9,5 ± 0,5	13,1	10,3 ± 1,0	14,8	11,3 ± 0,6	19,4	8,9 ± 0,9
Si/P	0,200	0,191 ± 0,015	0,200	0,200 ± 0,012	0,200	0,191 ± 0,014	0,200	0,192 ± 0,019	0,200	0,119 ± 0,013
Nd/Ca	0,083	0,083 ± 0,006	0,056	0,058 ± 0,003	0,038	0,035 ± 0,003	0,028	0,030 ± 0,002	---	---
Th/Ca	0,028	0,026 ± 0,002	0,056	0,053 ± 0,003	0,073	0,053 ± 0,006	0,083	0,061 ± 0,004	0,111	0,044 ± 0,005
(P+Si)/ (Ca+Nd+Th)	0,600	0,606 ± 0,008	0,600	0,610 ± 0,007	0,600	0,575 ± 0,006	0,600	0,605 ± 0,012	0,600	0,617 ± 0,015
$x_{Nd}$	0,25 ± 0,01		0,48 ± 0,02		0,67 ± 0,05		0,73 ± 0,04		1,00	
$x_{Th}$	0,24 ± 0,02		0,47 ± 0,02		0,51 ± 0,05		0,55 ± 0,03		0,41 ± 0,041	
$x_F$	0,41 ± 0,03		0,60 ± 0,03		0,32 ± 0,01		0,55 ± 0,05		0,39 ± 0,01	
$x_O$	0,23 ± 0,01		0,38 ± 0,01		0,78 ± 0,01		0,41 ± 0,01		0,03 ± 0,01	

Comme pour les solides de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , la comparaison entre les pourcentages massiques élémentaires (déterminés par MASE) obtenus pour les échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  et ceux calculés a été réalisée (Figure 20). Pour les trois échantillons contenant les plus faibles teneurs en thorium ( $x = 0 ; 0,25$  et  $0,5$ ), l'écart entre les valeurs mesurées et celles prévues demeure faible. En revanche, dans le cas des échantillons fortement chargés en thorium ( $x > 0,5$ ), cet écart devient important en particulier en ce qui concerne le thorium et le fluor (encadré sur la Figure 20). Cela atteste d'une mauvaise incorporation du thorium au sein du matériau. Corrélativement, les paramètres de maille des échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  (Tableau 18 et Figure 21) semblent traduire ces problèmes d'incorporation du thorium au sein du matériau.

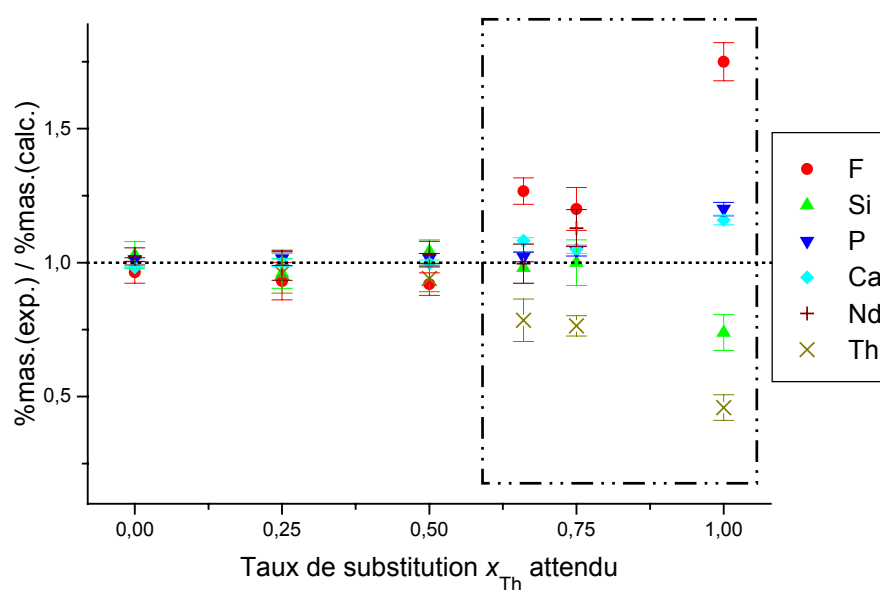


Figure 20. Variations des rapports entre les pourcentages massiques élémentaires déterminés par MASE et ceux désirés dans  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  en fonction du taux de substitution  $x$  attendu.

Tableau 18. Paramètres de maille de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{2-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

$x_{\text{attendu}}$	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	F <sub>20</sub>
0	9,401 (2)	6,9017 (15)	528,2 (4)	195 (0,0033 ; 31)
0,25	9,401 (2)	6,9018 (15)	528,3 (4)	174 (0,0037 ; 31)
0,5	9,401 (2)	6,8996 (15)	528,1 (4)	174 (0,0037 ; 31)
0,66	9,403 (2)	6,9025 (15)	528,5 (4)	258 (0,0025 ; 31)
0,75	9,397 (2)	6,8953 (15)	527,3 (4)	174 (0,0037 ; 31)
1	9,392 (2)	6,8927 (15)	526,5 (4)	111 (0,0045 ; 40)

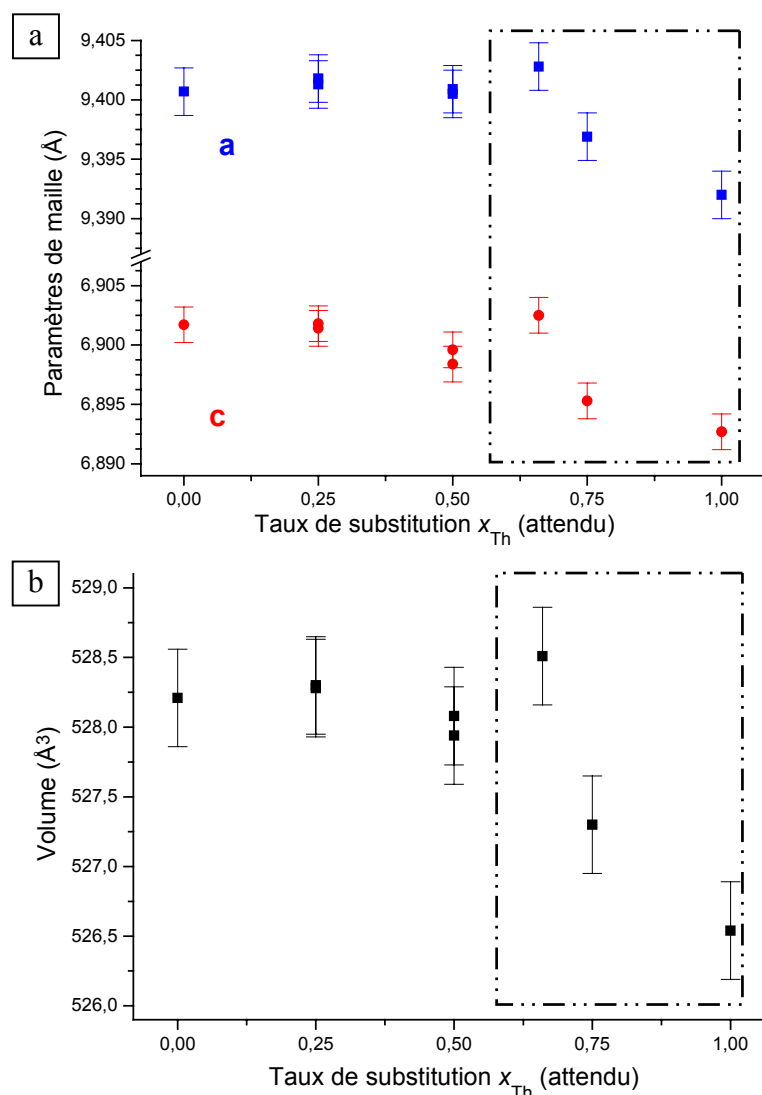


Figure 21. Variations des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (a), du volume de maille  $V$  (b) des britholites  $Ca_9Nd_{1-x}Th_x(PO_4)_5(SiO_4)_1F_{2-x}O_x$  en fonction du taux de substitution  $x$  prévu.

Pour les divers échantillons, les variations des paramètres de maille demeurent très faibles sur le domaine étudié : à peine 0,1 % pour chaque paramètre  $a$  et  $c$  et 0,3 % pour le volume de maille. Les paramètres évoluent peu jusqu'à  $x = 0,66$  et diminuent faiblement au-delà de cette valeur. La constance du rapport  $PO_4/SiO_4$  (Tableau 17) est très certainement responsable de cette observation. La variation engendrée par la substitution du néodyme par le thorium étant très faible, celle-ci devrait induire de faibles modifications des paramètres de maille. Il en est de même de la substitution des ions fluorure par les ions oxyde ( $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,46 \text{ \AA}$ ) qui intervient au sein des tunnels dans la structure (donc moins sensibles à des effets stériques).

A titre de comparaison, les résultats obtenus par les deux types de substitution,  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$  (paragraphe II.1.3) et  $(\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-})$ , sont présentés sur la Figure 22. Comme cela a été précédemment mentionné, la substitution couplée  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$  conduit à des résultats en très bon accord avec ceux attendus. En revanche, dans le cas de la substitution couplée  $(\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-})$ , la composition des échantillons est cohérente avec celle attendue uniquement pour les faibles valeurs de taux de substitution du néodyme par le thorium ( $x \leq 0,5$ ). Au delà, l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite n'excède pas 11% en masse.

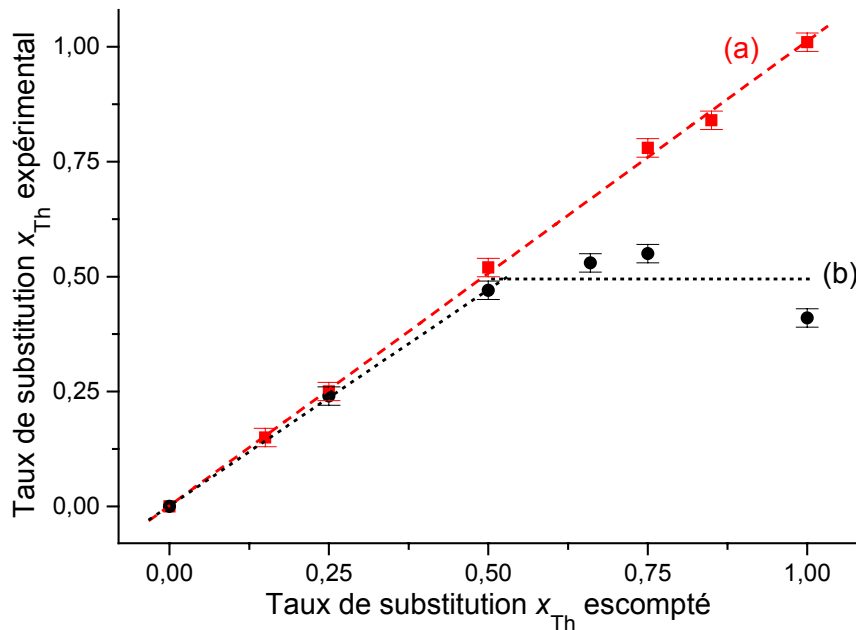


Figure 22. Variation du taux d'incorporation  $x_{\text{Th}}$  expérimental en fonction de celui escompté, pour les substitutions couplées  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$  (a) et  $(\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-})$  (b).

En résumé, les difficultés d'incorporation du thorium dans le cadre de la substitution couplée  $(\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-})$  s'expliquent vraisemblablement par un problème de compensation de charge, laquelle n'est pas totalement assurée par les ions fluorure et oxyde. Il en résulte une incorporation partielle du thorium au sein de la britholite et la présence d'une réaction secondaire entre le thorium en excès et la silice résiduelle pour former le silicate de thorium  $\text{ThSiO}_4$ .

Les résultats relatifs à l'incorporation du thorium dans la structure de la britholite, obtenus au cours de ce travail, ont montré que l'incorporation de ce radioélément au sein du matériau intervient dès 1100°C mais qu'il est nécessaire de calciner le mélange des réactifs à une température de 1390°C pendant 6 heures pour obtenir des composés homogènes et monophasés. L'incorporation du thorium dans la structure de la britholite intervient quelle que soit la nature du réactif à base de thorium utilisé (oxyde ou phosphate). L'utilisation d'une étape de vibro-broyage (à une fréquence de 30 Hz) permet, en augmentant la surface spécifique initiale du mélange, de diminuer sensiblement la température à laquelle intervient l'incorporation du néodyme et du thorium dans la structure, et conduit à une amélioration notable de l'homogénéité des solides. Néanmoins, seule la forme oxyde a été retenue pour entreprendre la suite des études. Dans le but de préparer des échantillons monophasés et homogènes, les conditions optimales de synthèse de la britholite-(Nd,Th) ont été fixées. Elles correspondent à une étape de vibro-broyage des réactifs (15 minutes à 30 Hz) suivie d'un traitement thermique ( $\theta = 1390^\circ\text{C}$  pendant 6 heures).

L'incorporation du thorium dans la structure de la britholite est rendue possible par les faibles différences de rayons ioniques entre le calcium, le néodyme et le thorium ( ${}^{\text{VII}}r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}$ ,  ${}^{\text{VII}}r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,05 \text{ \AA}$  et  ${}^{\text{VII}}r_{\text{Th}^{4+}} = 1,00 \text{ \AA}$ ). Pour assurer une incorporation quantitative du thorium, il est préférable d'effectuer la substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ). En effet, ce type de substitution permet à la fois une compensation de charge adéquate, mais aussi une déformation suffisante de la structure pour permettre l'incorporation du thorium jusqu'à des taux de dopage de 20 % en masse, correspondant à la substitution complète du néodyme. Cette déformation de la maille cristalline, observée lors du remplacement des groupements phosphate par des groupements silicate plus volumineux, se traduit par une faible augmentation linéaire des paramètres de maille et par une modification de la morphologie des grains de britholite. Par ailleurs, l'utilisation de la substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) a permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide continue entre  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Th}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ . Les résultats contrastés obtenus en utilisant la substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) renforcent l'importance de la substitution précédente. En effet, dans le second cas, l'incorporation du thorium demeure limitée à 10 % en masse, le solide étant polyphasé pour tous les taux d'incorporation supérieurs. Ces difficultés pourraient être liées à des problèmes de compensation de charge associés à une substitution partielle des ions fluorure par les ions oxyde.

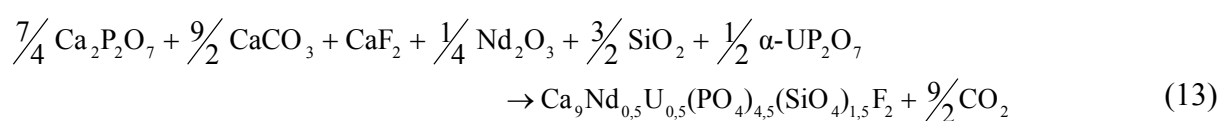
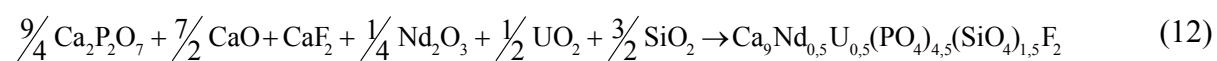
## **II.2. Elaboration et caractérisation des britholites contenant de l'uranium**

Les résultats significatifs obtenus dans le cadre de l'incorporation du thorium au sein de la britholite ont conduit à étudier celle de l'uranium, actinide tétravalent de rayon ionique plus petit, donc mieux à même de simuler le plutonium d'un point de vue stérique et présentant plusieurs degrés d'oxydation stables en milieu phosphorique.

Les différentes études menées sont similaires à celles développées pour le thorium. Elles ont d'abord visé à déterminer l'influence du réactif uranifère employé sur l'incorporation de l'uranium dans la structure. En second lieu, dans le cadre de l'utilisation de UO<sub>2</sub> (en tant que simulant de PuO<sub>2</sub>), la nécessité de procéder à des étapes de vibro-broyage a été démontrée comme dans le cas du thorium. L'incorporation de l'uranium en fonction de la température de traitement thermique a été étudiée afin d'identifier les réactions se déroulant lors de la calcination. Après optimisation des conditions de synthèse, plusieurs formulations ont été envisagées afin de mettre en évidence une éventuelle limite d'incorporation de l'uranium dans la britholite.

### **II.2.1. Choix et influence du réactif uranifère**

La première partie de ce travail a consisté à étudier l'influence du réactif initial sur l'incorporation de l'uranium dans une britholite de formule attendue : Ca<sub>9</sub>Nd<sub>0,5</sub>U<sub>0,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>F<sub>2</sub>. Les synthèses ont été réalisées dans des conditions de broyage manuel dans l'acétone, à partir d'un mélange de réactifs dans lequel l'uranium a été introduit sous l'une des trois formes suivantes : le diphosphate d'uranium α-UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, le Phosphate HydrogénoPhosphate d'Uranium Hydraté (PHPUH) et l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> (la préparation de ces réactifs est précisée en annexe A1.1.). Les autres réactifs utilisés sont CaF<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Après broyage manuel, les mélanges ont été calcinés à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte (Ar). La réaction globale conduisant à la formation de la britholite-(Nd,U) à partir, par exemple, de UO<sub>2</sub> ou de α-UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> intervient selon la réaction suivante :



II.2.1.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Les diagrammes DRX des solides préparés à partir de  $\alpha$ - $UP_2O_7$ , de  $UO_2$  et de PHPUH (Figure 23) révèlent la présence d'un système polyphasé avec coexistence des raies caractéristiques de la britholite (diagramme 23a) et de celles d'un composé présentant des raies semblables à celles de  $UO_2$  (diagramme 23e). Les premiers résultats obtenus sur cette phase secondaire ont montré que lorsque l'uranium n'est pas incorporé au sein de la britholite lors du traitement thermique, il cristallise sous la forme d'un composé de même structure que  $UO_2$  et dont les raies de diffraction des rayons X principales correspondent à  $2\theta \approx 28,6^\circ$  ;  $33,2^\circ$  ;  $47,6^\circ$  et  $56,6^\circ$ . Cette phase a toujours été observée lors des synthèses de britholite-(Nd,U) même si sa proportion relative dépend fortement des conditions de synthèse. Afin d'éliminer cette phase secondaire (ou à défaut de s'en accommoder), il s'est avéré nécessaire d'en connaître précisément la nature chimique (étude détaillée en annexe A4.). Néanmoins, par souci de clarté, cette phase dénommée par la suite "uranate de calcium" correspond au composé  $CaU_2O_{5+y}$  (obtenue d'après les résultats de MASE).

Parmi les échantillons préparés de britholite-(Nd,U), la synthèse impliquant le PHPUH en tant que réactif a conduit à une minimisation de l'intensité des raies de cette phase secondaire ce qui pourrait traduire une meilleure incorporation de l'uranium dans la britholite pour ce mélange (ce point sera confirmé par les résultats de MASE).

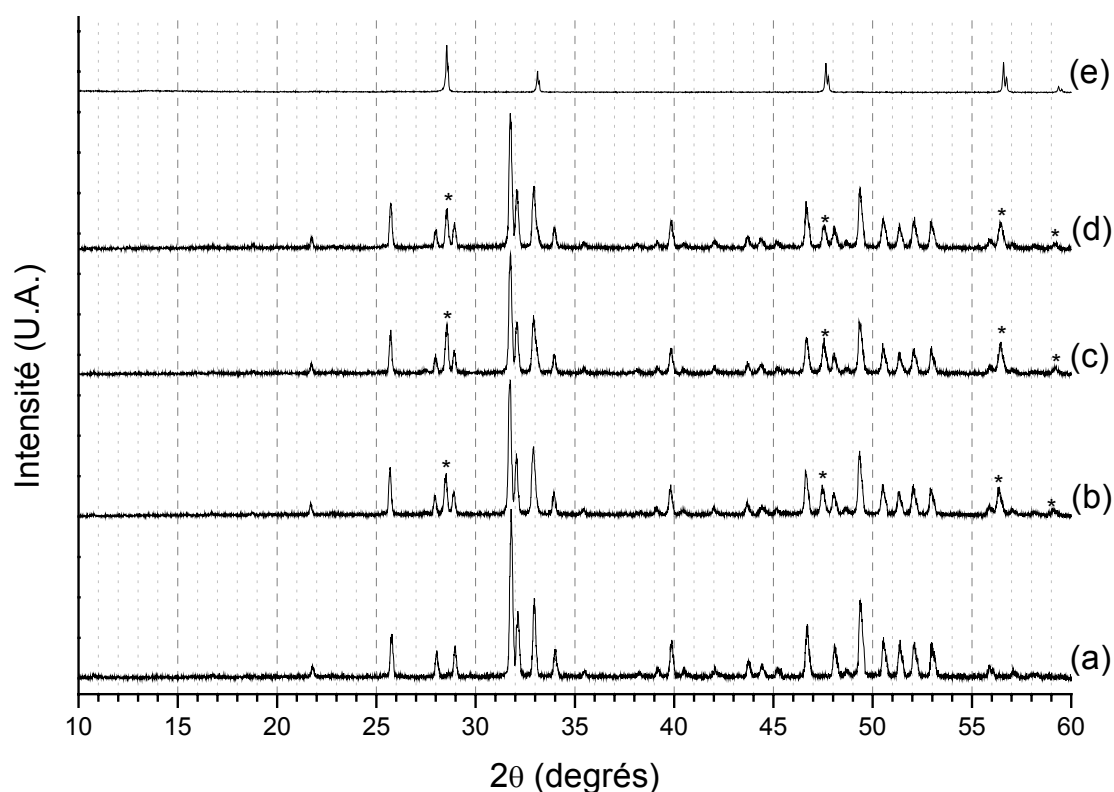


Figure 23. Diagrammes DRX de la britholite-Nd (a), et des britholites-(Nd,U) en considérant  $\alpha$ - $UP_2O_7$  (b),  $UO_2$  (c) et PHPUH (d) comme réactif uranifère initial. Le diagramme DRX de  $CaU_2O_{5+y}$  est reporté en (e) tandis que les raies principales sont repérées par (\*).

*II.2.1.2. Caractérisation des échantillons par MASE et étude de l'homogénéité des solides par cartographie (X-EDS)*

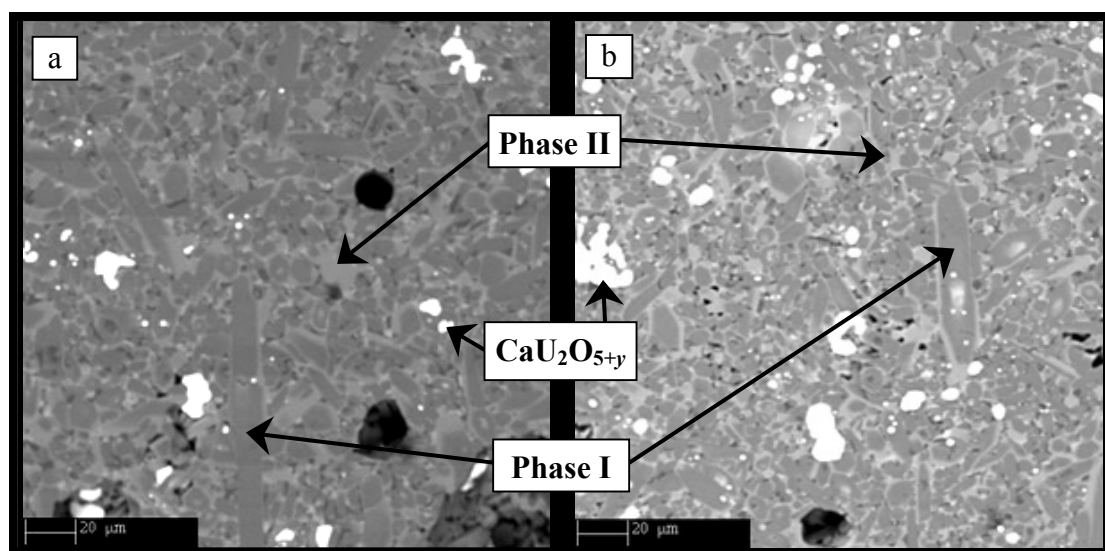
Afin de déterminer la fraction d'uranium incorporée au sein de la structure britholite, des analyses par MASE ont été entreprises et couplées à des observations par microscopie électronique à balayage en mode BSE pour les échantillons de britholite-(Nd,U) pour lesquels l'uranium a été introduit sous forme de  $\alpha$ -UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de PHPUH (Tableau 19 et Figure 24). Ces analyses ont montré la présence de deux phases majoritaires correspondant à la formulation de la britholite (rapport (P+Si)/(Ca+Nd+U) proche de 0,6). Ces deux phases sont nettement observées sur les clichés 24a et 24b. La première, appauvrie en uranium (nommée phase I, en gris foncé sur la Figure 24) présente des pourcentages massiques d'uranium compris entre 2,4 et 3,5 %. Dans la seconde (phase II, en gris clair sur la Figure 24) le pourcentage massique en uranium atteint 8,2 à 9,3 %, valeurs légèrement inférieures aux 10 % désirés.

**Tableau 19. Résultats de MASE de britholites-(Nd,U) pour plusieurs réactifs uranifères initiaux.**

Réactif Phase	Calc	$\alpha$ -UP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		PHPUH		UO <sub>2</sub>	
		I (maj.)	II (min.)	I (maj.)	II (min.)	I (maj.)	II (min.)
% mas.(O)	33,2	35,8 ± 0,1	34,3 ± 0,1	35,6 ± 0,2	34,0 ± 0,5	35,7 ± 0,1	33,9 ± 0,2
% mas.(F)	3,3	3,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,1 ± 0,4	3,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1
% mas.(Si)	3,7	2,0 ± 0,1	3,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,9 ± 0,6	2,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2
% mas.(P)	12,1	15,0 ± 0,1	12,6 ± 0,1	15,0 ± 0,2	12,0 ± 0,1	15,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2
% mas.(Ca)	31,2	34,9 ± 0,5	32,2 ± 0,1	34,7 ± 0,2	31,5 ± 0,1	34,7 ± 0,2	31,6 ± 0,1
% mas.(Nd)	6,2	6,1 ± 0,9	7,1 ± 0,5	6,1 ± 0,3	7,2 ± 1,1	6,0 ± 0,3	7,9 ± 0,3
% mas.(U)	10,3	3,2 ± 0,2	8,2 ± 0,1	3,5 ± 0,1	9,3 ± 1,0	3,5 ± 0,2	8,9 ± 0,4
Rapports molaires							
Si/P	0,333	0,148 ± 0,010	0,293 ± 0,002	0,143 ± 0,005	0,359 ± 0,056	0,148 ± 0,002	0,330 ± 0,026
Nd/Ca	0,056	0,049 ± 0,008	0,061 ± 0,005	0,049 ± 0,002	0,064 ± 0,010	0,048 ± 0,002	0,070 ± 0,002
U/Ca	0,056	0,015 ± 0,001	0,043 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,050 ± 0,006	0,017 ± 0,001	0,048 ± 0,002
(P+Si)/ (Ca+Nd+U)	0,600	0,597 ± 0,009	0,591 ± 0,003	0,601 ± 0,003	0,599 ± 0,024	0,602 ± 0,001	0,587 ± 0,001
Formule attendue		Formules obtenues					
Ca	9	9,44 ± 0,14	9,18 ± 0,03	9,40 ± 0,05	9,07 ± 0,03	9,40 ± 0,05	9,13 ± 0,03
Nd	0,5	0,46 ± 0,07	0,56 ± 0,04	0,46 ± 0,02	0,58 ± 0,09	0,45 ± 0,02	0,64 ± 0,02
U	0,5	0,15 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,45 ± 0,05	0,16 ± 0,05	0,44 ± 0,02
PO <sub>4</sub>	4,5	5,23 ± 0,03	4,64 ± 0,04	5,27 ± 0,07	4,46 ± 0,04	5,25 ± 0,07	4,50 ± 0,08
SiO <sub>4</sub>	1,5	0,77 ± 0,04	1,36 ± 0,04	0,75 ± 0,04	1,60 ± 0,25	0,78 ± 0,04	1,48 ± 0,07
F	2	1,74 ± 0,06	1,35 ± 0,06	1,77 ± 0,06	1,26 ± 0,24	1,77 ± 0,06	1,30 ± 0,06
O	0	0,17 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,61 ± 0,01



Corrélativement, le pourcentage massique de silicium, plus important dans la phase enrichie en uranium (3,3-3,9 % en masse contre environ 2 % en masse dans la phase majoritaire) confirme le rôle joué par la substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\leftrightarrow$  ( $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) lors de l'incorporation de l'uranium au sein de la structure de la britholite. D'après les observations par MEB, la phase I majoritaire représente approximativement 80 % du système, contre moins de 20 % pour la seconde phase, laquelle semble jouer le rôle de phase "liante" entre les grains de la première. Enfin, les deux micrographies révèlent la présence de grains très clairs, fortement enrichis en uranium et identifiés comme de l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ .



**Figure 24.** Micrographies en mode BSE de britholites-(Nd,U) préparées à partir de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  (a) ou de PHPUH (b).

Comme cela a déjà été démontré dans le cas du thorium, le pourcentage massique d'incorporation de l'uranium est d'autant plus élevé que le réactif utilisé présente une forte surface spécifique. C'est ainsi que le PHPUH,  $\text{U}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , qui présente la surface spécifique la plus importante ( $S_{\text{Sp}} = 8\text{-}12 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), a conduit à une incorporation de l'uranium dans la britholite plus importante que  $\text{UO}_2$  ( $S_{\text{Sp}} = 1,5\text{-}2,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) ou  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  ( $S_{\text{Sp}} = 0,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) confirmant ainsi les premières observations issues de l'étude par DRX.

L'échantillon de britholite-(Nd,U), préparé à partir de  $\text{UO}_2$  a également été observé en mode BSE et caractérisé au moyen de cartographies X-EDS dont les clichés sont reportés pour les éléments majeurs : Ca, P, Si, U sur la Figure 25.

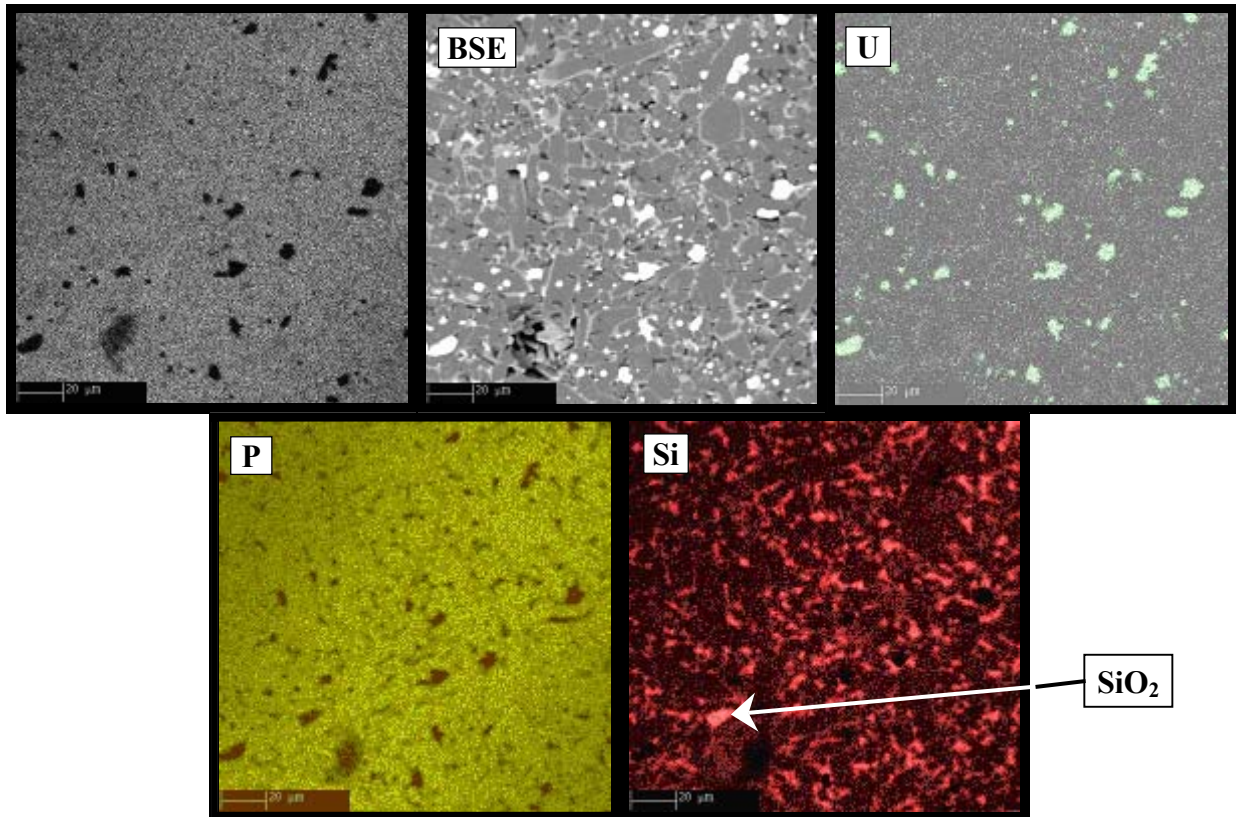
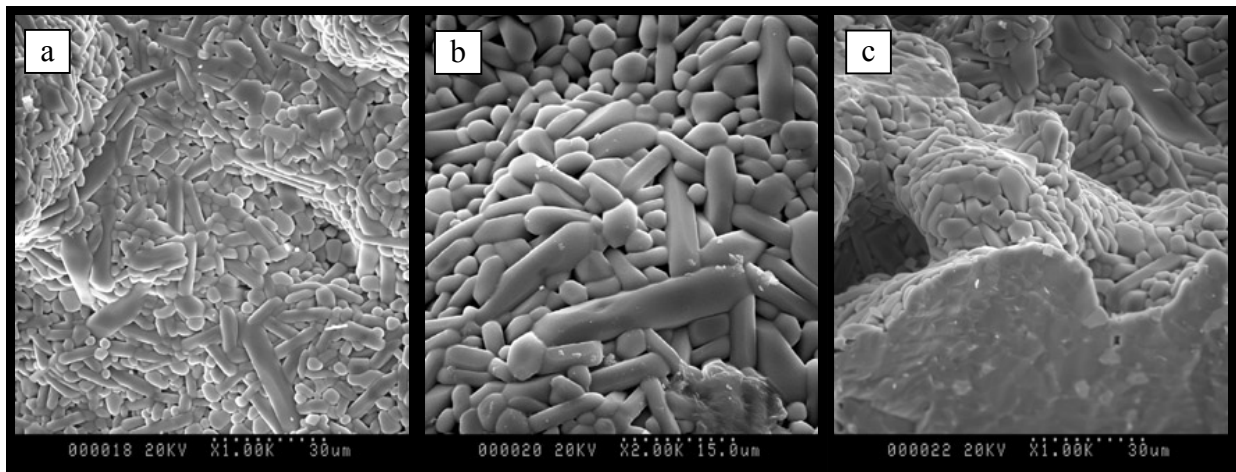


Figure 25. Cartographies X-EDS et micrographie BSE d'un échantillon de britholite-(Nd,U) préparé à partir de  $UO_2$ .

Ces clichés montrent une répartition homogène du calcium et du phosphore au sein du matériau. Les grains appauvris en calcium et en phosphore (phase sombre sur les clichés relatifs au calcium, au phosphore et au silicium) correspondent à l'uranate de calcium  $CaU_2O_{5+y}$  : la proportion massique du calcium dans cette phase étant très inférieure à celle relevée dans la britholite, les grains d'uranate de calcium apparaissent nettement plus sombres sur le cliché du calcium. En revanche, la répartition du silicium révèle une forte hétérogénéité, laquelle peut être corrélée à celle de l'uranium. En effet, l'uranium n'étant que partiellement introduit dans la structure de la britholite, l'excès de silicium, non impliqué dans la substitution couplée  $(Nd^{3+}, PO_4^{3-}) \Leftrightarrow (U^{4+}, SiO_4^{4-})$  demeure alors présent sous forme de  $SiO_2$  résiduelle au sein du mélange.

*II.2.1.3. Observations des échantillons par MEB*

Les clichés de microscopie électronique à balayage reportés sur la Figure 26 ont été réalisés sur deux échantillons de britholites-(Nd,U) (en utilisant le PHPUH et  $UO_2$  comme réactifs uranifères). Ils permettent de souligner la présence d'amas constitués de grains de taille variable (5 à 20  $\mu m$ ), de forme allongée et de section hexagonale caractéristiques des britholites (clichés 26a et 26b). Sur le cliché 26c, l'observation d'une zone de rupture d'un amas de grains révèle un matériau dense ce qui laisse présager d'une bonne aptitude au frittage naturel de ce matériau.



**Figure 26.** *Observations par MEB d'échantillons de britholites-(Nd,U) préparés à partir de PHPUH (a) et (b) et de  $UO_2$  (c).*

*L'étude de l'incorporation de l'uranium dans la britholite, à partir de plusieurs réactifs uranifères, a d'abord montré que le produit préparé après traitement thermique était systématiquement constitué de britholite, d'une part, et d'uranate de calcium  $CaU_2O_{5+y}$ , d'autre part. Même si certains grains présentent une composition proche de celle attendue (8 à 9 % en masse), l'incorporation d'uranium au sein de la structure de la britholite demeure très partielle. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le réactif PHPUH, ce qui est probablement lié à une plus forte réactivité de ce réactif (due à une plus forte surface spécifique). A contrario, l'incorporation de l'uranium à partir de  $UO_2$  demeure incomplète. Dans ce cadre, l'influence de l'étape de broyage sur le taux d'incorporation de l'uranium a été particulièrement étudiée pour ce dernier réactif.*

## **II.2.2. Influence de l'étape de broyage du mélange réactionnel et du pastillage sur l'incorporation de l'uranium dans la britholite**

Comme dans le cadre de l'incorporation du thorium dans la britholite, le dioxyde d'uranium a été choisi comme réactif uranifère (pour mieux simuler le dioxyde de plutonium) afin d'étudier les effets du broyage sur l'incorporation de l'uranium au sein de la britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ . Dans un premier temps, plusieurs conditions de broyage des réactifs ont été étudiées : broyage manuel dans l'acétone et vibro-broyage des réactifs à des fréquences de 15 Hz ou de 30 Hz pendant 15 minutes. Dans un second temps, l'influence du pastillage des réactifs sur la formation de la britholite a aussi été étudiée.

### *II.2.2.1. Effet du broyage*

#### II.2.2.1.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Les mélanges de réactifs correspondant à la formulation désirée et aux conditions de broyage précédemment présentées, ont été traités à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte (argon). Les diagrammes DRX enregistrés (Figure 27) comportent toutes les raies associées à la britholite mais également celles de l'uranate de calcium (repérées par des astérisques). La troisième phase (minoritaire) peut être attribuée à la pseudowollastonite  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  [15] et implique la fraction du silicium n'ayant pas participé à la substitution couplée en raison de l'incorporation partielle de l'uranium.

L'analyse des diagrammes DRX montre que l'utilisation d'une étape de vibro-broyage des réactifs conduit à une diminution sensible de l'intensité des raies DRX de l'uranate de calcium après vibro-broyage à 30 Hz. De plus, l'augmentation de la fréquence de broyage (de 15 Hz à 30 Hz) paraît améliorer nettement l'incorporation de l'uranium au sein de la britholite. La quantification de la proportion des deux phases au sein du mélange a été tentée. Toutefois, en raison de différences de cristallinité relevées pour plusieurs échantillons, les résultats se sont avérés peu concluants.

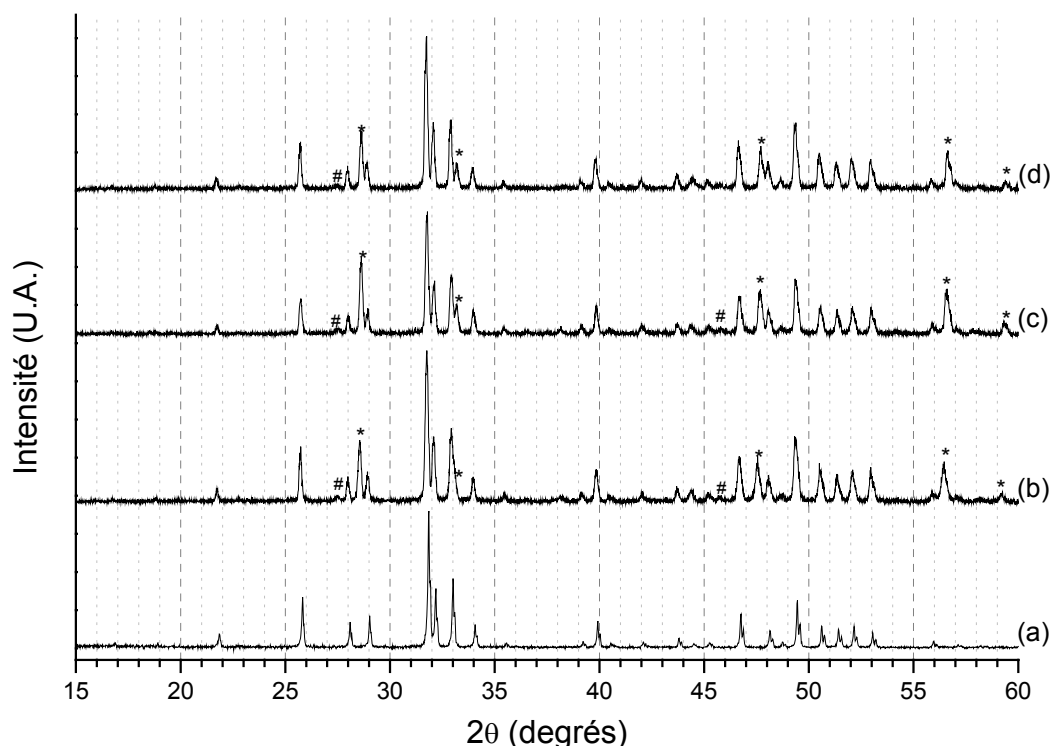


Figure 27. Diagrammes DRX de la britholite-Nd (a) et des britholites-(Nd,U) préparées après : broyage manuel dans l'acétone (b), vibro-broyage à 15 Hz pendant 15 minutes (c) ou vibro-broyage à 30 Hz pendant 15 minutes (d). Raies caractéristiques  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (\*) et de  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (#).

#### II.2.2.1.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Les résultats des microanalyses par sonde électronique des trois échantillons de britholites-(Nd,U) ayant subi des étapes de broyage différentes (Tableau 20) révèlent la présence systématique d'un système polyphasé constitué, d'une part, de la phase britholite et, d'autre part, de l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (dont les résultats d'analyses ne sont pas détaillés dans ce paragraphe). Les études entreprises sur les échantillons de britholites-(Nd,U), de composition attendue  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ , révèlent des taux d'incorporation de l'uranium variables selon les conditions de broyage retenues. Ainsi, un broyage manuel des réactifs dans l'acétone, conduit à une incorporation partielle de l'uranium et à une phase britholite majoritaire (ne contenant que 3,5 % en masse d'uranium) et une seconde phase britholite minoritaire de composition voisine de celle attendue. L'utilisation d'une étape de vibro-broyage permet d'améliorer nettement l'homogénéité de la phase britholite préparée même si elle ne conduit pas à l'élimination complète de l'uranate de calcium. Néanmoins, une étape de vibro-broyage à une fréquence de 30 Hz paraît plus efficace puisque près de 2,5 fois plus d'uranium sont incorporés dans la phase britholite par rapport à une étape de vibro-broyage à 15 Hz.

Tableau 20. Résultats de MASE de britholites  $Ca_9Nd_{0,5}U_{0,5}(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  pour plusieurs conditions initiales de broyage.

	Calc.	Broyage manuel (acétone)		Vibro-broyage	Vibro-broyage
		Phase I (maj.)	Phase II (min.)	15 Hz – 15 min.	30 Hz – 15 min.
% mas.(O)	33,2	35,7 ± 0,1	33,9 ± 0,2	35,7 ± 0,3	36,5 ± 0,2
% mas.(F)	3,3	3,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1
% mas.(Si)	3,7	2,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	3,0 ± 0,1
% mas.(P)	12,1	15,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2	15,1 ± 0,4	13,9 ± 0,3
% mas.(Ca)	31,2	34,7 ± 0,2	31,6 ± 0,1	34,5 ± 0,4	32,9 ± 0,3
% mas.(Nd)	6,2	6,0 ± 0,3	7,9 ± 0,3	7,1 ± 0,3	7,6 ± 0,3
% mas.(U)	10,3	3,5 ± 0,2	8,9 ± 0,4	2,3 ± 0,3	5,9 ± 0,5
Rapports molaires					
Si/P	0,333	0,148 ± 0,002	0,330 ± 0,026	0,152 ± 0,030	0,241 ± 0,016
Nd/Ca	0,056	0,048 ± 0,002	0,070 ± 0,002	0,057 ± 0,002	0,064 ± 0,003
U/Ca	0,056	0,017 ± 0,001	0,048 ± 0,002	0,011 ± 0,002	0,030 ± 0,003
(Si+P)/ (Nd+U+Ca)	0,600	0,602 ± 0,001	0,587 ± 0,001	0,609 ± 0,008	0,617 ± 0,004
Formule attendue		Formules obtenues			
Ca	9,0	9,40 ± 0,05	9,13 ± 0,03	9,31 ± 0,11	9,21 ± 0,08
Nd	0,5	0,45 ± 0,02	0,64 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,59 ± 0,02
U	0,5	0,16 ± 0,05	0,44 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,27 ± 0,02
PO <sub>4</sub>	4,5	5,25 ± 0,07	4,50 ± 0,08	5,26 ± 0,14	5,02 ± 0,11
SiO <sub>4</sub>	1,5	0,78 ± 0,04	1,48 ± 0,07	0,80 ± 0,11	1,21 ± 0,04
F	2,0	1,77 ± 0,06	1,30 ± 0,06	1,84 ± 0,12	0,12 ± 0,06
O	0	0,08 ± 0,01	0,61 ± 0,01	---	0,63 ± 0,01

Pour les trois échantillons étudiés, la sous-stœchiométrie en uranium est compensée par une légère sur-stœchiométrie en calcium assurant ainsi la présence des 10 cations dans les sites Me de la structure de la britholite. Comme cela a été constaté lors des premières synthèses, l'incorporation de silicium au sein de la structure est en très bonne adéquation avec la quantité nécessaire pour assurer la compensation de charge lors de la substitution couplée ( $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $Nd^{3+}$  et  $U^{4+}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ). En effet, à partir de la formule  $Ca_{10-x-y}Nd_xU_y(PO_4)_a(SiO_4)_bF_2$ , le pourcentage atomique de silicium nécessaire pour garantir une telle substitution est donné par la relation :

$$\% \text{ at.}(\text{Si}) = \% \text{ at.}(\text{Nd}) + 2 \times \% \text{ at.}(\text{U}) \quad (14)$$

laquelle est vérifiée pour tous les échantillons de britholites-(Nd,U) préparés.

Afin de compléter cette étude, la synthèse de britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  a été entreprise pour plusieurs valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1, par traitement thermique à  $1390^\circ\text{C}$  pendant 6 heures (sous atmosphère inerte) de différents mélanges de réactifs préparés après vibro-broyage à 15 Hz et à 30 Hz. La variation du taux d'incorporation de l'uranium (déterminé à partir des résultats MASE) est reportée sur la Figure 28 pour les diverses conditions expérimentales retenues. Dans les deux cas, une limite d'incorporation de l'uranium dans la britholite dépendante des conditions de broyage utilisées est observée. Cette limite est plus élevée dans le cas d'un vibro-broyage à 30 Hz. Corrélativement, la proportion d'uranate de calcium diminue. En améliorant encore les conditions de préparation, l'incorporation d'uranium au sein de la structure de la britholite pourrait atteindre 20 % en masse, permettant de conclure que l'obstacle à l'incorporation de l'uranium ne provient pas de contraintes d'ordre stériques mais qu'il est plutôt lié aux réactions d'oxydo-réduction intervenant au cours de la calcination.

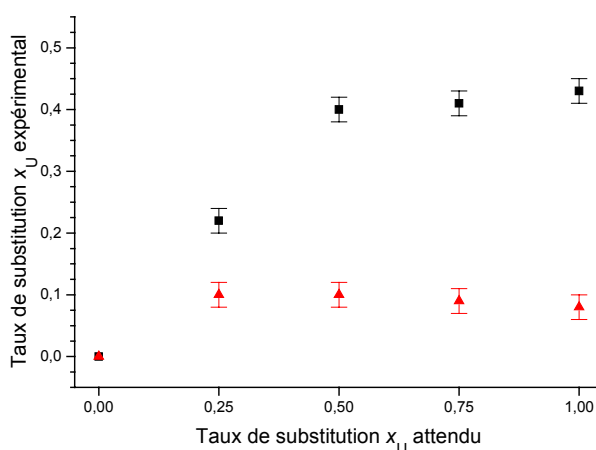


Figure 28. Variation du taux d'incorporation  $x_U$  expérimental en fonction de celui attendu pour deux conditions de vibro-broyage (15 minutes) : fréquence de broyage de 15 Hz (▲) et de 30 Hz (■).

#### II.2.2.1.3. Etude de l'homogénéité des solides par cartographie X-EDS

Les solides précédemment analysés par MASE (Tableau 20) ont été observés par MEB et une cartographie élémentaire (Ca, P, Si et U) a été réalisée. D'après le cliché en mode BSE (Figure 29) réalisé sur un échantillon de britholite-(Nd,U) qui a subi initialement un vibro-broyage à 30 Hz pendant 15 minutes, les grains apparaissent de forme hexagonale (phase incorporant environ 6 % en masse d'uranium dans la structure britholite). Ces grains incluent aussi des grains d'uranate de calcium. Des grains de plus petite taille contenant, entre autres, la silice résiduelle sont également observés. La phase correspondante peut être identifiée comme  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . Par ailleurs, les répartitions du calcium et du phosphore ne semblent pas révéler d'hétérogénéités supplémentaires.

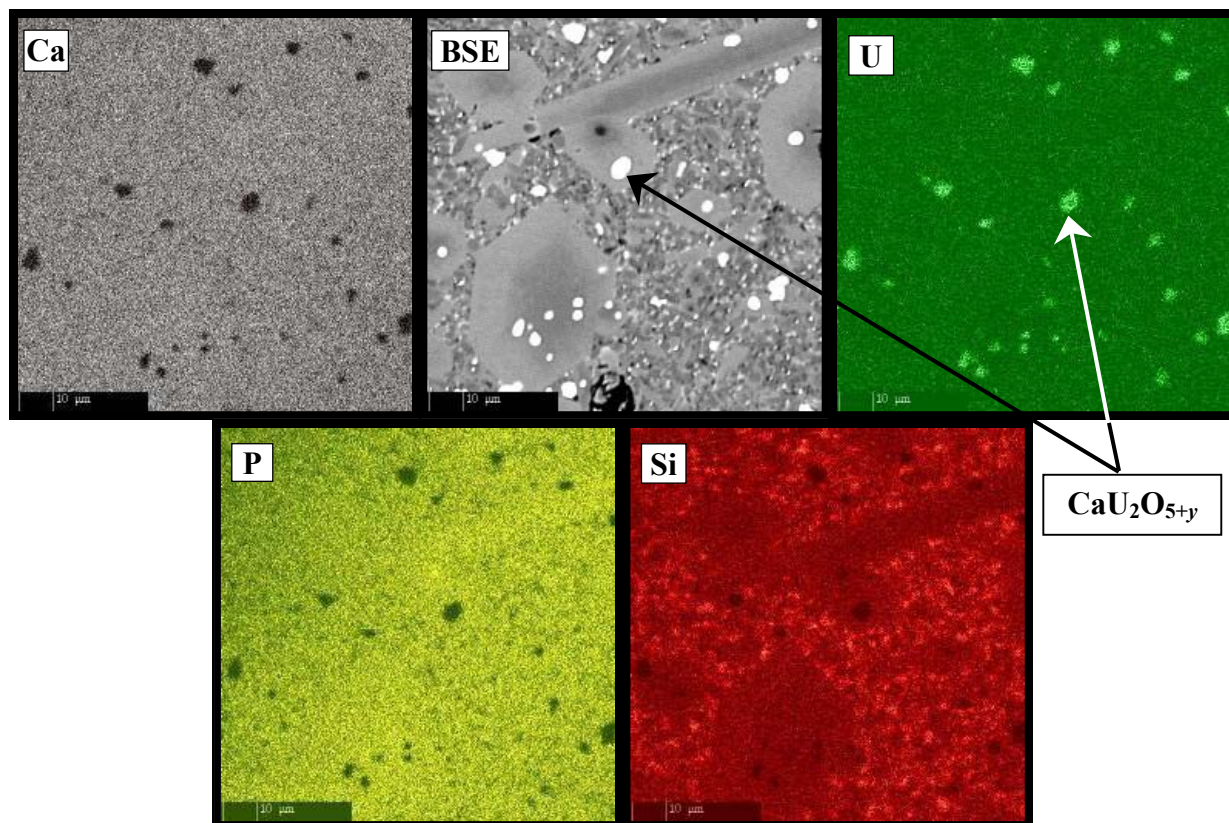


Figure 29. Cartographies X-EDS et micrographie en mode BSE d'un échantillon de britholite-(Nd,U) pour lequel les réactifs ont été vibro-broyés à 30 Hz (15 minutes).

#### II.2.2.1.4. Résultats d'affinement des paramètres de maille

Sur la base de l'ensemble de ces résultats, les paramètres de maille des échantillons de britholites-(Nd,U) ont été déterminés à partir des diagrammes DRX. Les valeurs obtenues (Tableau 21), cohérentes entre elles, demeurent légèrement inférieures à celle déterminée ultérieurement pour la britholite-(Nd,U). Lors de l'étude de l'incorporation du thorium dans la structure britholite, l'incorporation des groupements silicate, nécessaires pour assurer la compensation de charge, s'est traduite par une augmentation des paramètres de maille. Dans le cas présent, la proportion de groupement silicate étant inférieure à celle attendue (et proche de celle observée pour la britholite-Nd) et le rayon ionique de l'uranium étant plus petit que celui du néodyme, il n'est pas surprenant d'obtenir des valeurs de paramètres de maille proches de celles de la britholite-Nd.



**Tableau 21. Affinements des paramètres de maille de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  en fonction des conditions initiales de synthèse.**

Voie de synthèse (réactif)	Composition phase majoritaire (MASE)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
Broyage manuel (PHPUH)	$\text{Ca}_{9,40}\text{Nd}_{0,46}\text{U}_{0,16}(\text{PO}_4)_{5,27}(\text{SiO}_4)_{0,75}\text{F}_{1,77}\text{O}_{0,12}$	9,393 (2)	6,9004 (15)	527,2 (4)	119 (0,0048 ; 35)
Broyage manuel ( $\alpha$ - $\text{UP}_2\text{O}_7$ )	$\text{Ca}_{9,44}\text{Nd}_{0,46}\text{U}_{0,15}(\text{PO}_4)_{5,23}(\text{SiO}_4)_{0,77}\text{F}_{1,74}\text{O}_{0,16}$	9,391 (2)	6,8957 (15)	526,6 (4)	179 (0,0036 ; 31)
Broyage manuel ( $\text{UO}_2$ )	$\text{Ca}_{9,40}\text{Nd}_{0,45}\text{U}_{0,16}(\text{PO}_4)_{5,25}(\text{SiO}_4)_{0,78}\text{F}_{1,77}\text{O}_{0,09}$	9,389 (2)	6,8953 (15)	526,4 (4)	137 (0,0044 ; 33)
Vibro-broyage 15 Hz ( $\text{UO}_2$ )	$\text{Ca}_{9,31}\text{Nd}_{0,53}\text{U}_{0,10}(\text{PO}_4)_{5,26}(\text{SiO}_4)_{0,80}\text{F}_{1,84}$	9,391 (2)	6,8962 (15)	526,7 (4)	173 (0,0035 ; 33)
Vibro-broyage 30 Hz ( $\text{UO}_2$ )	$\text{Ca}_{9,21}\text{Nd}_{0,59}\text{U}_{0,27}(\text{PO}_4)_{5,02}(\text{SiO}_4)_{1,21}\text{F}_{0,12}\text{O}_{0,63}$	9,395 (2)	6,8970 (15)	527,2 (4)	148 (0,0045 ; 30)
	$\text{Ca}_{9,02}\text{Nd}_{0,98}(\text{PO}_4)_{5,1}(\text{SiO}_4)_{0,9}\text{F}_{1,53}\text{O}_{0,27}$ [6]	9,3938 (8)	6,9013 (5)	527,4	

*Les études relatives à l'incorporation de l'uranium dans la structure de la britholite à partir de  $\text{UO}_2$  ont montré la nécessité de procéder à une étape de vibro-broyage des réactifs (30 Hz, 15 minutes) afin d'augmenter de manière significative la fraction d'uranium incorporé au sein du matériau. Cette amélioration a été particulièrement constatée lors des expériences de MASE, lesquelles ont aussi démontré un gain en homogénéité de la phase britholite. En revanche, la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  demeure systématiquement présente au sein du matériau.*

*Sur la base de ces résultats, les conditions "optimales" de préparation retenues pour entreprendre la suite des études ont consisté en une étape de vibro-broyage efficace (30 Hz, 15 minutes) préalable à un traitement thermique à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte.*

### *II.2.2.2. Influence du pastillage sur l'incorporation de l'uranium*

Malgré l'utilisation d'une étape préalable de vibro-broyage des réactifs, l'incorporation de l'uranium dans la britholite paraît limitée à environ 5-6 % en masse (au lieu des 10 % souhaités). Afin d'améliorer ce taux d'incorporation et de limiter la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , l'augmentation de la réactivité du mélange par compaction des réactifs vibro-broyés, préalablement au traitement thermique, a été entreprise. Cette étude a été réalisée sur des échantillons de britholite-(Nd,U) de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ . Après vibro-broyage des réactifs à 30 Hz pendant 15 minutes, le mélange des poudres a été compacté à température ambiante par pressage uniaxial (100-200 MPa) puis calciné à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte.

#### II.2.2.2.1. Caractérisation des échantillons par MASE et étude de leur homogénéité par cartographie X-EDS

Les résultats de MASE, reportés dans le Tableau 22, montrent une meilleure incorporation de l'uranium par cette méthode : entre 7 et 9 % en masse d'uranium sont introduits dans la structure britholite (contre 5-6 % en masse sans compaction préalable). Par ailleurs, les pourcentages massiques élémentaires et les rapports molaires paraissent en bon accord avec ceux calculés en considérant la formule globale attendue pour le solide.

Afin de compléter les résultats de MASE, des cartographies X-EDS élémentaires des échantillons ont été réalisées (Figure 30) tandis que des clichés en mode BSE ont été effectués sur des sections polies et des échantillons massifs (Figure 31).

D'après ces observations, il apparaît que la morphologie des échantillons diffère sensiblement de celle des échantillons de britholite-(Nd,U) étudiés au cours des paragraphes précédents (Figures 25 et 29). Le cliché en mode BSE (Figure 30) révèle la présence de grains de forme allongée et de taille importante (entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ ). Les clichés X-EDS mettent en évidence une répartition homogène du calcium, de l'uranium et du phosphore sur la zone étudiée. Seuls quelques grains de silice résiduels sont observés. Le rapprochement des grains, consécutif au compactage du mélange, semble donc favoriser l'incorporation de l'uranium dans la phase britholite au détriment de la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ . En effet, dans ces conditions expérimentales, la formation d'uranate de calcium paraît principalement limitée à la surface des échantillons (Figure 31). Cette observation semble souligner le rôle essentiel de l'atmosphère gazeuse lors de la calcination des échantillons sur la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ .

Tableau 22. Résultats de MASE de  $Ca_9Nd_{0,5}U_{0,5}(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  après compaction initiale des réactifs.

	Calc.	Pastille 1	Pastille 2	Pastille 3
% mas.(O)	33,2	34,8 ± 0,3	34,7 ± 0,4	33,6 ± 0,2
% mas.(F)	3,3	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1
% mas.(Si)	3,7	3,4 ± 0,3	3,1 ± 0,2	4,0 ± 0,1
% mas.(P)	12,1	12,9 ± 0,4	13,1 ± 0,3	12,3 ± 0,1
% mas.(Ca)	31,2	32,4 ± 0,3*	32,9 ± 0,4*	31,8 ± 0,2*
% mas.(Nd)	6,2	6,4 ± 0,3	6,6 ± 0,4	7,5 ± 0,4
% mas.(U)	10,3	8,0 ± 0,4	7,4 ± 0,4	8,5 ± 0,2
Rapports molaires				
Si/P	0,333	0,289 ± 0,034	0,258 ± 0,015	0,359 ± 0,009
Nd/Ca	0,056	0,055 ± 0,003	0,056 ± 0,004	0,065 ± 0,004
U/Ca	0,056	0,042 ± 0,003	0,038 ± 0,002	0,045 ± 0,001
(Si+P)/ (Nd+U+Ca)	0,600	0,606 ± 0,008	0,592 ± 0,017	0,613 ± 0,006
Formule attendue		Formules obtenues		
Ca	9	9,15 ± 0,08*	9,29 ± 0,11*	9,15 ± 0,06*
Nd	0,5	0,51 ± 0,02	0,52 ± 0,03	0,60 ± 0,03
U	0,5	0,38 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,41 ± 0,01
PO <sub>4</sub>	4,5	4,73 ± 0,15	4,78 ± 0,11	4,58 ± 0,04
SiO <sub>4</sub>	1,5	1,36 ± 0,12	1,23 ± 0,08	1,65 ± 0,04
F	2	1,27 ± 0,12	1,31 ± 0,06	1,37 ± 0,06
O	0	0,23 ± 0,01	0,49 ± 0,01	---

\* Interférence relevée au cours des analyses entre l'uranium et le calcium, se traduisant par une surestimation du calcium. Phénomène particulièrement observé lors de la caractérisation des échantillons de brabantite  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  (chapitre III.2).

Cette voie de synthèse qui consiste à pastiller le mélange des réactifs puis à calciner la pastille pourrait être développée afin de minimiser la formation de l'uranate de calcium dans le matériau. Ce procédé qui ne pourrait certainement pas être développé dans le cadre d'une fabrication "industrielle" d'un tel matériau, trouve tout son intérêt pour la réalisation ultérieure de tests de lixiviation. En effet, la britholite synthétisée présente une composition voisine de celle attendue. De plus, étant donné que l'uranate de calcium  $CaU_2O_{5+y}$  présente probablement un rôle néfaste sur la durabilité chimique des échantillons, il serait envisageable de réduire sensiblement la quantité de  $CaU_2O_{5+y}$  par polissage de la pastille. L'élimination de  $CaU_2O_{5+y}$  à la surface des pastilles a été réalisée par un polissage "grossier" des pastilles de britholite-(Nd,U). La caractérisation des échantillons par DRX avant et après polissage

(Figure 32) a montré une forte diminution des raies de diffraction des rayons X de la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , confirmant la présence limitée de cette phase au cœur du matériau.

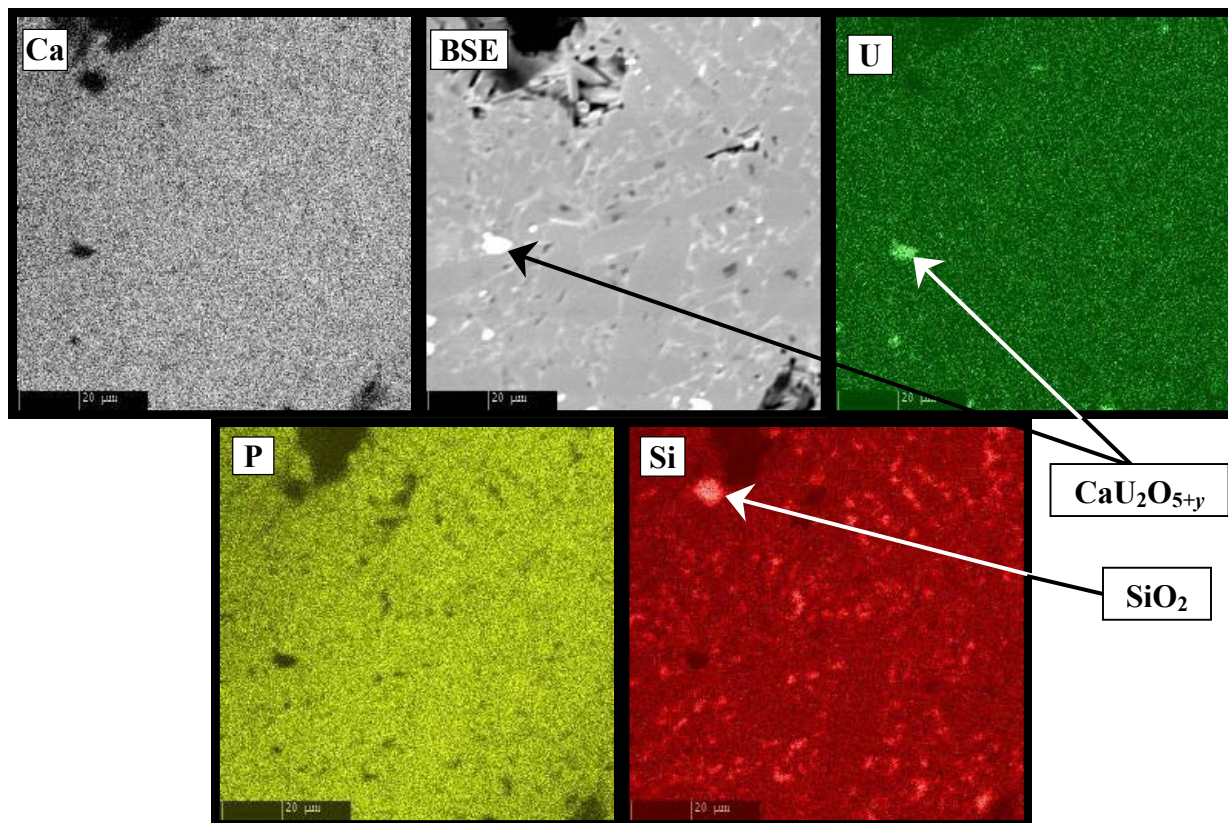


Figure 30. Cartographies en mode X-EDS et micrographie en mode BSE d'un échantillon de britholite-(Nd,U) préparé après pastillage préalable du mélange de réactifs vibro-broyés (30 Hz, 15 minutes).

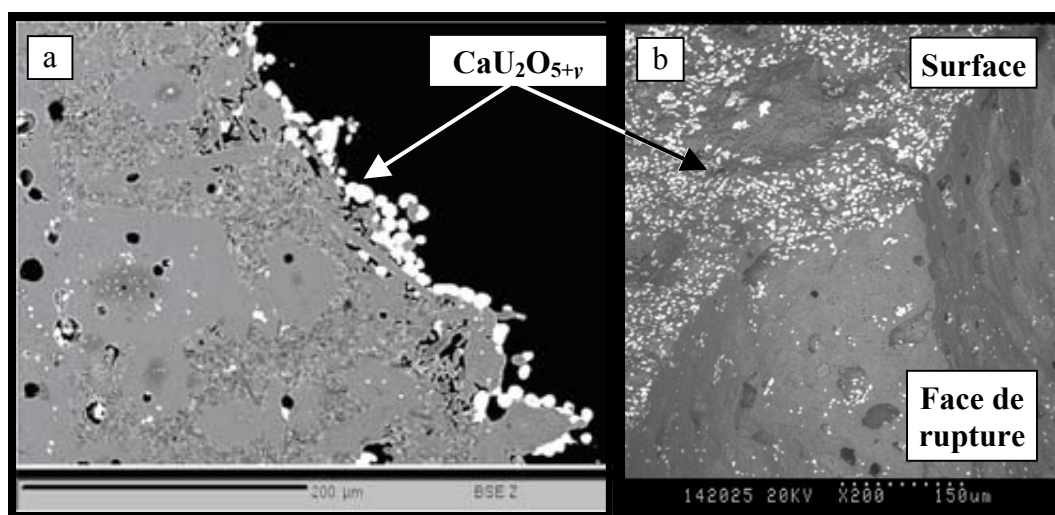


Figure 31. Clichés en mode BSE d'un échantillon de britholite-(Nd,U) préparé après pastillage préalable du mélange de réactifs vibro-broyés : section polie (a) et échantillon monolithique (b).

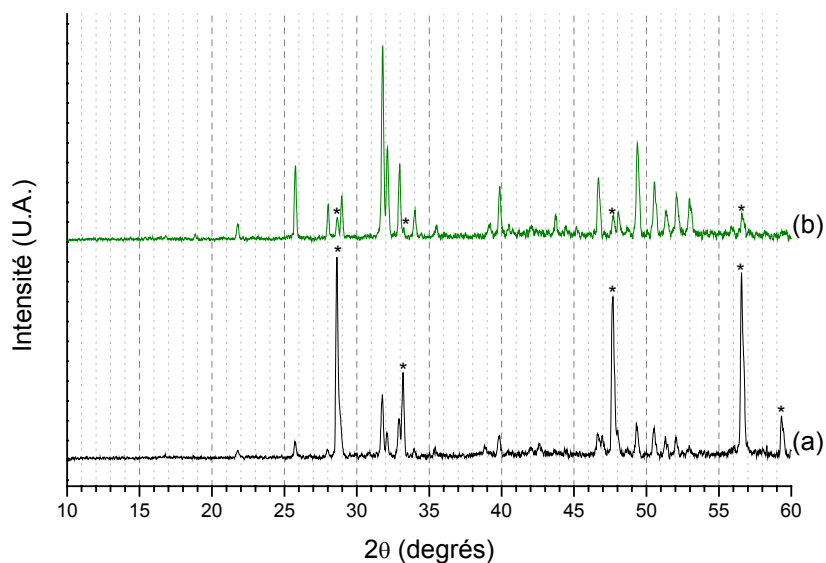


Figure 32. Diagrammes DRX d'une pastille de britholite-(Nd,U) sans (a) et avec (b) polissage. Raies caractéristiques de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (\*)

Dans le cadre de l'amélioration de l'homogénéité des échantillons de britholite-(Nd,U) et particulièrement dans le but de réduire la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , le compactage du mélange des réactifs vibro-broyés, préalablement au traitement thermique, conduit à une amélioration significative de la fraction d'uranium introduite dans la phase britholite (entre 7 et 9 % en masse). Corrélativement, une réduction importante de la proportion de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  est observée. Cette phase demeure alors essentiellement localisée à la surface des pastilles.

### **II.2.3. Caractérisation des britholites-(Nd,U) par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge**

Afin de confirmer la formation des britholites mais également de mieux connaître la forme sous laquelle est présent l'uranium au sein de la britholite, les échantillons de britholite-(Nd,U) ont été caractérisés par spectroscopies Raman et d'absorption Infrarouge (Figure 33). Les spectres présentent deux domaines. Le domaine s'étendant de 800 à 1200 $\text{cm}^{-1}$ , correspond à celui des bandes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons P-O et Si-O tandis que celui s'étendant de 400 à 600  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation symétrique et antisymétrique des mêmes liaisons.

En raison de la similitude des groupements tétraédriques silicate et phosphate, l'attribution des bandes observées n'est pas aisée. Celle-ci a été rendue possible par la comparaison avec des spectres Raman plus simples ou ceux reportés dans la littérature (Tableau 23). C'est ainsi que la comparaison avec les spectres Raman des solutions solides monazite/brabantite ( $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$ ) [16], du  $\beta$ -PDT et des solutions solides de  $\beta$ -PDTU associées [17,18] ou de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [17] a permis l'attribution des bandes associées aux vibrations de la liaison P-O, tandis que pour celles relatives à la liaison Si-O, l'étude des composés  $\text{ThSiO}_4$  [19] et  $\text{ZrSiO}_4$  [20] a été nécessaire. Par ailleurs, El Ouerzenfi *et al.* ont caractérisé la solution solide  $\text{Ca}_x\text{La}_y(\text{SiO}_4)_{6-u}(\text{PO}_4)_u\text{O}_t$  ( $0 \leq u \leq 6$ ) par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge [21]. Enfin, Boyer *et al.* ont étudié la solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  par spectroscopie d'absorption infrarouge [1].

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont concordants avec ceux présentés par les deux derniers auteurs. Il faut toutefois noter qu'il existe un recouvrement des bandes  $\delta_{\text{as}}$  (Si-O) (de faible intensité) avec les bandes  $\delta_{\text{as}}$  (P-O) entre 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$ . Ce recouvrement est observé à la fois sur les spectres infrarouge et Raman. De même, sur les spectres infrarouge, il existe un recouvrement des bandes associées aux vibrations  $\nu_{\text{as}}$  (Si-O) et  $\nu_{\text{s}}$  (P-O) vers 960  $\text{cm}^{-1}$  qui rend difficile leur attribution avec certitude.

La comparaison des spectres Raman des différentes britholites-Nd, -(Nd,Th) et -(Nd,U) confirme la présence d'uranate de calcium dans les échantillons de britholite-(Nd,U). En effet, une bande localisée vers 690  $\text{cm}^{-1}$  est observée pour tous les échantillons de britholite-(Nd,U) étudiés : celle-ci est vraisemblablement associée aux vibrations de valence de la liaison U-O (Tableau A4.3. en annexe A.4).

Finalement, il est important de signaler qu'aucun spectre ne présente de bande d'absorption intense vers 870  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration  $\nu_1$  de l'ion moléculaire  $\text{UO}_2^{2+}$  [22-24].

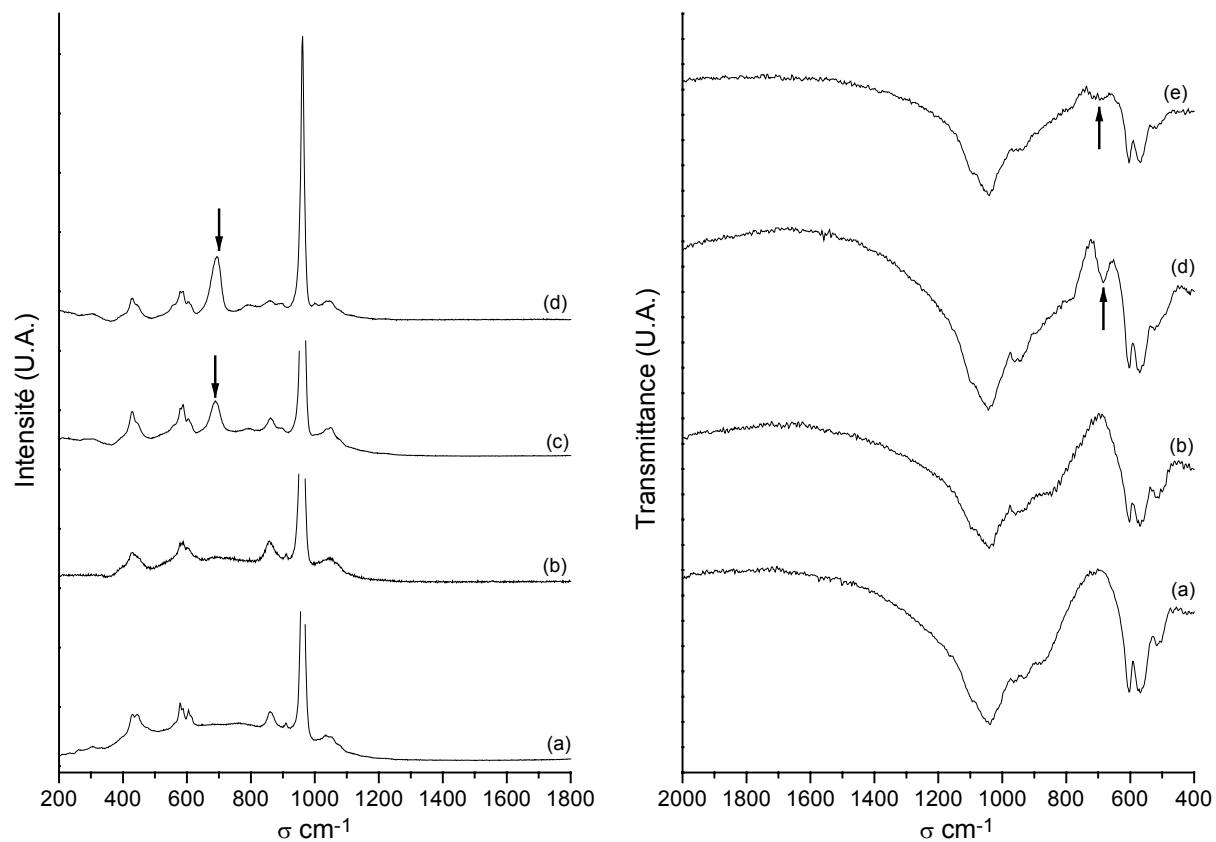


Figure 33. Spectres Raman et d'absorption infrarouge d'un échantillon de britholite-Nd (a), de britholite-(Nd,Th) (b), de britholite-(Nd,U) ( $x = 0,25$ ) (c), de britholite-(Nd,U) ( $x = 0,5$ , vibro-broyage) (d) et de britholite-(Nd,U) ( $x = 0,5$ , broyage manuel) (e).

Tableau 23. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge des britholites-Nd, -(Nd,Th) et -(Nd,U) [1,21].

Britholite-Nd		Britholite-(Nd,Th)		Britholite-(Nd,U) $x = 0,25$	Britholite-(Nd,U) $x = 0,5$ vibro-broyage 30Hz		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	Raman	IR	Raman	
-	430	-	430	430	-	430	} $\delta_s$ (P-O)
-	444	-	446	444	-	443	
518	-	510-520	-	-	524	-	} $\delta_{as}$ (Si-O)
568	579	560, 569	579	560	560,570	558, 579	
575	589	576	589	580-589	-	589	} $\delta_{as}$ (P-O) <sup>a</sup>
604	605	602	601	605	604	606	
-	-	-	-	689	684	694	U-O
880-890	860	844	858	862	-	860	$v_s$ (Si-O)
-	910	-	910	-	-	-	$v_{as}$ (Si-O) ?
934	-	926-960	-	-	942	-	$v_{as}$ (Si-O) <sup>b</sup>
956-966	962		960	962	962	962	$v_s$ (P-O) <sup>b</sup>
-	-	-	-	-	-	1000	} $v_{as}$ (P-O)
1038	1032	1040	1028	1037	1044	1036	
-	1049	-	1046	1050	-	1045	
-	-	-	1064	-	-	-	
1094	-	1098	-	-	1092	-	

<sup>a</sup> : recouvrement possible entre  $\delta_{as}$  (P-O) et  $\delta_{as}$  (Si-O)

<sup>b</sup> : recouvrement possible entre  $v_{as}$  (Si-O) et  $v_s$  (P-O)



#### **II.2.4. Etude de l'incorporation de l'uranium dans la structure britholite en fonction de la température de traitement thermique**

Afin d'identifier les étapes successives et les réactions chimiques associées à l'incorporation de l'uranium dans la britholite, mais aussi à la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , l'incorporation de l'uranium dans la structure britholite a été suivie en fonction de la température de traitement thermique. Le rôle joué par  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  lors de la calcination a été particulièrement étudié au cours de ce travail.

La première étude a consisté à entreprendre des traitements thermiques pour plusieurs températures (comprises entre 800 et 1400°C) pendant des durées constantes de 6 heures, sur un mélange des réactifs vibro-broyés (correspondant à la stœchiométrie de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ ). Après chaque traitement thermique, la poudre a été broyée manuellement puis un diagramme DRX a été enregistré (Figure 34 et annexe A2.2). La chimie de l'uranium étant très colorée, des modifications significatives de la couleur des échantillons traduisant des réactions d'oxydo-réduction de l'uranium lors du traitement thermique ont également été observées (Figures 35 et 36). Enfin, pour des températures supérieures à 900°C, les échantillons et plus particulièrement les phases apatites/britholites, ont été analysés par MASE. Pour tous les éléments constitutifs de cette phase, les variations des pourcentages massiques en fonction de la température de calcination ont été reportées sur la Figure 37. Corrélativement, la variation des paramètres de maille de la phase apatite/britholite est reportée sur la Figure 38 pour les diverses températures de traitement thermique étudiées.

L'analyse des diagrammes DRX (Figure 34) a permis de mettre en évidence plusieurs intermédiaires réactionnels, lesquels ont contribué à une meilleure compréhension des problèmes intervenant lors de l'incorporation de l'uranium dans la britholite. Pour des températures inférieures à 700°C, seules les raies de diffraction des rayons X de l'oxyde d'uranium sont présentes sur les diagrammes DRX. A partir de 700°C, les raies caractéristiques d'une phase apatite apparaissent. A 800°C, la formation d'un composé de structure apatitique est avérée. La composition déterminée par MASE est très proche de celle de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Il est également possible de détecter la présence de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Enfin un composé identifié comme  $\text{CaUO}_4$ , déjà reporté dans la littérature, est formé par réaction entre le monoxyde de calcium et le dioxyde d'uranium [25,26]. L'une des particularités de cette phase réside dans sa couleur jaune prononcée (Figure 36a). Il est donc probable que ce composé, dont les raies caractéristiques sont présentes sur les diagrammes DRX des solides obtenus après traitement à 900°C et à 1000°C, soit responsable de la couleur jaune des solides préparés après calcination entre 800 et 1000°C (clichés 35b, 35c et 35d).

Entre 900 et 1000°C, la cristallinité de  $\text{CaUO}_4$  et de la fluoroapatite semble s'améliorer. Aucun composé supplémentaire n'est observé par DRX. Les résultats de MASE montrent que

de faibles quantités d'uranium et de silicium sont incorporées dans la structure apatitique. Corrélativement, les valeurs affinées des paramètres de maille paraissent en bon accord avec celles reportées pour la phase apatite (Figure 38).

A partir de 1100°C, les raies associées à  $\text{CaUO}_4$  disparaissent progressivement du diagramme au profit de celles de l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (structure fluorite), phase précédemment mentionnée dans le manuscrit. Le mélange présente alors une couleur vert sombre probablement liée à une réduction partielle de l'uranium (VI) présent dans  $\text{CaUO}_4$ . Dès 1200°C, les raies de  $\text{CaUO}_4$  ont totalement disparu au profit de celles de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ . La variation des paramètres de maille (Figure 38) semble indiquer que le néodyme et le silicium sont incorporés dans la structure apatitique pour former la britholite dès 1100°C. En revanche, l'uranium n'est que partiellement incorporé.

Pour des températures de traitement thermique supérieures à 1300°C, la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  est toujours détectée sur les diagrammes DRX, mais l'intensité relative des raies associées à cette phase diminue sensiblement. Pour de telles températures de calcination, la couleur des solides laisse présager d'une réduction significative de l'uranium au degré d'oxydation (IV) (clichés 35g et 35h). De plus, les résultats de MASE révèlent que la britholite formée est présente avec deux compositions distinctes. La première, qui correspond à une fraction d'uranium incorporé proche de celle désirée (8,5 % en masse) demeure minoritaire (symboles vides de la Figure 37). La phase britholite majoritaire ne contient qu'un faible pourcentage massique d'uranium (voisin de 3 %). Cette incorporation simultanée de l'uranium et des groupements silicate se traduit par une légère augmentation des paramètres de maille à 1390°C.

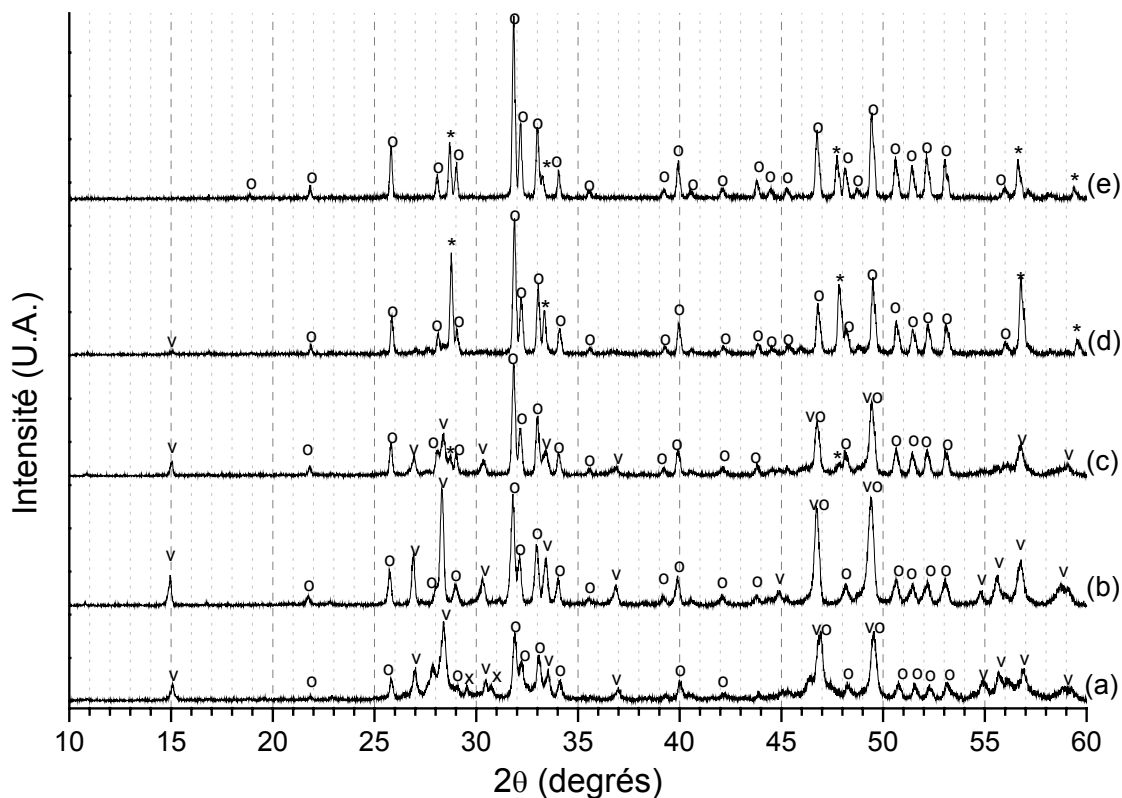


Figure 34. Variation des diagrammes DRX en fonction de la température du traitement thermique lors de la synthèse de la britholite-(Nd,U) ( $t = 6$  heures) :  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$  (a),  $\theta = 1000^{\circ}\text{C}$  (b),  $\theta = 1100^{\circ}\text{C}$  (c),  $\theta = 1200^{\circ}\text{C}$  (d) et  $\theta = 1390^{\circ}\text{C}$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (x), de  $\text{CaUO}_4$  (v), de la fluoroapatite ou de la britholite (o) et de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (\*).

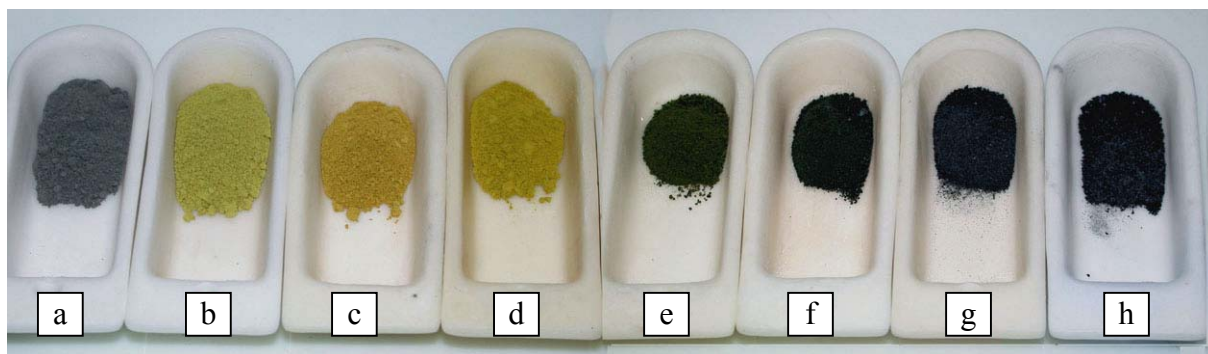


Figure 35. Photographie des poudres synthétisées en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures) : mélange des réactifs (a), solide traité à  $800^{\circ}\text{C}$  (b), à  $900^{\circ}\text{C}$  (c), à  $1000^{\circ}\text{C}$  (d), à  $1100^{\circ}\text{C}$  (e), à  $1200^{\circ}\text{C}$  (f), à  $1300^{\circ}\text{C}$  (g) et à  $1390^{\circ}\text{C}$  (h).

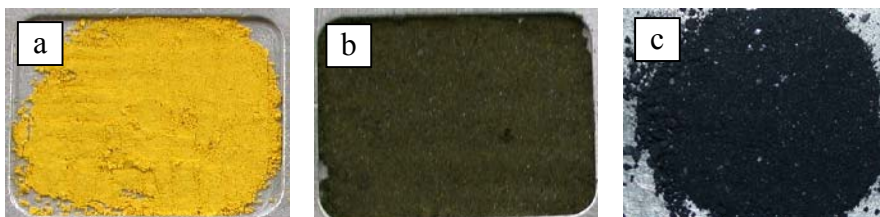


Figure 36. Photographie de certains intermédiaires réactionnels :  $\text{CaUO}_4$  ( $1000^{\circ}\text{C}$ , air) (a),  $\text{CaUO}_{3,66}$  ( $1000^{\circ}\text{C}$ , Ar) (b) et  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  ( $1390^{\circ}\text{C}$ , Ar) (c).

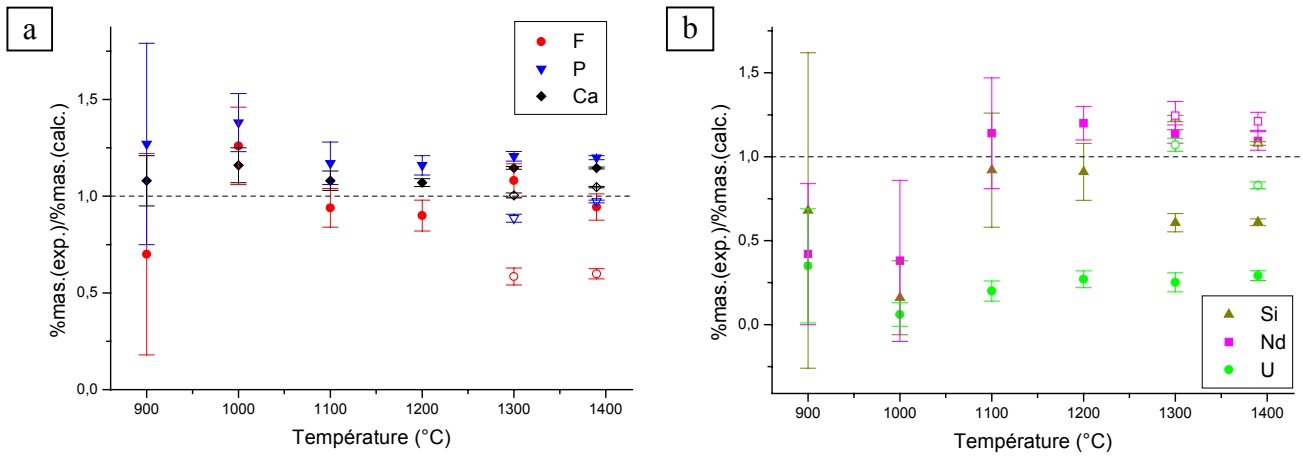


Figure 37. Variation des pourcentages massiques déterminés par MASE rapportés à ceux attendus, pour chaque élément constitutif de la britholite-(Nd,U) : Ca, P, F (a) et Si, Nd, U (b) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Phase britholite majoritaire : symboles pleins. Phase britholite minoritaire : symboles vides.

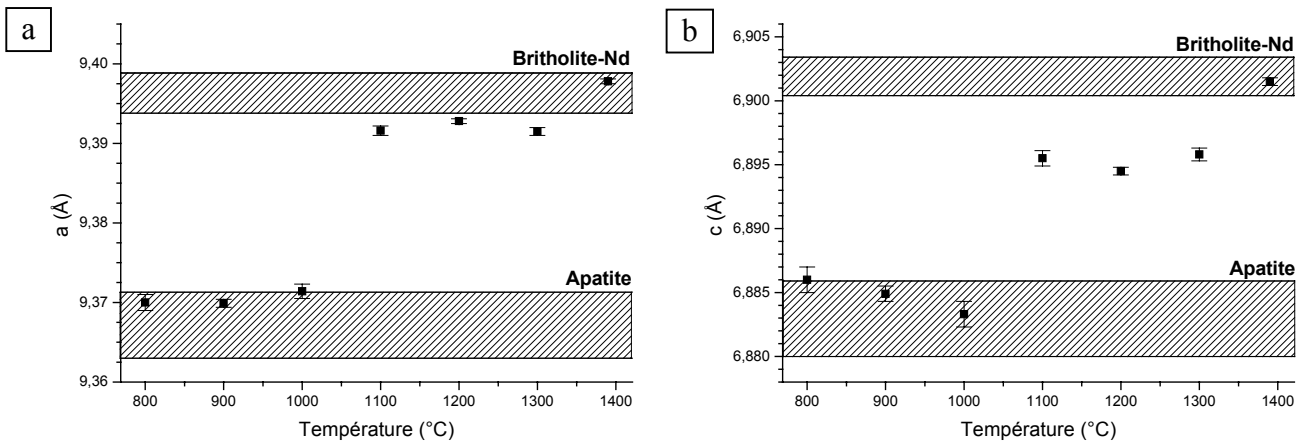
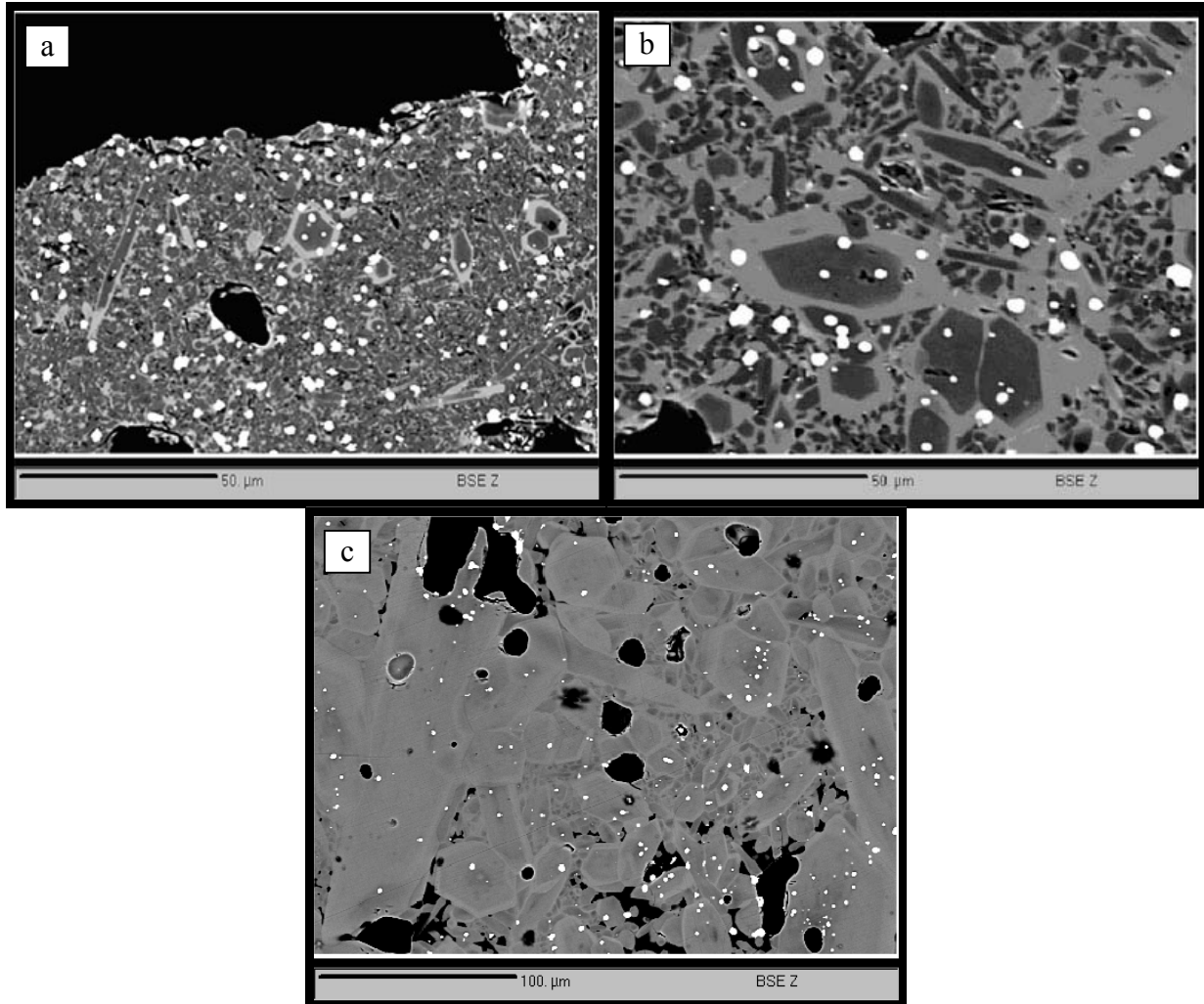


Figure 38. Variation des paramètres de maille  $a$  (a) et  $c$  (b) de la phase de structure apatite/britholite en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées indiquent les zones dans lesquelles évoluent les paramètres pour chaque phase d'après la littérature ou d'après les résultats de ce travail : apatites [9,10] et britholite-Nd [5].

Les clichés en mode BSE d'échantillons de britholites-(Nd,U) traités à 1300°C et à 1390°C pendant 6 heures ou 12 heures sont présentés sur la Figure 39.



**Figure 39.** Clichés en mode BSE d'échantillons de britholites-(Nd,U) traités à 1300°C pendant 6 heures (a), à 1390°C pendant 6 heures (b) et à 1390°C pendant 12 heures (c).

A 1300°C (cliché 39a), les grains de britholite-(Nd,U) paraissent de petite taille (inférieure à 10 μm). Ils sont majoritairement sombres sur les clichés, traduisant une faible incorporation de l'uranium. Néanmoins, une phase britholite riche en uranium, est observée en périphérie de ces grains. Sur le cliché 39b, après traitement thermique à 1390°C, les grains de britholite sont de plus grande taille (10-20 μm). Corrélativement, l'occurrence de la phase claire (enrichie en uranium) semble plus importante qu'à 1300°C. Cette observation pourrait traduire la présence de phénomènes de diffusion de l'uranium de la périphérie vers l'intérieur des grains, l'uranium provenant vraisemblablement de la décomposition de l'uranate de calcium. Cette hypothèse a été confirmée en réalisant un traitement thermique du même

mélange de réactifs à 1390°C pendant 12 heures (cliché 39c). La phase britholite ainsi formée (taille des grains comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ ) paraît uniforme et contient alors environ 8 % en masse d'uranium, tandis que les grains d'uranate de calcium de petite taille semblent se décomposer en surface.

A la lueur des résultats obtenus, il apparaît que la formation de la phase  $\text{CaUO}_4$  puis de la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  correspond à un paramètre clef de l'incorporation de l'uranium dans la britholite. Ainsi, afin de mieux cerner les réactions impliquées dans la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  lors de la synthèse des britholites-(Nd,U), une étude spécifique du système CaO-UO<sub>2</sub> a été développée (annexe A4.).

Il ressort de cette étude que l'observation de cette phase a déjà été reportée dans la littérature sous la forme de solution solide  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta}$ , formée par réaction entre CaO et UO<sub>2</sub> sous vide dans un four en graphite [26]. Pialoux *et al.* ont ainsi constaté la formation de  $\text{CaUO}_4$  à partir de 1100°C, puis sa réduction en  $\text{CaUO}_3$  pour des températures supérieures à 1200°C, et finalement en  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta}$  au-delà de 1400°C.

L'analyse par DRX des échantillons de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a révélé des paramètres de maille inférieurs à ceux reportés dans la littérature [26] : il est alors envisageable que l'uranium soit présent dans cette phase à la fois au degré d'oxydation (IV) et (VI). Afin de vérifier cette hypothèse, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman et par MASE.

Les résultats de la spectroscopie Raman révèlent que l'uranium présent dans  $\text{CaUO}_4$  et  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  n'existe pas sous la forme d'ion moléculaire uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  (absence de bande située vers 870  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les expériences de MASE, qui ont consisté à quantifier le calcium, l'uranium et l'oxygène ont, quant à elles, révélé d'une part la variabilité du rapport U/Ca, mais aussi la possibilité d'une présence simultanée de U(IV) et U(VI), la répartition de l'uranium entre ces deux degrés d'oxydation étant très variable : de 0 à 63 % pour l'uranium (VI). Il serait intéressant d'entreprendre des expériences de spectroscopie de photoélectrons X sur  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (et également sur  $\text{CaUO}_4$ ) afin de déterminer la quantité d'uranium (VI) présente au sein des matériaux.

*A partir des différents résultats acquis au cours de ce travail, il paraît possible de résumer l'incorporation partielle de l'uranium dans la structure de la britholite.*

*A partir de 800°C, le carbonate de calcium se décompose en monoxyde de calcium lequel réagit avec le dioxyde d'uranium pour former l'uranate de calcium  $\text{CaUO}_4$  jusqu'à 1000°C. Simultanément, la fluoroapatite puis la britholite-Nd sont formées. Ces résultats ne sont pas sans rappeler ceux de Pialoux et al. [26] qui ont observé l'oxydation de l'uranium tétravalent lors de la calcination de  $\text{UO}_2$  avec  $\text{CaO}$ , y compris lors de traitements thermiques réalisés sous vide dans un four de graphite.*

*Pour des températures supérieures à 1000°C, la réduction partielle de l'uranium (VI) conduit à la disparition de  $\text{CaUO}_4$  au profit de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , ce qui paraît cohérent avec les résultats reportés dans la littérature [26]. Cette réduction de l'uranium hexavalent s'accompagne de l'incorporation progressive de l'uranium tétravalent au sein de la structure britholite. La gamme de températures pour lesquelles se produisent les réactions de formation de  $\text{CaUO}_4$  puis de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  est inférieure de près de 200°C à celle reportée par Pialoux et al., très probablement en raison d'une plus grande réactivité des poudres liée à l'étape de vibro-broyage des réactifs.*

*Cette réduction de l'uranium à haute température pourrait être expliquée par la présence des groupements phosphate qui stabilisent les degrés d'oxydation les plus faibles de plusieurs éléments à haute température. Cela a déjà été observé dans le cas du plutonium (IV) et du cérium (IV), éléments réduits au degré d'oxydation (III) en présence de groupements phosphate, pour former la monazite  $\text{PuPO}_4$  ou  $\text{CePO}_4$  [27,28]. Cette propriété de réduction a aussi été mise en évidence pour l'uranium lors de la préparation de  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  par calcination sous air de  $\text{UCl}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce dernier cas, l'uranium initialement tétravalent s'oxyde, sous air, jusqu'à 600°C en uranyle, lequel se réduit partiellement entre 600 et 800°C. Finalement, pour des températures supérieures à 800°C, la proportion entre l'uranium tétravalent et hexavalent s'établit à 1, valeur caractéristique de celle relevée dans  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  [29]. Ce type de réaction pourrait alors expliquer la coexistence d'uranium (IV) et (VI) au sein de la phase d'uranate de calcium.*

## II.2.5. Influence du taux de substitution sur l'incorporation de l'uranium

Les études précédentes ont montré que l'incorporation de l'uranium intervenait généralement au sein de la structure britholite à des pourcentages massiques d'uranium compris entre 5 et 8 % (au lieu des 10 % prévus). Afin de vérifier l'existence (ou non) d'une limite d'incorporation de l'uranium dans la structure, plusieurs échantillons de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été élaborés, en considérant les conditions optimales retenues dans les paragraphes précédents.

### II.2.5.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Après traitement thermique, les différents échantillons de britholite-(Nd,U)  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été caractérisés par DRX (Figure 40). Tous les diagrammes présentent les raies caractéristiques de la britholite mais aussi les raies caractéristiques de l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ . Pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{PO}_4)_{4,75}(\text{SiO}_4)_{1,25}\text{F}_2$ , l'intensité de la raie principale de la phase uranate de calcium est faible, ce qui laisse présager d'une bonne incorporation de l'uranium pour cette composition. En revanche, dès lors que la valeur de  $x$  est supérieure à 0,5, l'intensité des raies de la phase uranate de calcium augmente avec le taux d'incorporation d'uranium visé, ce qui semble confirmer une incorporation très partielle de l'uranium. Cette observation est à corrélérer avec l'observation des raies caractéristiques de la phase  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ , phase hôte de la fraction de silicium excédentaire.

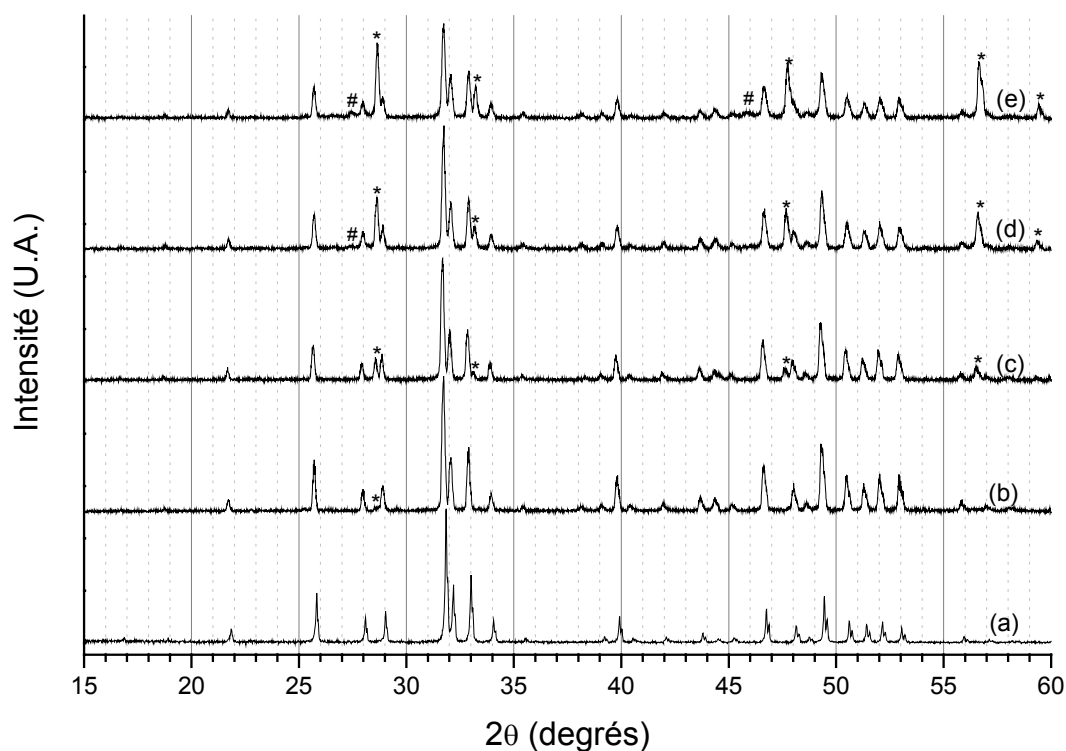


Figure 40. Diagrammes DRX des britholites de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  avec  $x = 0$  (a),  $x = 0,25$  (b),  $x = 0,5$  (c),  $x = 0,75$  (d), et  $x = 1$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (\*) et de  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (#).



II.2.5.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Les résultats de MASE obtenus pour les britholites-(Nd,U) (Tableau 24) montrent que l'incorporation de l'uranium est satisfaisante pour les échantillons tels que  $x \leq 0,5$ . En effet, l'échantillon  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,75}\text{U}_{0,25}(\text{PO}_4)_{4,75}(\text{SiO}_4)_{1,25}\text{F}_2$  présente une composition conforme à celle attendue tandis que pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  (correspondant à 10,3 % en masse d'uranium), l'incorporation atteint 8,5 % en masse.

En revanche, pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,5, une limite d'incorporation de l'uranium, proche de 8 - 9 % en masse est observée. Pour ces échantillons, la fraction manquante d'uranium dans la structure britholite est remplacée par un excès de calcium, ce qui conduit malgré tout à un rapport molaire (Si+P)/(Ca+Nd+U) égal à 6/10.

Tableau 24. Résultats de MASE des britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

	$x = 0,25$		$x = 0,5$		$x = 0,75$			$x = 1$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp. (Phase I)	Exp. (Phase II)	Calc.	Exp.
% mas. (O)	33,9	34,4 ± 0,2	33,2	34,2 ± 0,3	32,6	34,8 ± 0,2	35,8 ± 0,2	32,0	35,4 ± 0,2
% mas. (F)	3,4	2,1 ± 0,2	3,3	1,7 ± 0,2	3,2	1,9 ± 0,1	3,0 ± 0,2	3,2	2,0 ± 0,3
% mas. (Si)	3,1	3,1 ± 0,1	3,7	3,6 ± 0,1	4,2	3,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	4,7	3,4 ± 0,6
% mas. (P)	13,0	13,4 ± 0,2	12,1	12,6 ± 0,2	11,2	13,3 ± 0,1	15,9 ± 0,3	10,3	13,7 ± 0,7
% mas. (Ca)	31,9	32,4 ± 0,4	31,2	32,4 ± 0,2	30,6	33,9 ± 0,1*	37,0 ± 0,4*	30,0	35,8 ± 0,6*
% mas. (Nd)	9,5	9,8 ± 0,6	6,2	7,0 ± 0,3	3,1	3,8 ± 0,3	3,0 ± 0,3	---	---
% mas. (U)	5,2	4,8 ± 0,2	10,3	8,5 ± 0,2	15,1	9,0 ± 0,1	3,6 ± 0,5	19,8	9,6 ± 1,2
Rapports molaires									
Si/P	0,263	0,254 ± 0,010	0,333	0,316 ± 0,008	0,412	0,273 ± 0,005	0,122 ± 0,011	0,500	0,275 ± 0,063
Nd/Ca	0,083	0,084 ± 0,006	0,056	0,060 ± 0,002	0,028	0,031 ± 0,002	0,023 ± 0,002	---	---
U/Ca	0,028	0,025 ± 0,001	0,056	0,044 ± 0,001	0,083	0,044 ± 0,003	0,016 ± 0,003	0,111	0,046 ± 0,006
(Si+P)/(Nd+U+Ca)	0,600	0,607 ± 0,005	0,600	0,599 ± 0,003	0,600	0,602 ± 0,003	0,601 ± 0,004	0,600	0,604 ± 0,006
Formules obtenues									
Ca	9	9,02 ± 0,11	9	9,05 ± 0,06	9	9,53 ± 0,03*	9,86 ± 0,11*	9	9,81 ± 0,16*
Nd	0,75	0,76 ± 0,05	0,5	0,54 ± 0,02	0,25	0,30 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0	0
U	0,25	0,22 ± 0,01	0,5	0,40 ± 0,01	0,75	0,42 ± 0,01	0,16 ± 0,02	1	0,44 ± 0,06
PO <sub>4</sub>	4,75	4,84 ± 0,07	4,5	4,55 ± 0,07	4,25	4,84 ± 0,04	5,49 ± 0,10	4	4,87 ± 0,25
SiO <sub>4</sub>	1,25	1,23 ± 0,04	1,5	1,44 ± 0,04	1,75	1,32 ± 0,04	0,67 ± 0,04	2	1,33 ± 0,23
F	2	1,22 ± 0,12	2	1,01 ± 0,12	2	1,10 ± 0,06	1,67 ± 0,11	2	1,16 ± 0,17
O	0	0,27 ± 0,01	0	0,45 ± 0,01	0	0,37 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0	0,15 ± 0,01

\* Interférence relevée au cours des analyses entre l'uranium et le calcium et se traduisant par une surestimation du calcium.

Une limite d'incorporation de l'uranium dans la britholite a déjà été reportée dans la littérature par El Ouenzerfi *et al.* [30]. En effet, les résultats ont montré une limite d'incorporation de l'uranium pour  $x \approx 0,4$  dans le cadre de la préparation d'échantillons de formule  $\text{Ca}_a\text{La}_b\text{U}_x(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_c$  (avec  $a + b + x = 10$ ,  $a$  et  $b$  proches de 5 et  $0 \leq x \leq 0,8$ ).

Pour des valeurs supérieures de  $x$ , le système est constitué de britholite, de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{U}_3\text{O}_8$  [30]. Même si les deux familles de britholites préparées diffèrent de par les rapports molaires  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  et  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ , une corrélation peut-être réalisée entre les résultats reportés par El Ouenzerfi *et al.* et ceux acquis au cours de cette étude. Toutefois, l'auteur ne fournit pas de raison particulière à cette limite d'incorporation de l'uranium.

### II.2.5.3. Affinement des paramètres de maille

Les paramètres et le volume de maille affinés à partir des diagrammes DRX reportés sur la Figure 40, en considérant le groupe d'espace  $P6_3/m$  [5] sont reportés dans le Tableau 25 tandis que leur variation en fonction du taux de substitution prévu est reportée sur la Figure 41.

**Tableau 25. Paramètres de maille obtenus pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).**

$x_{\text{attendu}}$	Composition *	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
0	$\text{Ca}_{9,11}\text{Nd}_{1,02}(\text{PO}_4)_{5,15}(\text{SiO}_4)_{1,00}\text{F}_{0,35}\text{O}_{0,73}$	9,402 (2)	6,9022 (15)	528,4 (4)	148 (0,0041 ; 33)
0,25	$\text{Ca}_{9,02}\text{Nd}_{0,76}\text{U}_{0,22}(\text{PO}_4)_{4,84}(\text{SiO}_4)_{1,23}\text{F}_{1,22}\text{O}_{0,27}$	9,399 (2)	6,8959 (15)	527,5 (4)	170 (0,0038 ; 31)
0,50	$\text{Ca}_{9,05}\text{Nd}_{0,54}\text{U}_{0,40}(\text{PO}_4)_{4,55}(\text{SiO}_4)_{1,44}\text{F}_{1,01}\text{O}_{0,45}$	9,397 (2)	6,8973 (15)	527,5 (4)	128 (0,0039 ; 40)
0,75	$\text{Ca}_{9,30}\text{Nd}_{0,29}\text{U}_{0,41}(\text{PO}_4)_{4,73}(\text{SiO}_4)_{1,29}\text{F}_{1,07}\text{O}_{0,35}$	9,392 (2)	6,8948 (15)	526,7 (4)	173 (0,0035 ; 33)
1	$\text{Ca}_{9,56}\text{U}_{0,43}(\text{PO}_4)_{4,74}(\text{SiO}_4)_{1,29}\text{F}_{1,13}\text{O}_{0,17}$	9,383 (2)	6,8898 (15)	525,4 (4)	198 (0,0028 ; 36)

\* Composition de la phase majoritaire calculée d'après les résultats de MASE (Tableau 24).

D'après ces études, il apparaît que les variations des paramètres et du volume de maille demeurent faibles (0,2 % selon  $a$  et  $c$ , soit 0,6 % selon  $V$ ). Par ailleurs, toutes les valeurs sont inférieures à celles obtenues pour la britholite-Nd, traduisant le remplacement du néodyme par l'uranium ( $^{\text{VII}}\text{r}_{\text{Nd}}^{3+} = 1,05 \text{ \AA}$  ;  $^{\text{VII}}\text{r}_{\text{U}}^{4+} = 0,95 \text{ \AA}$ ) et des groupements phosphate par les groupements silicate. Ainsi, une diminution quasi-linéaire des paramètres de maille est observée pour  $0 \leq x \leq 0,5$  en raison de la substitution couplée  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{U}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$  ce qui apparaît en bon accord avec les résultats de MASE reportés dans le Tableau 25. En revanche, pour les valeurs de  $x$  supérieures à 0,5, la fraction de groupements silicate incorporés décroît alors que la proportion d'uranium demeure à peu près constante. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant d'observer une diminution des paramètres de maille.

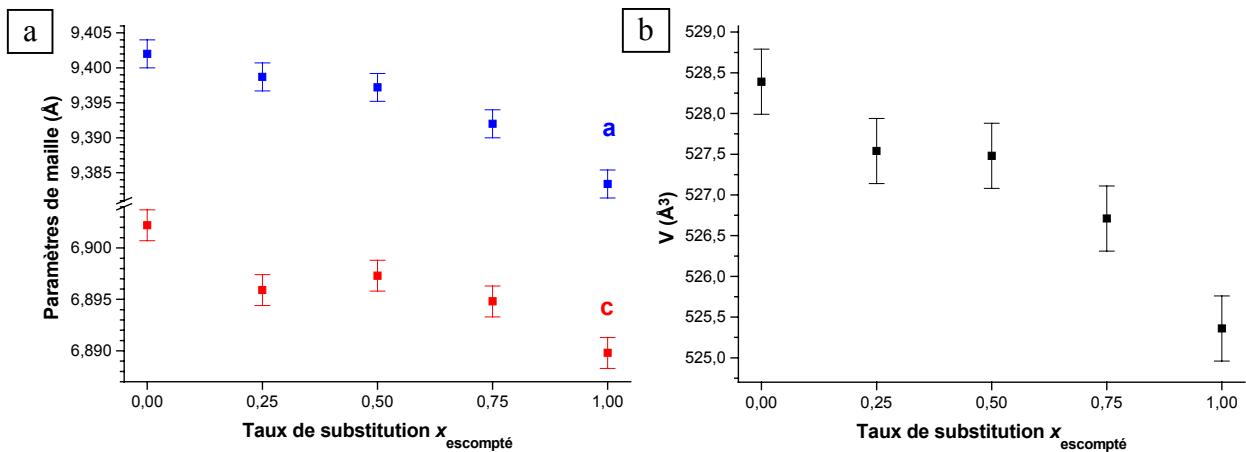


Figure 41. Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (a) et du volume de maille (b) des britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  pour  $0 \leq x_{\text{attendu}} \leq 1$ .

L'utilisation des conditions optimales de synthèse (étape de vibro-broyage des réactifs à une fréquence de 30 Hz pendant 15 minutes suivie d'une calcination à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte) a permis d'élaborer des échantillons de britholites contenant des pourcentages massiques d'uranium inférieurs ou égaux à 8 %. En revanche, pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,5, les tentatives de préparation d'échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  ont mis en évidence une limite d'incorporation de l'uranium de 8 à 9 % en masse (Figure 42). Les échantillons sont alors polyphasés, constitués de britholite-(Nd,U), de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  et de  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ .

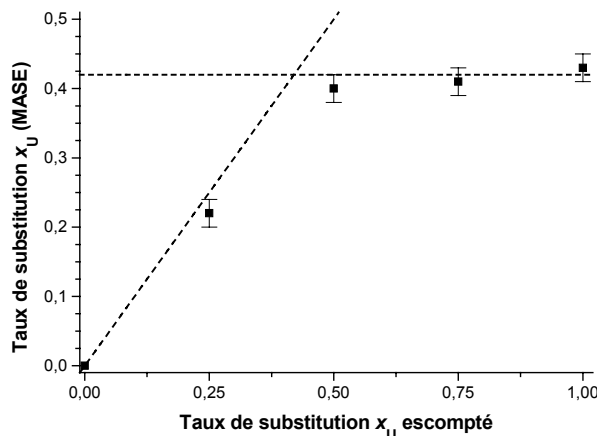


Figure 42. Variation du taux d'incorporation  $x_U$  expérimental en fonction de celui prévu pour les britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ .

Cette limite d'incorporation est probablement liée à la formation de  $\text{CaUO}_4$  puis de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  lors du traitement thermique. Dans ces conditions, une optimisation supplémentaire des conditions de synthèse, visant à empêcher la formation de  $\text{CaUO}_4$  ou à accélérer la disparition de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  pourrait améliorer l'incorporation de l'uranium au sein de la britholite.

### **II.2.6. Incorporation simultanée du thorium et de l'uranium dans la structure de la britholite**

L'incorporation du thorium dans la britholite à partir de  $\text{ThO}_2$  a été réalisée avec succès. Cette incorporation intervient entre 1000 et 1100°C alors que celle de l'uranium (à partir de  $\text{UO}_2$ ) n'intervient que pour des températures supérieures à 1200°C. Dans ces conditions, il est apparu intéressant d'étudier l'incorporation simultanée du thorium et de l'uranium (IV) au sein de la britholite en utilisant les solutions solides de formule  $\text{Th}_{1-z}\text{U}_z\text{O}_2$  en tant que réactifs. Dans ce but, plusieurs solutions solides ( $z = 0,11 - 0,25 - 0,50 - 0,67$ ) ont été préparées dans le but d'élaborer les britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  ( $x = z/2$ ) en conservant les conditions de synthèse optimisées pour la préparation des échantillons précédents (vibro-broyage des réactifs à 30 Hz pendant 15 minutes, puis calcination à 1390°C pendant 6 heures).

#### *II.2.6.1. Caractérisation des échantillons par MASE*

Les échantillons ont d'abord été caractérisés par MASE. Les observations en mode BSE des différents échantillons ont révélé des composés très homogènes, une seule composition dans la phase britholite ayant été mise en évidence pour chaque échantillon (Tableau 21). Ces observations ont également révélé la présence de faibles quantités de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ . Par ailleurs, les pourcentages élémentaires déterminés confirment l'incorporation quantitative et simultanée du thorium et de l'uranium au sein du matériau. Les deux rapports molaires  $(\text{Nd}+\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$  et  $(\text{Si}+\text{P})/(\text{Ca}+\text{Nd}+\text{Th}+\text{U})$  sont en parfaite adéquation avec la formule espérée en considérant la substitution couplée  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{An}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$ . Pour chaque échantillon, une valeur moyenne de  $x$ ,  $\bar{x}$ , a été déterminée (Tableau 27).

Tableau 26. Résultats de MASE pour les britholites  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5-x}U_x(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  pour diverses valeurs de  $x$ .

	$x = 0,055$		$x = 0,125$		$x = 0,25$		$x = 0,335$	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
% mas. (O)	33,2	34,1 ± 0,2	33,2	34,0 ± 0,1	33,2	34,0 ± 0,2	33,4	34,0 ± 0,7
% mas. (F)	3,3	1,6 ± 0,2	3,3	1,7 ± 0,1	3,3	1,6 ± 0,1	3,3	1,7 ± 0,1
% mas. (Si)	3,7	3,5 ± 0,2	3,7	3,5 ± 0,2	3,7	3,8 ± 0,1	3,6	3,8 ± 0,2
% mas. (P)	12,1	12,6 ± 0,1	12,1	12,6 ± 0,2	12,1	12,2 ± 0,1	12,1	12,3 ± 0,3
% mas. (Ca)	31,3	31,4 ± 0,2	31,3	31,6 ± 0,2	31,3	31,9 ± 0,3	31,2	32,1 ± 0,4
% mas. (Nd)	6,3	6,4 ± 0,3	6,3	6,6 ± 0,4	6,3	6,4 ± 0,2	6,3	6,3 ± 0,3
% mas. (Th)	9,0	9,2 ± 0,2	7,5	7,5 ± 0,2	5,0	4,7 ± 0,3	3,3	3,5 ± 0,1
% mas. (U)	1,1	1,1 ± 0,1	2,6	2,3 ± 0,1	5,2	5,3 ± 0,2	6,9	6,4 ± 0,2
Rapports molaires								
Si/P	0,333	0,309 ± 0,021	0,333	0,306 ± 0,017	0,333	0,346 ± 0,011	0,333	0,338 ± 0,009
U/Th	0,124	0,122 ± 0,008	0,333	0,29 ± 0,01	1,00	1,10 ± 0,07	2,03	1,77 ± 0,09
Nd+U+Th/Ca	0,111	0,113 ± 0,004	0,111	0,113 ± 0,005	0,111	0,110 ± 0,003	0,111	0,107 ± 0,003
(Si+P)/(Nd+U+Th+Ca)	0,600	0,612 ± 0,005	0,600	0,606 ± 0,006	0,600	0,603 ± 0,004	0,600	0,60 ± 0,01
Formules obtenues								
Ca	9	8,98 ± 0,06	9	8,98 ± 0,06	9	9,01 ± 0,08	9	9,03 ± 0,11
Nd	0,5	0,51 ± 0,02	0,5	0,53 ± 0,03	0,5	0,5 ± 0,02	0,5	0,49 ± 0,02
Th	0,445	0,45 ± 0,01	0,375	0,38 ± 0,01	0,25	0,23 ± 0,01	0,165	0,17 ± 0,01
U	0,055	0,05 ± 0,01	0,125	0,11 ± 0,01	0,25	0,25 ± 0,01	0,335	0,30 ± 0,01
PO <sub>4</sub>	4,5	4,67 ± 0,04	4,5	4,64 ± 0,07	4,5	4,48 ± 0,04	4,5	4,48 ± 0,11
SiO <sub>4</sub>	1,5	1,44 ± 0,08	1,5	1,42 ± 0,08	1,5	1,55 ± 0,04	1,5	1,51 ± 0,08
F	2	0,96 ± 0,12	2	1,00 ± 0,06	2	0,95 ± 0,06	2	0,99 ± 0,06
O	0	0,38 ± 0,01	0	0,46 ± 0,01	0	0,43 ± 0,01	0	0,47 ± 0,01

### II.2.6.2. Caractérisation des échantillons par DRX.

Les diagrammes DRX des échantillons  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5-x}U_x(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  révèlent que tous les échantillons présentent la structure de la britholite (Figure 43). Pour les échantillons tels que  $x = 0,055$  et  $x = 0,125$ , aucune raie caractéristique de  $CaU_2O_{5+y}$  n'est mise en évidence. En revanche, ces raies sont observées pour les échantillons correspondant à  $x = 0,25$  et à  $x = 0,335$ . Toutefois, les faibles intensités associées semblent conforter l'idée d'une meilleure incorporation de l'uranium (IV) lors de ce type d'expériences.

Les paramètres de maille des différentes britholites-(Nd,Th,U) ont été affinés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X (Tableau 27), tandis que leur variation en fonction du taux de substitution du thorium par l'uranium (IV) est reportée sur la Figure 44.

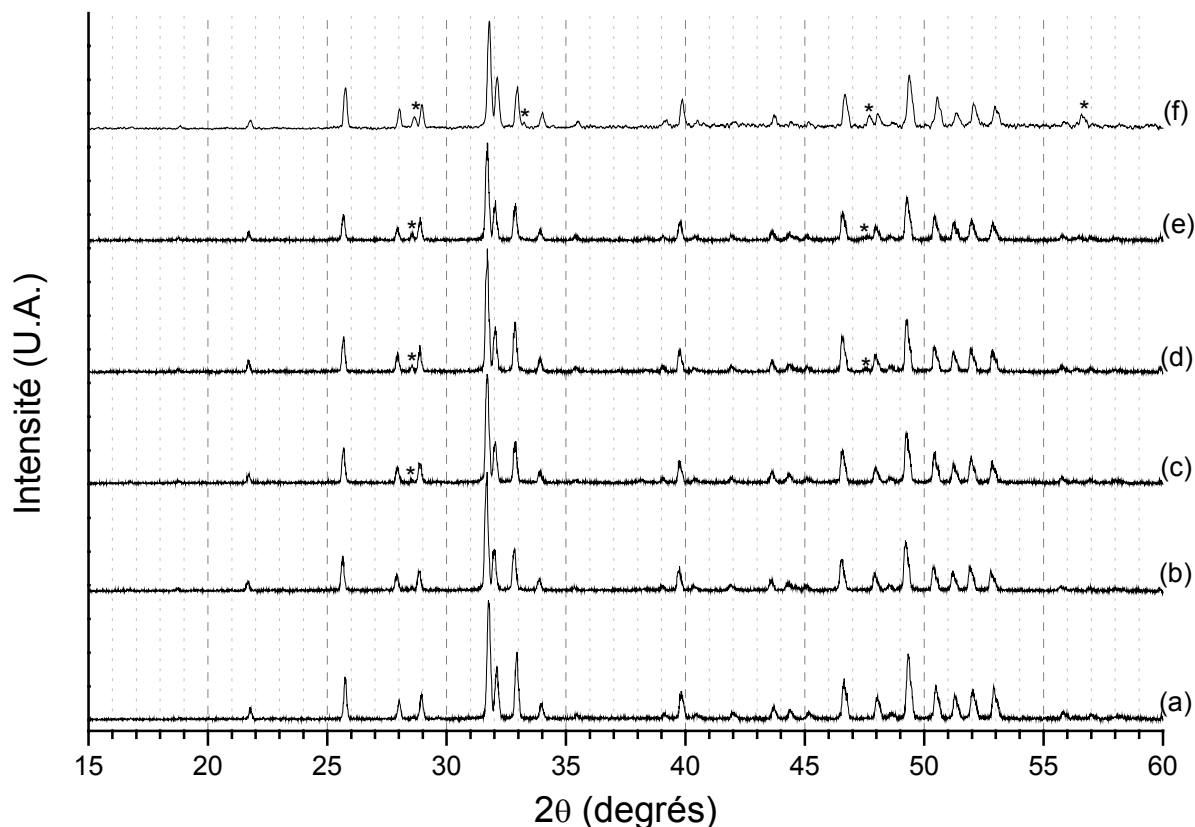


Figure 43. Diagrammes DRX d'échantillons de britholites de formule  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5-x}U_x(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  avec  $x = 0$  (a),  $x = 0,055$  (b),  $x = 0,125$  (c),  $x = 0,25$  (d),  $x = 0,335$  (e) et  $x = 0,5$  (préparé par pastillage des réactifs) (f). Raies caractéristiques de  $CaU_2O_{5+y}$  (\*).

Tableau 27. Paramètres de maille obtenus pour  $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5-x}U_x(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).

$x_{\text{attendu}}$	$\bar{x}$ (MASE)	SiO <sub>4</sub> /PO <sub>4</sub> (MASE)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
0	0	0,34 ± 0,02	9,413 (2)	6,9116 (15)	530,3 (4)	159 (0,0038 ; 33)
0,055	0,05	0,31 ± 0,02	9,415 (2)	6,9150 (15)	530,8 (4)	159 (0,0038 ; 33)
0,125	0,11	0,31 ± 0,02	9,412 (2)	6,9132 (15)	530,4 (4)	135 (0,0045 ; 33)
0,25	0,26	0,35 ± 0,01	9,410 (2)	6,9097 (15)	529,9 (4)	148 (0,0041 ; 33)
0,375	0,32	0,34 ± 0,01	9,408 (2)	6,9085 (15)	529,5 (4)	202 (0,0030 ; 33)
0,5 *	0,42	0,36 ± 0,02	9,404 (2)	6,9051 (15)	528,8 (4)	202 (0,0038 ; 26)

\* échantillon obtenu par pastillage des réactifs, calcination à 1390°C pendant 6 heures, polissage puis broyage.

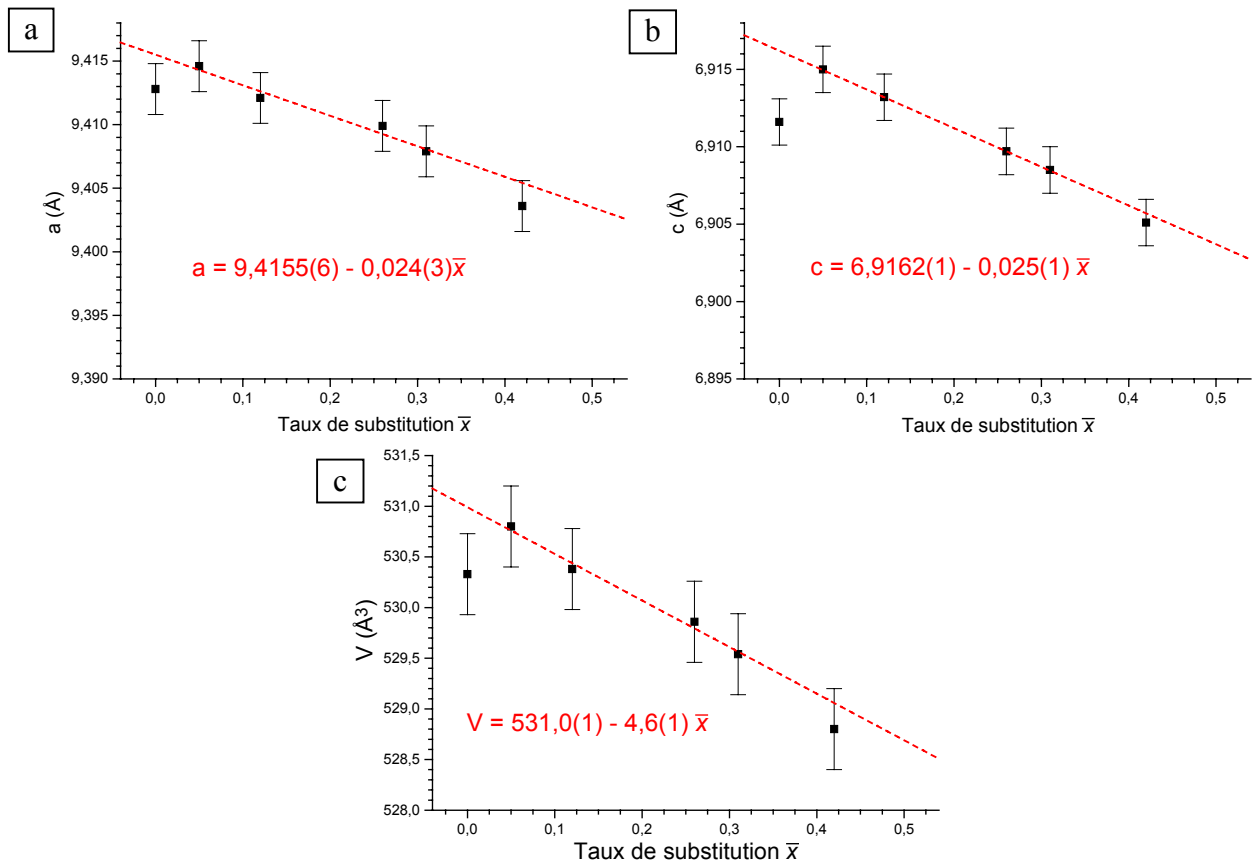


Figure 44. Variation des paramètres de maille  $a$  (a),  $c$  (b) et du volume de maille (c) des britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) en fonction du taux de substitution du thorium par l'uranium.

Les paramètres de maille des échantillons de britholites-(Nd,Th,U) diminuent de manière linéaire à mesure que le thorium est remplacé par l'uranium (IV) au sein du solide. Cette observation résulte d'une part de la constance du rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  (voisin de 0,33) lequel n'affecte donc pas les paramètres de maille et, d'autre part, de la substitution du thorium par l'uranium, de rayon ionique plus faible ( $r_{\text{U}^{4+}}^{\text{VII}} = 0,95 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Th}^{4+}}^{\text{VII}} = 1,00 \text{ \AA}$ ). Il est alors possible d'obtenir les paramètres de maille de la britholite-(Nd,U) ( $x = 0,5$ ),  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ , par extrapolation des relations observées. Les valeurs obtenues correspondent à :  $a = 9,404 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,904 \text{ \AA}$  et  $V = 528,7 \text{ \AA}^3$ , valeurs comparables à celles déjà relevées pour la britholite-(Nd,U) ( $x = 0,5$ ) (Tableau 27), préparée par pastillage dans le but d'optimiser l'incorporation de l'uranium (IV) au sein du matériau.

*D'après l'ensemble des résultats acquis jusqu'à présent, l'incorporation de l'uranium (IV) dans la britholite paraît délicate. En effet, sans l'étape de vibro-broyage initiale, seule une faible fraction de l'uranium est incorporée dans la phase majoritaire (environ 3,5 % en masse d'uranium dans la britholite).*

*L'utilisation d'une étape de vibro-broyage permet d'augmenter de manière significative la quantité d'uranium (IV) incorporée dans la britholite, à partir du réactif  $UO_2$ , jusqu'à des valeurs proches de celles espérées pour des taux d'incorporation massiques inférieurs ou égaux à 10 %. Néanmoins, les analyses ont montré la formation d'une phase secondaire enrichie en uranium, identifiée comme  $CaU_2O_{5+y}$ . La formation de  $CaUO_4$ , en tant qu'intermédiaire réactionnel, intervenant dès 800°C, s'accompagne de l'oxydation de U(IV) en U(VI). Ce composé paraît déterminant pour la formation de l'uranate de calcium  $CaU_2O_{5+y}$  pour des températures supérieures, et peut expliquer la faible incorporation de l'uranium au sein de la britholite. D'après les résultats obtenus, l'uranium est très probablement présent dans  $CaU_2O_{5+y}$  à l'état tétravalent et hexavalent (mais pas sous forme d'ion moléculaire  $UO_2^{2+}$ ).*

*Il apparaît donc clairement que les problèmes d'incorporation d'uranium dans la structure britholite résultent des propriétés d'oxydo-réduction de l'uranium. A contrario, la valeur du rayon ionique de l'uranium en coordinence VII, plus petit que celui du thorium ( $r_{Th}^{4+} = 1,00 \text{ \AA}$ ,  $r_U^{4+} = 0,95 \text{ \AA}$ ) ne paraît pas jouer ici un rôle limitant pour l'incorporation de l'uranium.*

*Deux méthodes ont permis d'incorporer l'uranium en minimisant considérablement la formation de  $CaU_2O_{5+y}$ . La première a consisté à procéder à un pastillage des réactifs vibro-broyés préalablement au traitement thermique à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte. Dans ces conditions, le pourcentage massique d'uranium incorporé est proche de celui souhaité, tandis que la phase  $CaU_2O_{5+y}$  est principalement localisée à la surface de la pastille et dans les pores du matériau. La seconde méthode a résidé dans l'incorporation simultanée d'uranium (IV) et de thorium à partir des solutions solides  $Th_{1-x}U_xO_2$  en tant que réactifs urano-thorifères. Dans de telles conditions expérimentales (vibro-broyage à 30 Hz pendant 15 minutes puis calcination à 1390°C pendant 6 heures), la formation de  $CaU_2O_{5+y}$  est nettement limitée tandis que l'incorporation de l'uranium est augmentée pour atteindre 92 à 100 % de la quantité attendue.*



### **II.3. Incorporation du cérium (IV) dans la britholite**

Comme cela a déjà été mentionné, l'incorporation du cérium dans la britholite a aussi été étudiée en complément de celles relatives au thorium et à l'uranium, dans le but de simuler l'incorporation du plutonium. En effet, cet élément présente de grandes similitudes avec le plutonium tant d'un point de vue stérique ( $r_{\text{Pu}^{4+}}^{\text{VII}} = 0,91 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VII}} = 0,92 \text{ \AA}$  [31]), que de par les propriétés d'oxydo-réduction de ces deux éléments, lesquels peuvent conduire à une réduction à haute température en présence d'ions phosphate [27,28].

Comme lors de l'incorporation du thorium et de l'uranium dans la britholite, l'incorporation du cérium a été suivie en fonction de la température de traitement thermique dans le cadre de l'élaboration et de la caractérisation d'un échantillon de britholite de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ .

#### **II.3.1. Incorporation du cérium (IV) dans la structure de la britholite en fonction de la température de traitement thermique**

Les échantillons de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  ont été préparés à partir d'un mélange de poudres de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{CeO}_2$ , pris dans les conditions stœchiométriques. Après une étape de vibro-broyage à 30 Hz pendant 15 minutes, le mélange a été fractionné en aliquotes, lesquelles ont été traitées à différentes températures comprises entre 800 et 1390°C pendant 6 heures.

L'analyse des diagrammes DRX enregistrés sur les échantillons calcinés pour plusieurs températures intéressantes (Figure 45) permet de mettre en évidence la formation d'un système polyphasé dès 800°C. Les principales phases identifiées correspondent à une phase de structure apatite, à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et enfin à un oxyde de cérium dont la stœchiométrie est mal définie (raies observées intermédiaires entre celles de  $\text{CeO}_2$  [32] et de  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  [33]). D'après ces analyses, les raies caractéristiques de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  disparaissent à partir de 900°C, température pour laquelle apparaissent celles de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (intermédiaire réactionnel disparaissant lui-même au-delà de 1200°C). Enfin, les raies DRX de l'oxyde  $\text{CeO}_x$  ( $1,7 < x < 2$ ) sont aussi observées sur les diagrammes jusqu'à une température voisine de 1000°C. Au-delà de 1100°C, les raies de  $\text{CeO}_2$  [32] sont aussi présentes mais leur intensité diminue jusqu'à 1200°C, température à partir de laquelle seules les raies caractéristiques de la britholite sont observées.

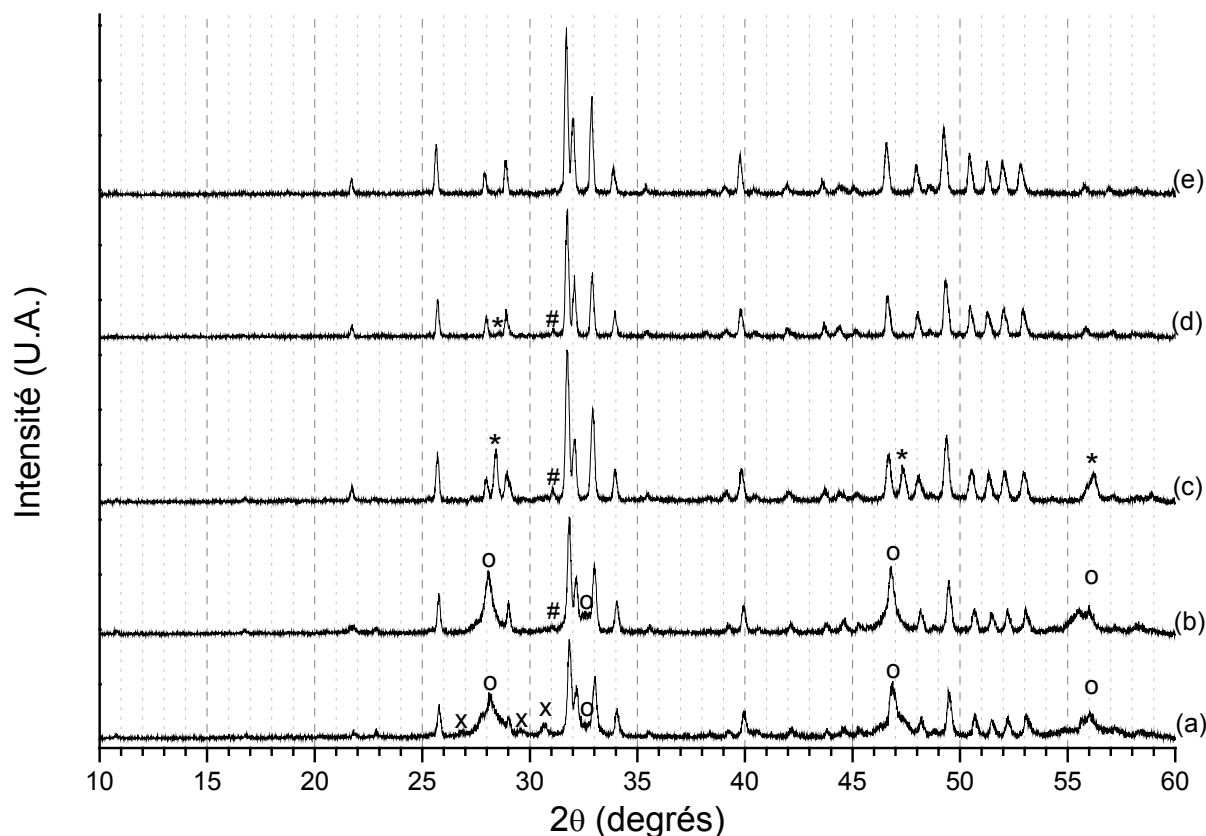


Figure 45. Diagrammes DRX d'une britholite-(Nd,Ce) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures) :  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$  (a),  $\theta = 900^{\circ}\text{C}$  (b),  $\theta = 1100^{\circ}\text{C}$  (c),  $\theta = 1200^{\circ}\text{C}$  (d) et  $\theta = 1390^{\circ}\text{C}$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (x), de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (#), de  $\text{CeO}_2$  (\*) et de  $\text{CeO}_x$  ( $1,7 < x < 2$ ) (o).

Les paramètres de maille de la phase apatite/britholite affinés pour chaque température de calcination sont reportés dans le Tableau 28 tandis que leur variation est présentée sur la Figure 46. Pour des températures inférieures à  $1000^{\circ}\text{C}$ , le composé présente une structure apatite dans laquelle peu de groupements silicate, de cérium et de néodyme sont incorporés. Entre  $1000$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ , le composé présente une composition intermédiaire entre l'apatite et la britholite, traduisant une incorporation progressive du néodyme et du cérium, ce qui paraît en bon accord avec l'observation des diagrammes DRX. Pour des températures supérieures ou égales à  $1200^{\circ}\text{C}$ , les solides présentent la structure britholite, tandis que les variations des paramètres de maille indiquent une incorporation progressive du cérium au sein de la britholite.

Tableau 28. Paramètres de maille de la phase majoritaire apatite/britholite en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures).

$\theta$ (°C)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$	Composé
800	9,3710 (4)	6,8857 (4)	523,66 (7)	139 (0,0036 ; 40)	Apatite
900	9,3700 (4)	6,8840 (6)	523,4 (1)	96 (0,0052 ; 40)	Apatite
1000	9,3791 (8)	6,8918 (9)	525,0 (2)	66 (0,0086 ; 35)	Apatite / Britholite
1100	9,3933 (6)	6,8978 (6)	527,1 (1)	84 (0,0068 ; 35)	Apatite / Britholite
1200	9,4071 (4)	6,9045 (4)	529,15 (7)	148 (0,0041 ; 33)	Britholite
1300	9,4077 (4)	6,9134 (4)	529,89 (7)	155 (0,0039 ; 33)	Britholite
1400	9,4077 (3)	6,9168 (4)	530,16 (7)	148 (0,0041 ; 33)	Britholite

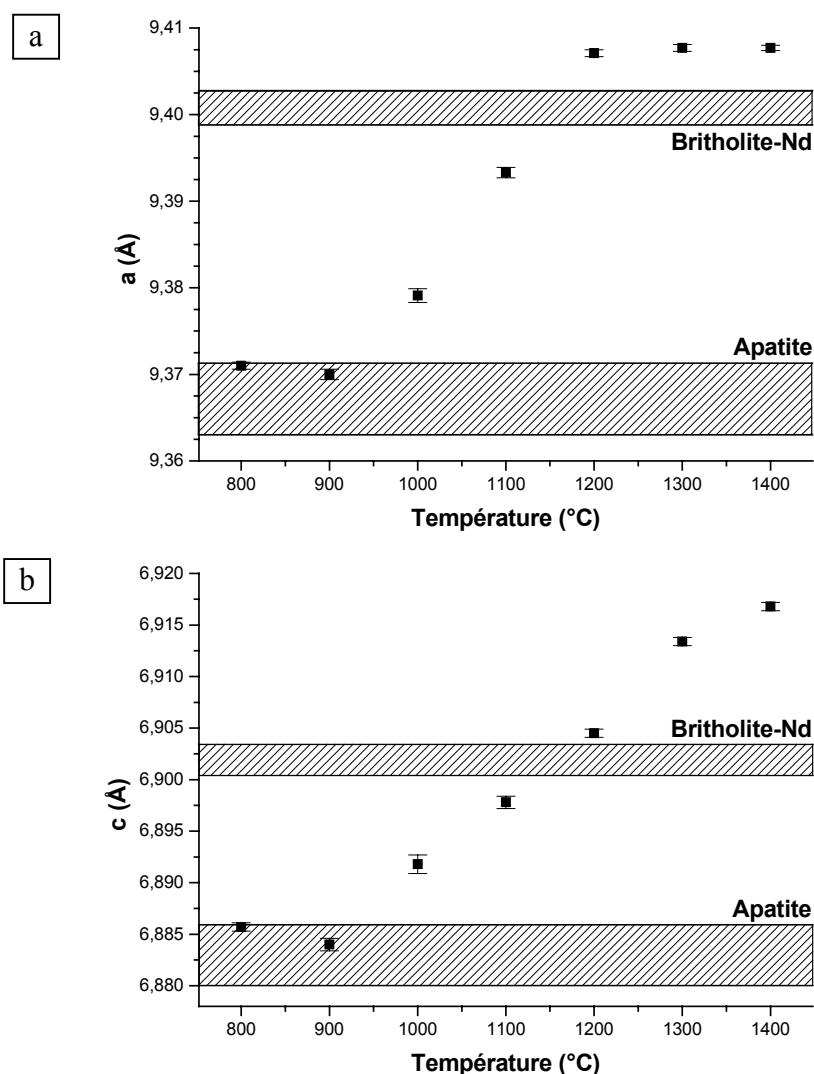


Figure 46. Variation des paramètres de maille  $a$  (a) et  $c$  (b) de la phase majoritaire apatite/britholite en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées correspondent aux domaines de variations des paramètres pour chaque phase.

### II.3.2. Optimisation des conditions d'élaboration et d'incorporation du cérium tétravalent

Comme lors des études d'incorporation du thorium ou de l'uranium au sein de la structure britholite, une tentative d'optimisation des conditions de synthèse (en terme de broyage et de nature de l'atmosphère) a été entreprise pour incorporer le cérium. Pour ce faire, plusieurs conditions de synthèse ont été étudiées (vibro-broyage à 15 Hz ou à 30 Hz ; calcination à 1390°C, pendant 6 heures, sous atmosphère inerte ou non). Des tentatives de détermination du degré d'oxydation du cérium ont été menées à partir de plusieurs méthodes de caractérisation.

#### II.3.2.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Les diagrammes enregistrés pour plusieurs conditions initiales de synthèse (Figure 47) révèlent les raies caractéristiques de la phase britholite et l'absence de phases secondaires telles que CeO<sub>2</sub>, indiquant une bonne incorporation du cérium dans la structure de la britholite.

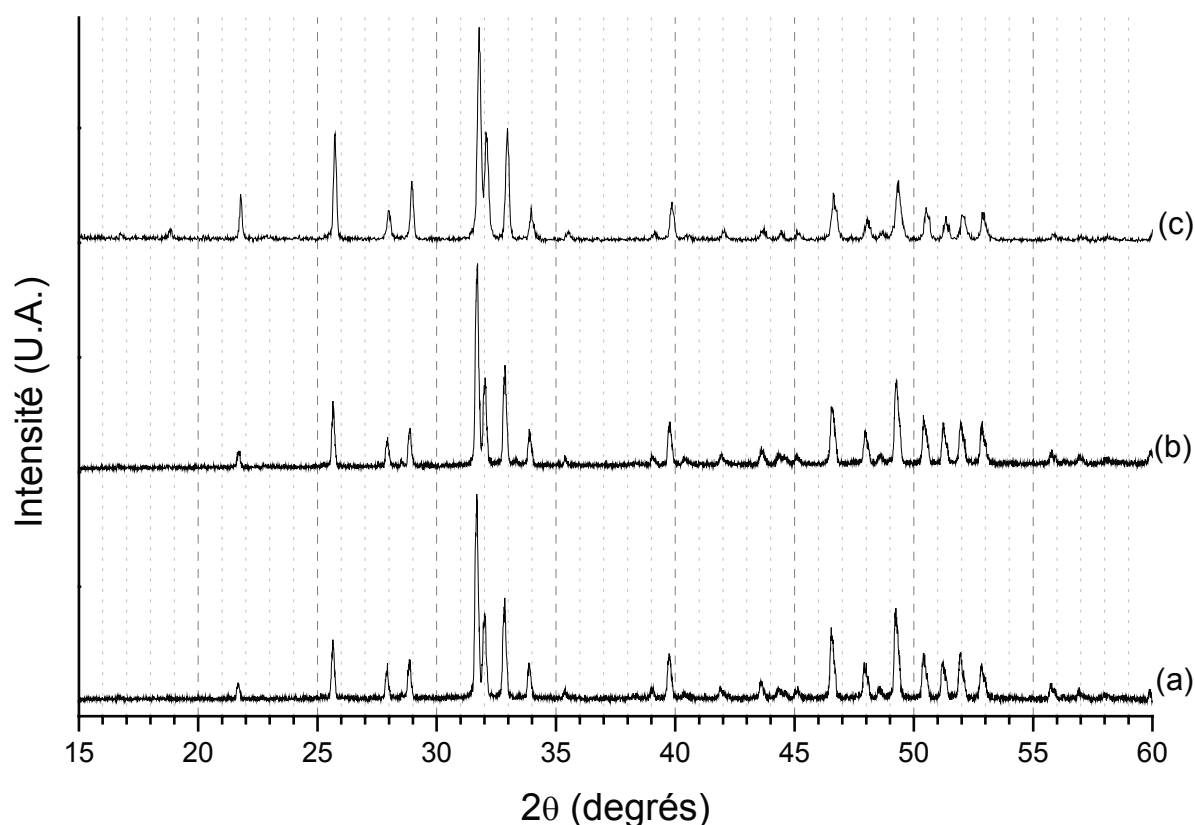


Figure 47. Diagrammes DRX des échantillons de britholites-(Nd,Ce) élaborés via différentes conditions de synthèse ( $\theta = 1390^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 6$  heures) : atmosphère inerte et vibro-broyage 15 Hz (a), atmosphère inerte et vibro-broyage 30 Hz (b), air et vibro-broyage 15 Hz (c)

**Tableau 29.** Affinement des paramètres de maille des échantillons de britholite-(Nd,Ce) selon les conditions de synthèse retenues ( $\theta = 1390^\circ\text{C}$ ,  $t = 6$  heures).

Echantillon		$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
Vibro-broyage 15 Hz – Argon		9,4094 (3)	6,9101 (3)	529,84 (5)	202 (0,0030 ; 33)
Vibro-broyage 30 Hz – Argon	Ech. 1	9,4029 (2)	6,9065 (3)	528,82 (5)	215 (0,0030 ; 31)
	Ech. 2	9,4077 (3)	6,9168 (4)	530,16 (7)	148 (0,0041 ; 33)
Vibro-broyage 15 Hz – Air		9,4071 (6)	6,9123 (6)	529,7 (1)	91 (0,0061 ; 36)
Vibro-broyage 30 Hz – Air		9,4044 (2)	6,9169 (3)	529,80 (5)	215 (0,0030 ; 31)

Pour l'ensemble des échantillons préparés, l'affinement des paramètres de maille a conduit à des valeurs fluctuantes selon les conditions expérimentales initiales (Tableau 29), traduction très probable d'une réaction d'oxydoréduction du cérium au sein des échantillons. En effet, il est difficile de prévoir les paramètres de la britholite-(Nd,Ce), selon que le cérium est tri- ou tétravalent. D'une part, il existe une grande différence entre le rayon ionique du cérium en coordinence VII selon qu'il est tri- ou tétravalent :  ${}^{\text{VII}}\text{r}_{\text{Ce}^{4+}} = 0,92 \text{ \AA}$  et  ${}^{\text{VII}}\text{r}_{\text{Ce}^{3+}} = 1,07 \text{ \AA}$ . D'autre part, si le cérium est trivalent, comme le néodyme, la proportion de groupements silicate assurant la compensation de charge doit être moins importante que dans le cas de l'incorporation de cérium tétravalent. Or les groupements silicate ont une influence importante sur les dimensions de la maille cristalline. A la vue des valeurs affinées des paramètres de maille, il est probable qu'une fraction de cérium ne soit pas au degré d'oxydation (IV) mais plutôt (III).

### *II.3.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE*

Afin de compléter les études de caractérisation par DRX, les échantillons ont été caractérisés par MASE (Tableau 30). Les résultats obtenus montrent le rôle majeur de l'atmosphère gazeuse sur l'insertion du cérium (IV) dans la structure de la britholite. En premier lieu, pour tous les échantillons, le rapport molaire (Si+P)/(Ca+Ce+Nd) s'établit autour de 0,6, valeur en bon accord la formule de la britholite.

En second lieu, pour les échantillons pulvérulents synthétisés à  $1390^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte, l'incorporation du cérium apparaît satisfaisante (pourcentage massique du cérium voisin de la valeur attendue c'est-à-dire 6,3 %) confirmant ainsi les observations pressenties par l'étude des diagrammes DRX. En revanche, un défaut de silicium est constaté pour les échantillons calcinés sous atmosphère inerte ce qui pourrait traduire une réduction partielle du cérium (IV) en cérium (III). Le rapport molaire  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  s'établit entre 0,23 et 0,27, valeurs comprises entre 1/3 (stœchiométrie correspondant à l'incorporation quantitative de

cérium (IV)) et 1/5 (stœchiométrie correspondant à l'incorporation quantitative de cérium (III)). En revanche, pour les deux autres échantillons, calcinés sous air, le rapport molaire  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  est voisin de 1/3 valeur en accord avec l'incorporation majoritaire de cérium (IV) au sein du solide. Il est donc apparu nécessaire d'entreprendre des analyses complémentaires afin de déterminer précisément la valence du cérium dans ces divers composés.

**Tableau 30. Résultats de MASE des britholites-(Nd,Ce) en fonction des différentes conditions de synthèse ( $\theta = 1390^\circ\text{C}$ ,  $t = 6$  heures).**

	Calc.	Vibro-broyage 15 Hz Argon	Vibro-broyage 30 Hz Argon	Vibro-broyage 15 Hz Air	Vibro-broyage 30 Hz Air
% mas.(O)	34,8	34,7 ± 0,2	36,6 ± 0,2	34,5 ± 0,4	36,2 ± 0,3
% mas.(F)	3,4	3,6 ± 0,2	0,2 ± 0,1	2,5 ± 0,4	1,9 ± 0,2
% mas.(Si)	3,8	2,9 ± 0,1	3,3 ± 0,2	3,7 ± 0,4	4,0 ± 0,4
% mas.(P)	12,6	13,7 ± 0,2	13,6 ± 0,3	12,6 ± 0,5	13,4 ± 0,4
% mas.(Ca)	32,6	32,3 ± 0,3	33,0 ± 0,1	34,3 ± 0,6	32,4 ± 0,3
% mas.(Ce)	6,3	6,3 ± 0,2	6,5 ± 0,3	6,0 ± 0,6	5,6 ± 0,3
% mas.(Nd)	6,5	6,5 ± 0,3	6,8 ± 0,3	6,4 ± 0,7	6,4 ± 0,4
<b>Rapports molaires</b>					
Si/P	0,333	0,233 ± 0,010	0,266 ± 0,023	0,33 ± 0,05	0,33 ± 0,04
Nd/Ca	0,056	0,056 ± 0,003	0,057 ± 0,002	0,052 ± 0,006	0,055 ± 0,003
Ce/Ca	0,056	0,056 ± 0,002	0,056 ± 0,003	0,050 ± 0,006	0,049 ± 0,003
(Si+P)/ (Ca+Ce+Nd)	0,600	0,610 ± 0,006	0,604 ± 0,005	0,572 ± 0,011	0,641 ± 0,008
<b>Formule attendue</b>			<b>Formules proposées</b>		
Ca	9	8,92 ± 0,08	9,17 ± 0,03	9,07 ± 0,16	8,47 ± 0,08
Nd	0,5	0,50 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,47 ± 0,05	0,42 ± 0,02
Ce	0,5	0,50 ± 0,02	0,52 ± 0,02	0,45 ± 0,05	0,47 ± 0,03
PO <sub>4</sub>	4,5	4,91 ± 0,07	4,88 ± 0,11	4,31 ± 0,17	4,52 ± 0,13
SiO <sub>4</sub>	1,5	1,14 ± 0,04	1,30 ± 0,01	1,41 ± 0,15	1,48 ± 0,15
F	2	2,06 ± 0,11	0,11 ± 0,06	1,37 ± 0,22	1,06 ± 0,11
O	0	-	0,78 ± 0,01	0,72 ± 0,01	-

II.3.2.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin de tenter de déterminer le degré d'oxydation du cérium au sein des échantillons préparés et de quantifier le rapport Ce(IV)/Ce(III), des expériences de spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement à Nancy. Les pics des orbitales 3d du cérium ont été particulièrement étudiés à travers l'enregistrement de spectres entre 875 à 925 eV. Comme les spectres de photoélectrons X du cérium (III) et (IV) sont très différents dans cette région, la spectroscopie de photoélectrons X devrait permettre de différencier le cérium (III) du cérium (IV). Les spectres XPS correspondant aux électrons des orbitales 3d du cérium (IV) dans  $\text{CeO}_2$  et du cérium (III) dans le complexe  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{COO})_3$  [34] sont présentés sur la Figure 48a. Ceux du cérium (IV) dans le phosphate hydrogénophosphate de cérium hydraté ( $\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) et du cérium (III) dans la monazite  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$  sont reportés sur les Figures 48b et 48c. Il existe donc un bon accord entre les signaux obtenus dans  $\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  et dans  $\text{CeO}_2$ , d'une part, et dans le complexe de cérium (III) et la monazite  $\text{CePO}_4$ , d'autre part.

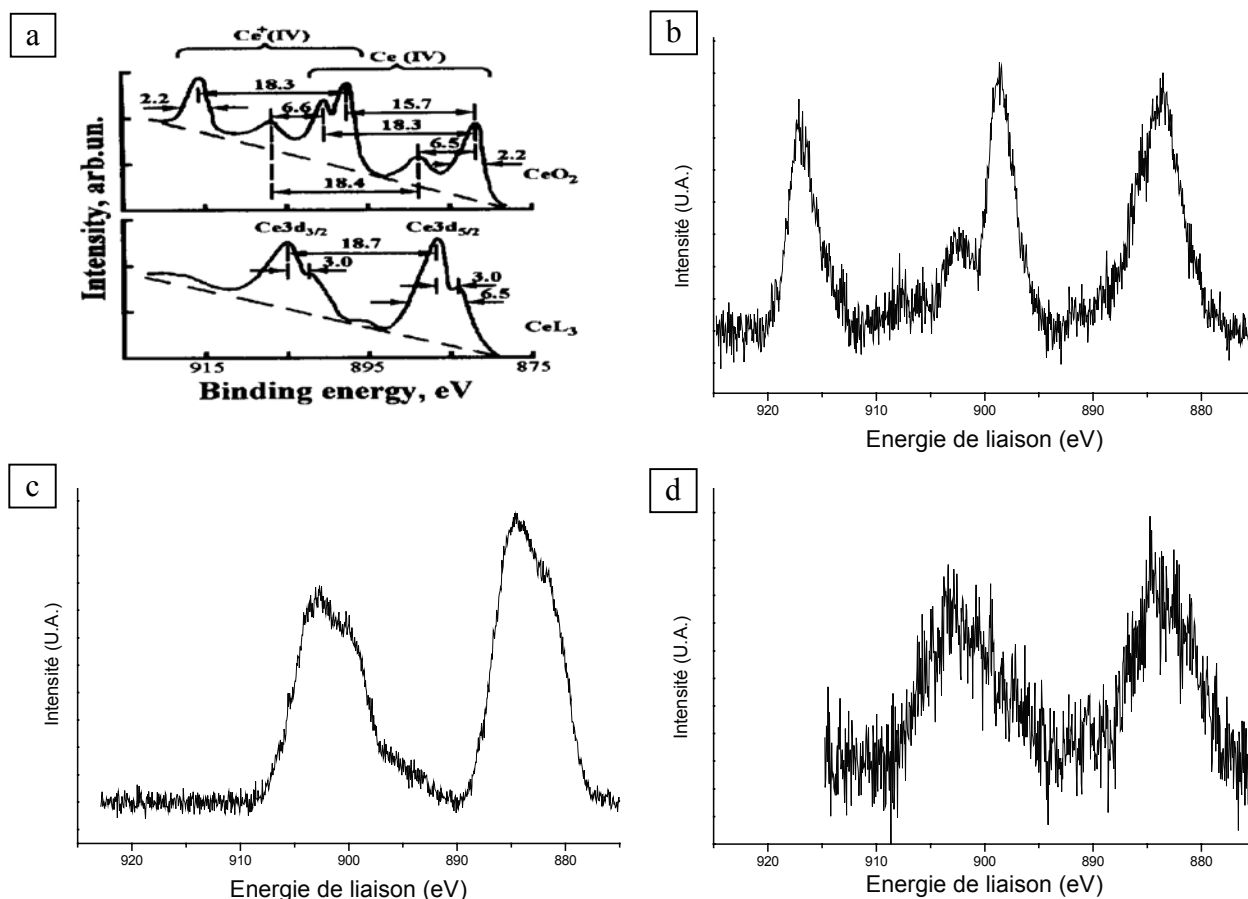


Figure 48. Spectres XPS bruts des orbitales 3d du cérium dans :  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$  et  $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{COO})_3$  (d'après [34]) (a),  $\text{PHPCe}^{\text{IV}}\text{H}$  (b)  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$  (c) et britholite-(Nd,Ce) (d).

Le spectre enregistré pour l'échantillon de britholite-(Nd,Ce) calciné sous atmosphère inerte ( $\theta = 1390^\circ\text{C}$ , 6 heures) est présenté sur la Figure 48d. A la vue de ce spectre et très probablement en raison d'une faible quantité de cérium présente au sein du matériau, le signal apparaît peu résolu et ne permet pas, a priori de lever l'ambiguïté sur le degré d'oxydation du cérium au sein des solides préparés.

*Suite aux travaux concernant l'incorporation quantitative du thorium et celle partielle de l'uranium au sein de la britholite, l'incorporation du cérium en tant que simulant du plutonium est apparue intéressante. Les résultats obtenus ont révélé, comme dans le cas d'autres matrices phosphatées, la réduction d'une fraction significative du cérium (IV) en cérium (III) au sein du solide. Dans ces conditions, le cérium peut être introduit dans la structure de la britholite aussi bien sous forme de cérium (III) que de cérium (IV), conduisant ainsi à l'élaboration d'un échantillon de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x-y}\text{Ce}_y^{\text{III}}\text{Ce}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , après une calcination à  $1390^\circ\text{C}$  sous argon. En revanche, une calcination du même mélange de réactifs sous air conduit à un composé incorporant majoritairement du cérium tétravalent. Malheureusement, des techniques complémentaires employées dans le but de confirmer les degrés d'oxydation du cérium dans la britholite, telles que le XANES, n'ont pas encore pu être utilisées. Compte tenu des fortes similitudes existant entre le cérium et le plutonium, une telle réduction lors de l'incorporation du plutonium dans la britholite est envisageable. Dans ces conditions, il conviendrait de procéder à la synthèse d'échantillons de britholites dopées avec du plutonium pour vérifier le comportement d'oxydoréduction de cet élément au sein de ce matériau.*



## II.4. Etude du frittage des britholites $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$

A partir des poudres de britholite-(Nd,Th) de formulation  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ , précédemment préparées, une étude préliminaire relative au frittage de tels matériaux a été menée afin de déterminer les meilleures conditions de frittage. La britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  a été élaborée en procédant à une étape de vibro-broyage des réactifs suivie d'une calcination du mélange à 1390°C pendant 6 heures. La britholite-(Nd,Th) ainsi obtenue a été vibro-broyée pendant 30 minutes (trois étapes de 10 minutes chacune) à une fréquence de 20 Hz, de manière à accroître la surface spécifique de la poudre de  $0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à environ  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Des pastilles ont ensuite été élaborées par pressage uniaxial (100-200 MPa) à température ambiante afin de pouvoir réaliser les expériences nécessaires.

### II.4.1. Etude dilatométrique.

Dans un premier temps, cette étude a concerné une étude dilatométrique qui a permis de déterminer les conditions optimales en terme de température de frittage (Figure 49). D'après ces résultats, il apparaît que la densification du matériau débute vers 1000°C. La vitesse de densification est maximale vers 1280-1300°C et le frittage semble achevé vers 1450°C. La densité de la pièce à cru utilisée pour cette étude atteint 72 %. Le retrait linéaire relatif mesuré selon l'épaisseur de la pastille est de 9,1 % à 1500°C. Dans l'hypothèse d'un retrait isotrope, la pastille devrait finalement présenter une densité voisine de 96 % de la valeur calculée d'après les données cristallographiques ( $d = 3,51$ ). Cette valeur paraît en bon accord avec celle relevée expérimentalement ( $95,5 \pm 1,5 \%$ ) et révèle un bon état de densification du matériau à cette température. Dans ces conditions, la température retenue pour entreprendre le frittage des échantillons de britholite-(Nd,Th) a été fixée entre 1300 et 1400°C.

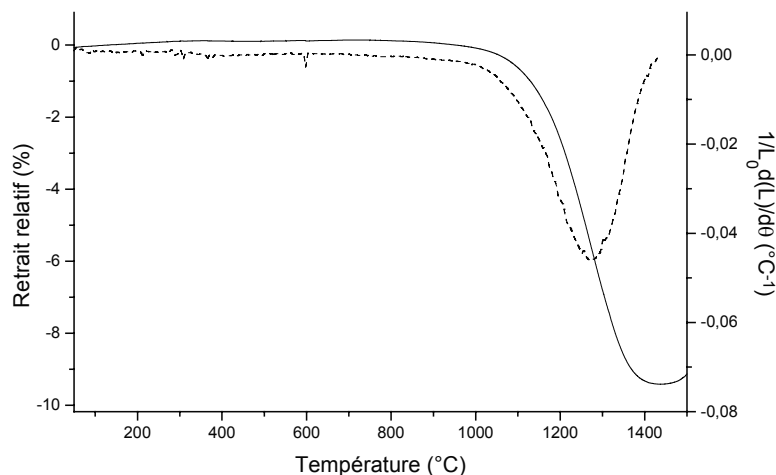


Figure 49. Variation de l'épaisseur d'un échantillon fritté de britholite-(Nd,Th) ( $x = 0,5$ ) : retrait linéaire relatif (trait plein) et dérivée  $1/L_0 \times dL/d\theta$  correspondante (pointillés).

#### **II.4.2. Etude isotherme**

La seconde partie de cette étude a consisté à calciner des pastilles de britholite-(Nd,Th), de même composition, à deux températures (1300°C et 1400°C), pendant 1, 3 et 6 heures. Après les traitements thermiques, les dimensions des échantillons (diamètre et épaisseur) ont été relevées permettant ainsi de calculer la densité géométrique (la différence entre cette densité relative et 100 % correspond à la porosité totale). La densité déterminée par pycnométrie à eau permet quant à elle d'accéder à la seule porosité fermée, après "dégazage de l'échantillon dans le fluide (il est important de signaler que cette valeur est généralement cohérente avec celle observée par pycnométrie à hélium).

La première constatation est que les pastilles calcinées à 1300°C pendant 6 heures présentent une densité géométrique de seulement 80 % (proche de la densité à cru) (Tableau 31). En revanche, les calcinations réalisées à 1400°C révèlent une augmentation progressive du taux de densification avec la durée du palier. Il est donc nécessaire de calciner les pastilles à 1400°C pendant 6 heures pour obtenir un taux de densification de 97-98 % tout à fait satisfaisant.

**Tableau 31. Densités relatives géométriques et mesurées dans l'eau, porosités ouverte et fermée des pastilles de britholite-(Nd,Th) en fonction de la température et de la durée du palier.**

Température (°C)	Durée palier (h)	Densité géométrique * (%)	Densité eau * <sup>a</sup> (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
1300	6	78 - 80	85 - 86	6 - 7	14 - 15
1400	1	84	88	4	12
1400	3	84	93	9	7
1400	6	94 - 95	97 - 98	3	2 - 3

\* incertitudes associées de 1 - 2 %.

<sup>a</sup> densité mesurée par pycnométrie à eau après dégazage des échantillons dans le fluide

Les pastilles de britholites-(Nd,Th) frittées à 1400°C pendant 1 et 6 heures ont été observées par microscopie électronique à balayage (Figure 50). Les clichés reportés sur les Figures 50a et 50b semblent confirmer les évolutions de porosité ouverte (celle relevée pour l'échantillon calciné pendant 6 heures étant très faible par rapport à celle de l'échantillon calciné pendant 1 heure). Les clichés 50b et 50c révèlent la formation de nombreux joints de grains attestant d'un frittage efficace et une porosité exclusivement intergranulaire. La taille des grains demeure très variable (comprise entre 2 et 20 µm). Enfin, le cliché 50d montre que la porosité fermée est assez importante dans l'échantillon.

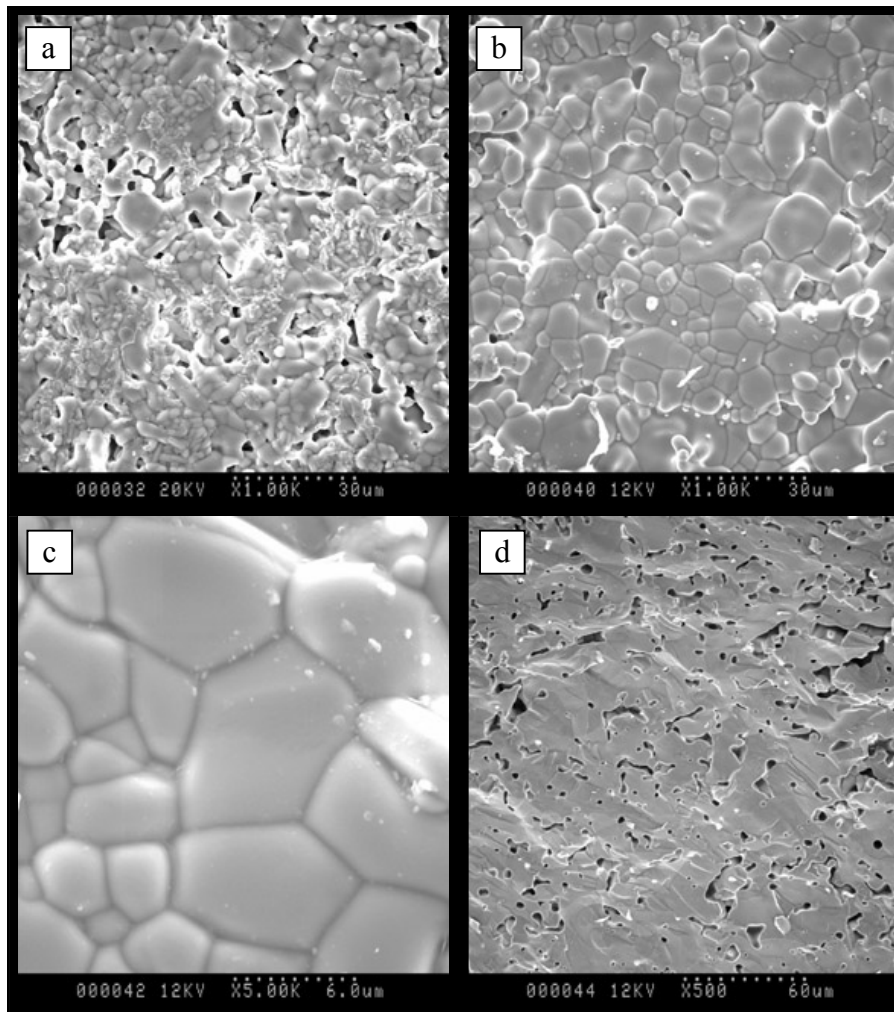


Figure 50. Observations par MEB d'un échantillon fritté de britholite-(Nd,Th) après calcination à 1400°C pendant 1 heure (a) et 6 heures (surface de la pastille (b, c) et face de rupture (d)).

D'après les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, la préparation d'échantillons frittés denses de britholites-(Nd,Th) requiert l'utilisation préalable d'une étape de vibro-broyage (20 Hz,  $3 \times 10$  minutes) dans le but d'augmenter la surface spécifique (donc la réactivité) du mélange initial. Des pastilles de britholite-(Nd,Th) sont alors obtenues après traitement thermique à 1400°C pendant 6 heures. Ces conditions permettent d'obtenir des pastilles densifiées à 94-97 %.

L'élaboration de pastilles de britholites-(Nd,U) peu densifiées a été effectuée en considérant le pastillage du mélange des réactifs vibro-broyés suivi d'une calcination à 1390°C pendant 6 heures sous atmosphère d'argon. La densité de ces pastilles a été évaluée à 80-85 % de la densité théorique, ce qui demeure relativement faible

## Références Bibliographiques

- [1] L. Boyer, dans : "*Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire*", Thèse de l'INP Toulouse, **1998**.
- [2] G. Engel, *Mat. Res. Bull.*, Vol 13, 43-48, **1978**.
- [3] F. Audubert, J-E. Lartigue, dans : "*Britholites pour le conditionnement d'actinides mineurs : étude du frittage et du comportement à l'altération par l'eau*", Document interne CEA ; N.T. SEP 03/218, **2003**.
- [4] M. Evain, dans : "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.
- [5] L. Boyer, J-M. Savariault, J. Carpéna, J.L. Lacout, *Acta Cryst.*, C54, 1057, **1998**.
- [6] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 87-0480.
- [7] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 15-0876.
- [8] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 87-2462
- [9] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 83-0556.
- [10] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 71-0880.
- [11] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 42-1462.
- [12] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, dans : "*The actinides Elements (Z= 90 – 103). Chemistry of the Elements*", Ed. Pergamon Press, 1450, **1990**.
- [13] L. Boyer, J. Carpéna, J.L. Lacout, *Solid State Ionics*, 95, 121, **1997**.
- [14] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 34-0188.
- [15] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 74-0874.
- [16] R. Podor, *Eur. J. Mineral.*, 7, 1353, **1995**.
- [17] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [18] N. Clavier, dans : "*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*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [19] R.W.G. Syme, D.J. Lockwood, H.J Ken, *Solid State Phys.*, 10, 1335, **1977**.
- [20] T. Hirata, E. Asari, M. Kitajima, *J. Solid State Chem.*, 110, 201, **1994**.
- [21] R. El Ouerzenfi, C. Goutardier, G. Panczer, B. Moine, M.T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, *Solid State Ionics*, 156, 209, **2003**.
- [22] K. Nakamoto, dans : "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Eds John Wiley & Sons, **1986**.
- [23] J.R. Bartlett, R.P. Cooney, *J. Mol. Struct.*, 193, 295, **1989**.
- [24] S.P. Mc Glynn, J.K. Smith, W.C. Neely, *J. Chem. Phys.*, 35, 105, **1961**.
- [25] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 85-0577.
- [26] A. Pialoux, B. Touzelin, *J. Nucl. Mater.*, 255, 14, **1998**.
- [27] C. Keller, K.H. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1253, **1965**.
- [28] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [29] N. Dacheux, dans : "*Matrice à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95-04, **1995**.

- [30] R. El Ouenzerfi, M.T. Cohen Adad, C. Goutaudier, G. Panczer., *Solid State Ionics*, 176, 225, **2004**.
- [31] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [32] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 34-0394.
- [33] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 71-0567.
- [34] Yu.A. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 88-91, 275-279, **1998**.

## **CHAPITRE III :**

### **Incorporation des actinides tétravalents dans les brabantites**

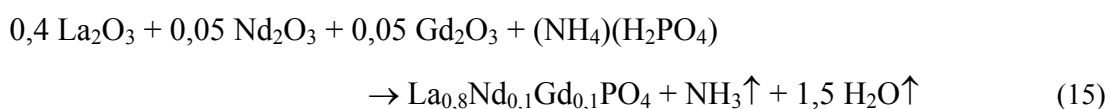
### III. Incorporation des actinides tétravalents dans les brabantites

La première partie de ce manuscrit a rappelé que la matrice monazite/brabantite présentait la propriété d'incorporer simultanément les cations tri- et tétravalents au sein d'une même structure cristalline. Avant de procéder à la préparation d'échantillons de brabantites à base de thorium et/ou d'uranium (IV), les monazites  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$  contenant simultanément plusieurs ions lanthanides trivalents (par exemple : La, Nd, Gd) ont d'abord été synthétisées par un procédé par voie sèche (réaction entre poudres). Par la suite, la préparation des brabantites à base de thorium et/ou d'uranium de formulation générale  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  avec  $0 \leq y \leq 0,5$  a été tentée, en conservant le même procédé de synthèse. Dans l'optique d'une meilleure compréhension des réactions chimiques successives intervenant lors de l'incorporation du thorium ou de l'uranium au sein de la structure de la brabantite, les systèmes obtenus ont été étudiés en fonction de la température de calcination. Sur la base de ces résultats, les conditions optimales de synthèse (température, durée, broyage) visant à une amélioration de l'homogénéité des solides, ont été précisées. Elles ont enfin été appliquées pour la préparation de solides de formule générale  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ , contenant simultanément des ions lanthanides trivalents, le thorium et/ou l'uranium.

#### III.1. Préparation et caractérisation des monazites $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$ par un procédé par voie sèche

La synthèse de monazites  $\text{LnPO}_4$  utilisant des procédés de synthèse par voie sèche a déjà été reportée dans la littérature pour plusieurs ions lanthanides [1-3]. Le protocole de synthèse décrit par Hikichi *et al.* est basé sur le mélange de sels de chlorure ou d'oxyde d'ions terre rare ( $\text{LnCl}_3$  ou  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) et d'agents phosphatants (tels que  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), en conservant un rapport molaire Ln/P égal à l'unité. Les mélanges sont d'abord calcinés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis traités à  $1000^\circ\text{C}$  pendant la même durée. Les solides ainsi préparés sont alors lavés avec de l'acide nitrique 1,3 M puis rincés avec de l'eau, pour éliminer les phases secondaires solubles et les traces résiduelles de réactifs.

Afin de vérifier que ce protocole est transposable à l'élaboration de brabantites, la synthèse d'échantillons de monazite contenant un seul ( $\text{LaPO}_4$ ) puis plusieurs cations ( $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$ ) a été réalisée. Pour le second composé, la réaction globale suivante a été considérée :



Après mélange manuel des réactifs puis broyage mécanique (vibro-broyage 30 Hz, 15 minutes), les poudres ont été calcinées sous air à 1200°C pendant 10 heures. Les cycles de vibro-broyage/calcination ont éventuellement été répétés plusieurs fois.

### III.1.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Les diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de monazites  $\text{LnPO}_4$  sont, après le troisième cycle de broyage/calcination (Figure 51), en parfait accord avec ceux reportés dans la littérature pour plusieurs monazites dont  $\text{LaPO}_4$  (fiche JCPDS n°83-0651) [4]. Ils ont conduit aux valeurs de paramètres de maille reportées dans le Tableau 32, lesquelles ont été comparées à celles attendues pour  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$  en considérant les valeurs reportées pour  $\text{LaPO}_4$  [4],  $\text{NdPO}_4$  [5] et  $\text{GdPO}_4$  [6]. Ces données ont aussi été étudiées en fonction du rayon ionique moyen de l'ion terre rare dans le solide, puis comparées aux valeurs reportées par Ni *et al.* pour les solides  $\text{LnPO}_4$  [7] (Figure 52). Il apparaît ainsi un bon accord entre ces valeurs et celles reportées dans la littérature.

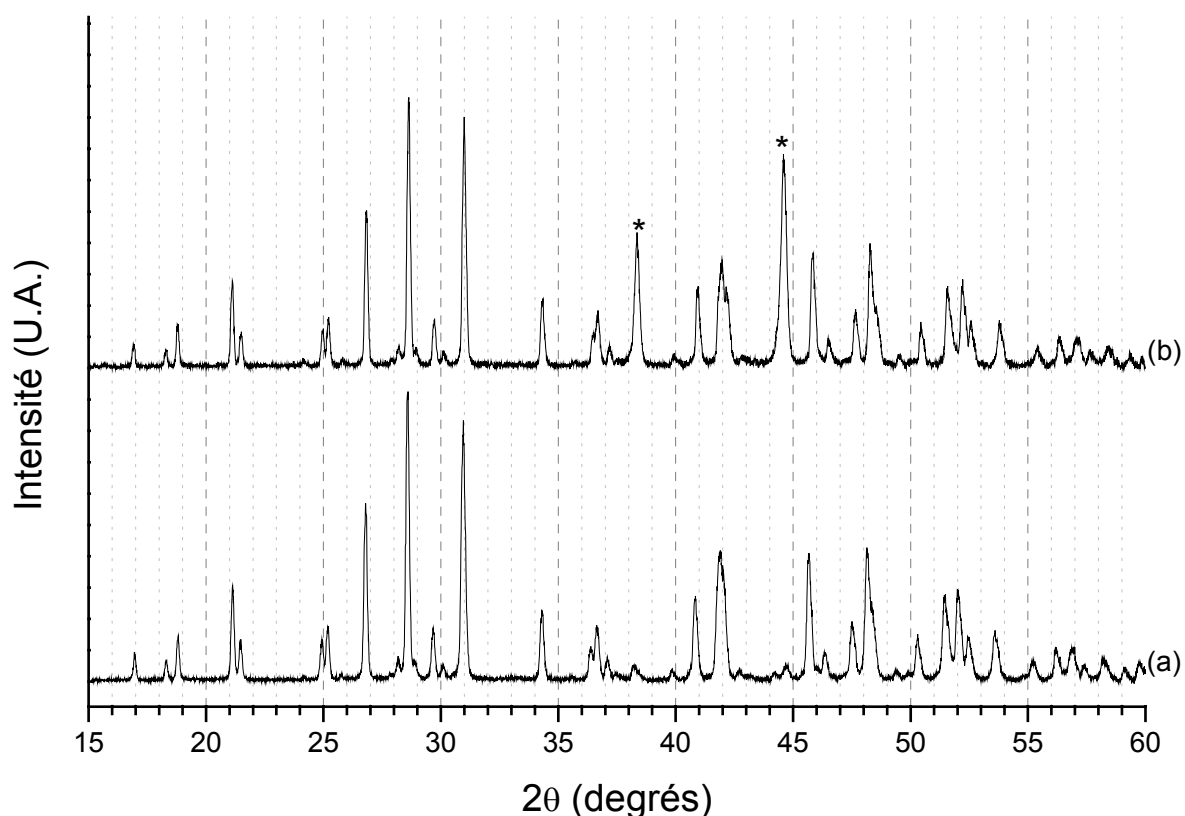


Figure 51. Diagrammes DRX de  $\text{LaPO}_4$  (a) et de  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$  (b) obtenus après le troisième cycle de broyage/calcination. Raies correspondant au support de l'échantillon (\*).



Tableau 32. Paramètres et volume de maille des échantillons de  $\text{LaPO}_4$  (A) et de  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$  (B) après les deuxième et troisième cycles.

		$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
(A)	Cycle 2	6,8437 (7)	7,0804 (7)	6,5140 (8)	103,277 (9)	307,2 (8)	58 (0,0066 ; 52)
	Cycle 3	6,8444 (5)	7,0803 (6)	6,5169 (6)	103,292 (8)	307,3 (7)	75 (0,0051 ; 52)
	Calculé [4]	6,8313	7,0705	6,5034	103,27	305,7	
(B)	Cycle 2	6,8118 (5)	7,0419 (5)	6,4879 (5)	103,408 (7)	302,7 (6)	92 (0,0053 ; 41)
	Cycle 3	6,8121 (8)	7,0398 (8)	6,4897 (8)	103,41 (1)	302,7 (9)	50 (0,0065 ; 61)
	Calculé [7]	6,798	7,028	6,4720	103,36	300,8	

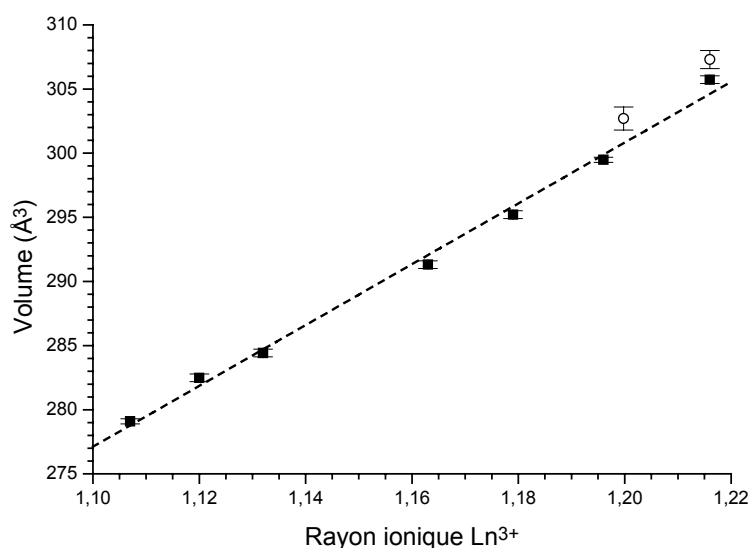


Figure 52. Volume de maille des monazites  $\text{LnPO}_4$  (La-Gd) reportés par Ni et al. [7] (■) et de celles préparées au cours de ce travail (○) en fonction du rayon ionique moyen de l'ion trivalent en coordination IX [8].

### III.1.2. Caractérisation des échantillons par MASE

L'homogénéité et la composition des échantillons préparés ont été contrôlées par MASE après chaque cycle de broyage/calcination (Tableau 33). Pour l'échantillon  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$ , ces analyses révèlent un défaut de lanthane et un léger excès de gadolinium par rapport à la stœchiométrie attendue, très probablement liés au caractère hygroscopique des oxydes d'ions terres rares utilisés. Un traitement thermique préalable des trois oxydes à 1000°C aurait permis d'éviter ce problème mais aurait aussi conduit à une diminution de la réactivité des poudres. En revanche, la stœchiométrie de la monazite est bien respectée en terme de rapport molaire  $\text{PO}_4/\text{Ln}^{\text{III}}$  (proche de l'unité). Par ailleurs, il apparaît clairement d'après ces résultats, que les cycles de broyage/calcination successifs améliorent

sensiblement l'homogénéité des échantillons en terme de répartition des cations au sein du solide, l'effet étant particulièrement net sur le rapport molaire (Nd+Gd)/La (écart type diminuant de 0,075 à 0,009 entre les premier et troisième cycles).

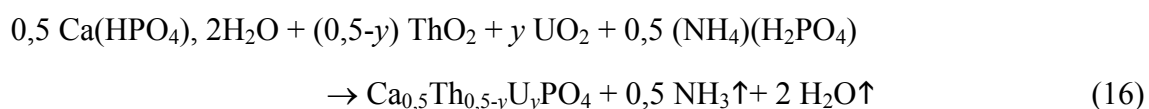
**Tableau 33. Résultats des analyses MASE de la solution solide  $La_{0,8}Nd_{0,1}Gd_{0,1}PO_4$  et de  $LaPO_4$  en fonction du nombre de cycles successifs de broyage/calcination.**

	$La_{0,8}Nd_{0,1}Gd_{0,1}PO_4$				$LaPO_4$	
	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 3
% mas.(O)	27,1	27,3 ± 0,8	27,4 ± 0,3	26,9 ± 0,4	27,4	27,6 ± 0,2
% mas.(P)	13,1	13,4 ± 0,6	13,5 ± 0,3	12,9 ± 0,3	13,2	13,4 ± 0,1
% mas.(La)	47,0	43,8 ± 2,6	44,6 ± 0,6	45,0 ± 0,2	59,4	59,0 ± 0,4
% mas.(Nd)	6,1	6,6 ± 0,7	6,6 ± 0,3	6,7 ± 0,2	0	-
% mas.(Gd)	6,7	8,9 ± 2,9	7,9 ± 0,4	8,3 ± 0,4	0	-
(Nd+Gd)/La	0,25	0,33 ± 0,08	0,30 ± 0,01	0,305 ± 0,007	-	-
P/(La+Nd+Gd)	1	0,97 ± 0,05	1,04 ± 0,04	1,01 ± 0,02	1	1,02 ± 0,01

*La préparation d'échantillons de monazites de formule  $LaPO_4$  et  $La_{0,77}Nd_{0,11}Gd_{0,12}PO_4$  par réaction en phase solide à partir de  $Ln_2O_3$  et  $(NH_4)(H_2PO_4)$  a été réalisée avec succès. Les solides préparés paraissent homogènes et monophasés. De plus, l'utilisation de plusieurs cycles successifs de broyage/calcination améliore de manière sensible la répartition des cations au sein du solide. Il est donc apparu important de transposer ce protocole de synthèse à la préparation d'échantillons de brabantites  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ).*

## **III.2. Elaboration des brabantites $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$**

L'élaboration d'échantillons de brabantites contenant du thorium ou de l'uranium (IV) a été étudiée selon le même protocole de réaction en phase solide que celui employé lors de la synthèse des monazites. Comme cela a été mentionné précédemment, l'incorporation de plutonium à partir de  $\text{PuO}_2$  a été simulée par celles de  $\text{ThO}_2$  et  $\text{UO}_2$ . Après mélange des réactifs ( $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AnO}_2$  et  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  puis vibro-broyage (30 Hz pendant 15 minutes), le mélange conduit à la formation de brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  selon la réaction :



Les études ont tout d'abord porté sur les deux brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  notées respectivement brabantite-Th et brabantite-U par la suite dans le manuscrit. Dans un premier temps, afin d'établir la succession de réactions conduisant à la formation des brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  à partir des mélanges de réactifs, les échantillons ont été caractérisés par DRX pour plusieurs températures de traitement thermique et suivis par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. Puis, dans un second temps, pour améliorer l'incorporation des actinides Th et U(IV) dans la structure de la brabantite et pour accroître l'homogénéité des échantillons, l'influence du nombre de cycles de broyage mécanique et de calcination sur l'homogénéité des échantillons a aussi été étudiée.

### **III.2.1. Etude de l'incorporation des actinides tétravalents dans la structure de la brabantite en fonction de la température de traitement thermique**

#### *III.2.1.1. Incorporation du thorium dans la brabantite en fonction de la température de traitement thermique*

La formation de la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  a été suivie en fonction de la température de traitement thermique à partir du mélange de réactifs suivant :  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ThO}_2 + (\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

##### III.2.1.1.1. Caractérisation des échantillons par DRX et par MASE

Les diagrammes DRX des échantillons calcinés pendant 6 heures à des températures comprises entre 400 et 1400°C sont reportés sur la Figure 53 pour les températures les plus significatives (toutes les températures sont reportées en annexe A2.3). Pour des températures comprises entre 400 et 700°C, ces diagrammes révèlent la présence des raies de  $\text{ThO}_2$  [9],

alors que celles de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  disparaissent au profit de celles de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  [10].

Dès  $750^\circ\text{C}$ , les raies principales de la brabantite-Th [11] sont observées traduisant la réaction entre  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  et  $\text{ThO}_2$ . Parallèlement, il est possible de noter l'apparition des raies associées à la présence de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  [12]. Entre  $800$  et  $850^\circ\text{C}$ , le système apparaît donc polyphasé, constitué de brabantite-Th, de  $\text{ThO}_2$  et de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ . La phase  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  réagit alors progressivement pour disparaître du mélange vers  $900^\circ\text{C}$ . La formation de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  en tant qu'intermédiaire réactionnel puis sa transformation à haute température ne paraissent pas surprenantes. En effet, plusieurs auteurs rapportent la formation de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  vers  $800^\circ\text{C}$  [13] lors de la préparation du Phosphate-Diphosphate de Thorium puis sa transformation pour des températures comprises entre  $850$  et  $900^\circ\text{C}$ , soit en  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  [14,15] soit en  $\beta\text{-PDT}$  à plus haute température [16,17].

Seules les raies de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  sont observées au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ . La composition de la phase brabantite majoritaire a aussi été suivie par MASE en fonction de la température de calcination. Les variations des pourcentages massiques élémentaires (P, Ca et Th) sont reportées sur la Figure 54a en fonction de la température de traitement thermique. Au-delà de  $1100^\circ\text{C}$ , la composition de la phase analysée est cohérente avec celle attendue, tandis que la cristallinité de la phase brabantite s'améliore ce qui se traduit par la diminution significative de la largeur moyenne à mi-hauteur des raies les plus intenses de la phase brabantite ( $2\theta = 21,4^\circ$  ( $\bar{1}11$ );  $2\theta = 27,3^\circ$  ( $20\bar{1}$ );  $2\theta = 29,1^\circ$  ( $120$ );  $2\theta = 31,5^\circ$  ( $012$ );  $2\theta = 34,7^\circ$  ( $20\bar{2}$ );  $2\theta = 37,1^\circ$  ( $112$ )) comme le montrent les résultats reportés sur la Figure 54b.

A partir de ces diagrammes DRX, les paramètres de maille de la brabantite-Th ont été affinés, à l'aide du programme U-Fit [18], en considérant le groupe d'espace  $P2_1/n$  reporté pour la monazite, pour des températures de traitement thermique comprises entre  $750$  et  $1400^\circ\text{C}$  (Tableau 34). Les variations de ces paramètres de maille en fonction de la température de traitement thermique sont présentées sur la Figure 55.

Entre  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ , la brabantite apparaît assez mal cristallisée, comme en attestent les largeurs de raies à mi-hauteur relevées à ces températures, ce qui rend les affinements délicats. Dans de telles conditions, les paramètres de maille diffèrent sensiblement de ceux déterminés à plus haute température et paraissent moins précis (Tableau 34 et Figure 55)

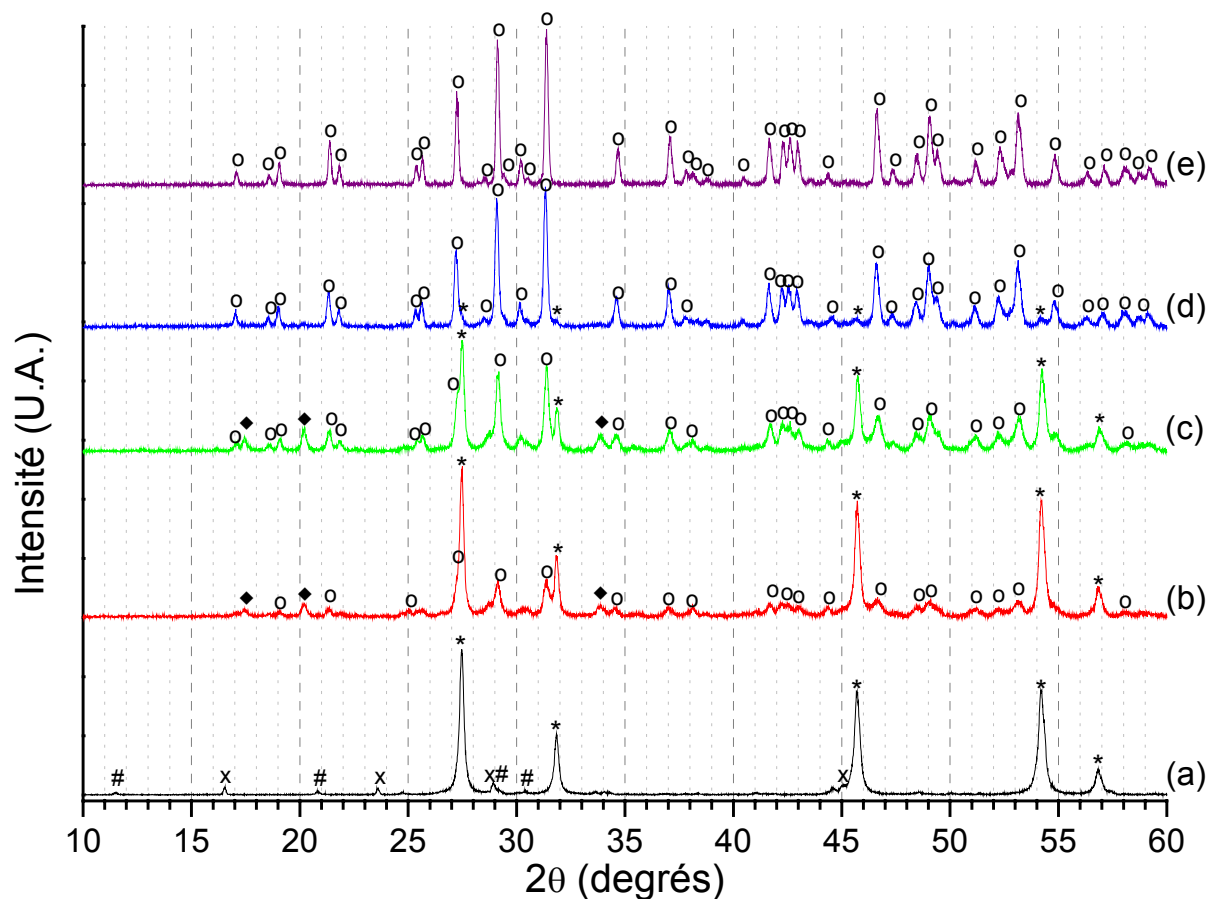


Figure 53. Diagrammes DRX enregistrés lors de la synthèse de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  à partir d'un mélange de  $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$ , de  $ThO_2$  et de  $(NH_4)(H_2PO_4)$ , pour plusieurs températures de traitement thermique ( $t = 6$  heures) :  $\theta = 25^\circ C$  (a),  $\theta = 750^\circ C$  (b),  $\theta = 800^\circ C$  (c),  $\theta = 900^\circ C$  (d) et  $\theta = 1200^\circ C$  (e). Raies caractéristiques de  $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$  (#), de  $(NH_4)(H_2PO_4)$  (x), de  $ThO_2$  (\*), de  $\alpha-ThP_2O_7$  (◆) et de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  (○).

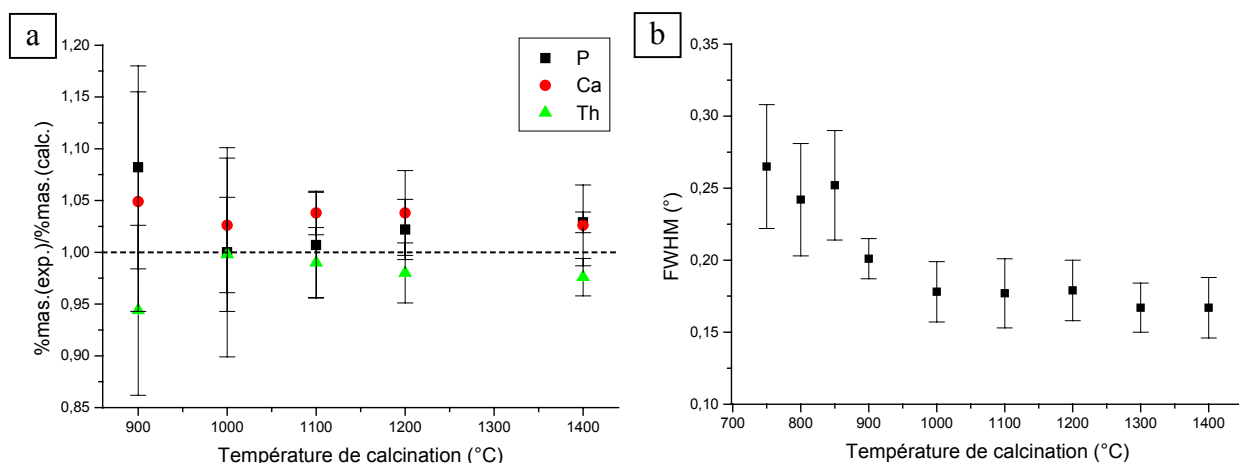


Figure 54. Variation des pourcentages massiques élémentaires (P, Ca, Th) déterminés par MASE rapportés à ceux attendus, en fonction de la température de calcination (a). Variation de la largeur moyenne à mi-hauteur des raies du diagramme DRX de la brabantite-Th en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures) (b).

Tableau 34. Paramètres de maille de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  pour plusieurs températures de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les valeurs de la seconde partie du tableau sont issues de la littérature.

$\theta$ (°C)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
750	6,728 (4)	6,918 (3)	6,432 (3)	103,89 (4)	290,6 (4)	< 10
800	6,724 (2)	6,912 (3)	6,419 (5)	103,94 (4)	289,6 (5)	13 (0,0017 ; 85)
900	6,7156 (7)	6,9153 (5)	6,4190 (6)	103,797 (9)	289,5 (7)	73 (0,0051 ; 54)
1000	6,7118 (4)	6,9155 (5)	6,4170 (4)	103,753 (6)	289,3 (5)	90 (0,0054 ; 41)
1100	6,7120 (4)	6,9152 (5)	6,4168 (5)	103,737 (7)	289,3 (5)	89 (0,0057 ; 39)
1200	6,7123 (4)	6,9169 (5)	6,4163 (5)	103,738 (6)	289,4 (5)	115 (0,0051 ; 34)
1300	6,7139 (4)	6,9185 (5)	6,4201 (4)	103,737 (6)	289,7 (5)	103 (0,0050 ; 39)
1400	6,7137 (4)	6,9181 (5)	6,4187 (4)	103,732 (6)	289,6 (5)	96 (0,0055 ; 38)
1100°C - 24h	6,713	6,916	6,419	103,75	289,6	[11]
780°C (200 MPa) - 24 h	6,706	6,918	6,417	103,72	289,0	[19]
1200°C - 24h	6,714	6,921	6,424	103,68	290,0	[20]

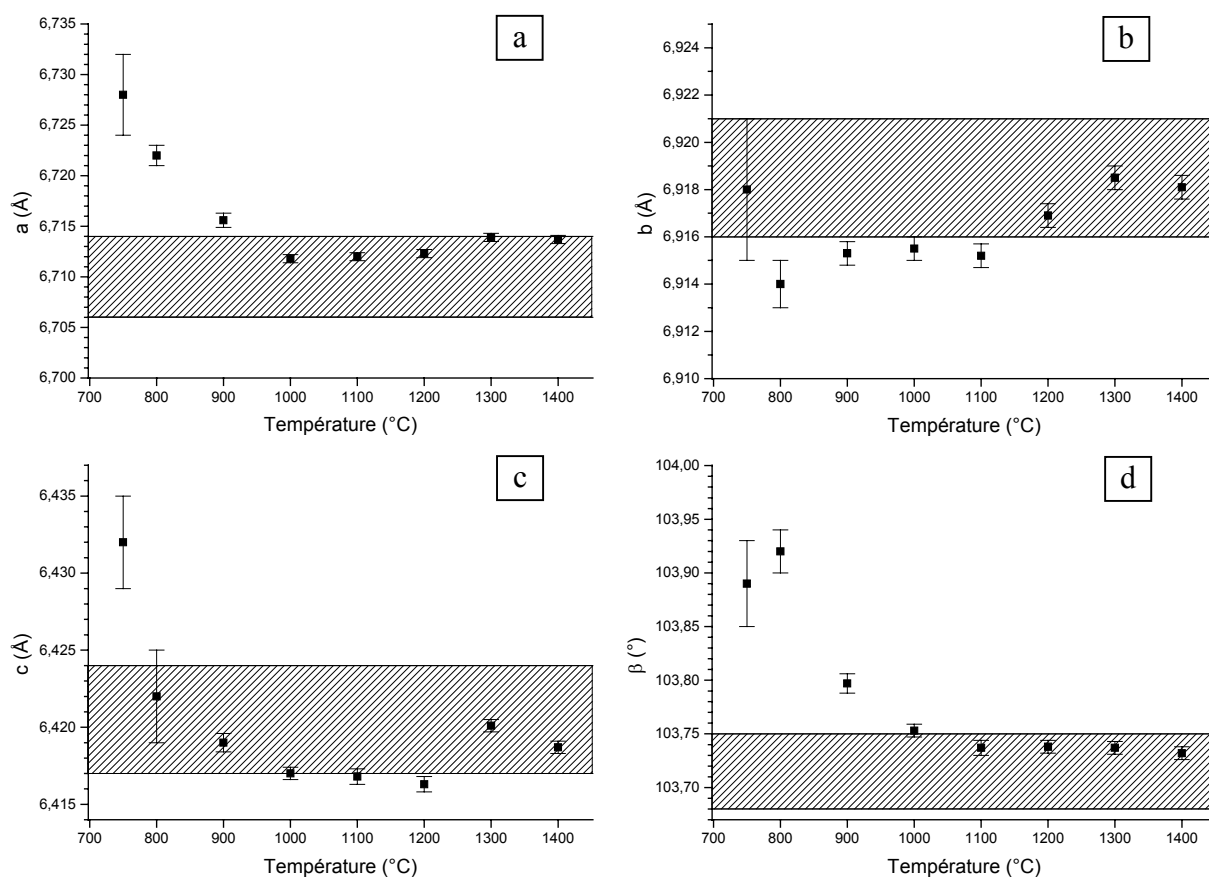


Figure 55. Variations des paramètres de maille  $a$  (a),  $b$  (b),  $c$  (c) et  $\beta$  (d) de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées correspondent aux variations des paramètres constatées dans la littérature.

### III.2.1.1.2. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Des analyses par ATD et ATG ont été entreprises sur l'échantillon préparé par mélange de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{ThO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  vibro-broyé à 30 Hz pendant 15 minutes.

La courbe d'ATG (Figure 56) montre une perte de masse globale de 13 %. Celle-ci intervient en plusieurs étapes, comme cela a été remarqué lors d'études relatives à la décomposition de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [21] ou menées dans le cadre de la formation de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$  en utilisant les mêmes réactifs, mais en substituant  $\text{CeO}_2$  à  $\text{ThO}_2$  [22]. Entre 180 et 400°C, la perte de masse s'établit autour de 10,5 % et est associée à deux pics endothermiques situés à 208°C et 360°C : elle est attribuable à l'élimination des molécules d'eau issues de la décomposition des groupements hydrogénophosphate en entités trioxophosphate et enfin au départ d'une fraction de  $\text{NH}_3$ , conformément aux résultats communiqués par Bregiroux [22]. Entre 400 et 600°C, la perte de masse de 2,2 % peut être corrélée à un pic endothermique à 474°C et est attribuable à l'élimination quantitative de  $\text{NH}_3$ .

Aucune perte de masse supplémentaire n'est observée au-delà de 600°C. En revanche, plusieurs accidents interviennent sur la courbe d'ATD : deux pics exothermiques situés à 777 et 827°C, suivis de trois pics exothermiques à 925, 970 et 994°C. D'après les résultats obtenus par DRX, le pic localisé à 777°C pourrait être attribué à la formation de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  et celui à 827°C à la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , car la cristallisation de ces deux produits semble intervenir dans ce domaine de températures. Les trois derniers pics (925°C, 970°C et 994°C) correspondraient à la cristallisation de la brabantite, laquelle s'accompagne de la décomposition de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  constatée vers 900°C par DRX.

A titre de comparaison, les analyses ATG-ATD réalisées sur le mélange de réactifs  $\text{CaO}$ ,  $\text{ThO}_2$  et  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , vibro-broyé à 30 Hz pendant 15 minutes, sont présentées en annexe A5.1 et sont conformes aux résultats observés pour le mélange de réactifs décrit précédemment.

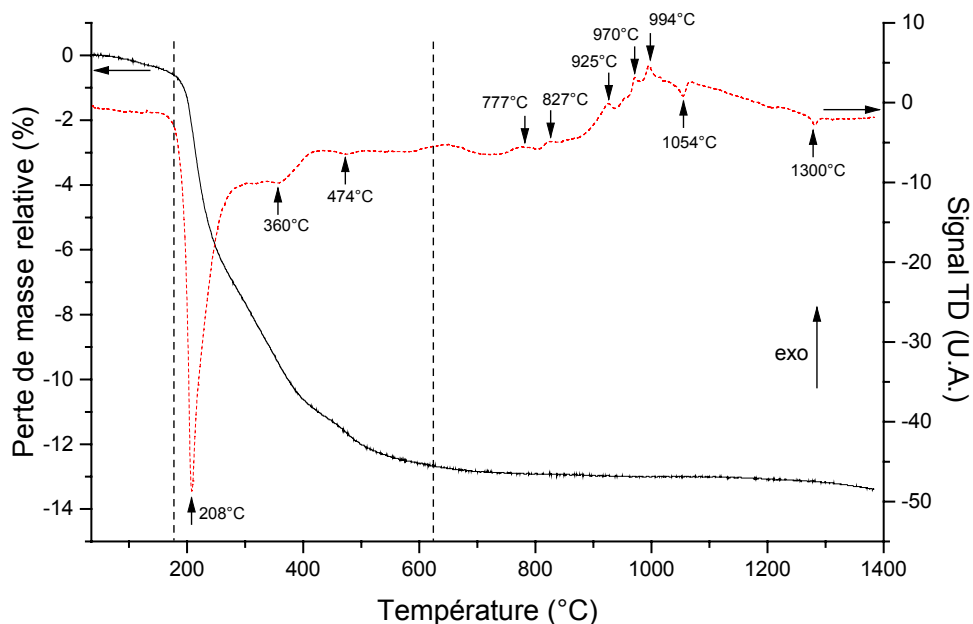


Figure 56. Résultats d'ATG-ATD enregistrés à partir du mélange de réactifs :  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ThO}_2 + (\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

En résumé, la formation de la brabantite-Th à partir d'un mélange de  $\text{ThO}_2$ , de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  et de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  intervient en plusieurs étapes. La perte de masse importante observée pour des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$  est principalement liée au départ de molécules d'eau ou d'ammoniac intervenant lors de la déshydratation des réactifs puis lors de la décomposition de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . A  $700^\circ\text{C}$ , le mélange obtenu est essentiellement constitué de  $\text{ThO}_2$  et de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Dès  $750^\circ\text{C}$ , la phase brabantite est obtenue mais elle présente un mauvais état de cristallisation. La présence de diphosphate de thorium  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , en tant qu'intermédiaire réactionnel a également été mise en évidence entre  $750$  et  $850^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $900^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  disparaît au profit de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , phase alors obtenue pure. La cristallinité des échantillons s'améliore nettement à partir de  $1000^\circ\text{C}$ , s'accompagnant d'une meilleure adéquation entre la composition déterminée par MASE et celle attendue. Les paramètres de maille associés pour l'échantillon calciné à  $1400^\circ\text{C}$  (à savoir  $a = 6,7137(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,9181(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,4187(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,732(6)^\circ$  soit  $V = 289,6(5) \text{ \AA}^3$ ) sont alors en bon accord avec ceux reportés dans la littérature.



III.2.1.2. Incorporation de l'uranium (IV) dans la brabantite

Une étude similaire a été réalisée pour appréhender les mécanismes d'incorporation de l'uranium (IV) dans la structure de la brabantite à partir d'un mélange constitué de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{UO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , broyé mécaniquement (30 Hz, 15 minutes).

Un cliché photographique des poudres obtenues pour plusieurs températures de traitement thermique est présenté sur la Figure 57. La couleur des poudres (marron-noir puis vert) laisse présager que l'uranium est demeuré majoritairement tétravalent au cours de la synthèse, contrairement à ce qui a été observé lors de la synthèse des échantillons de britholite-(Nd,U) (paragraphe II.2.4).

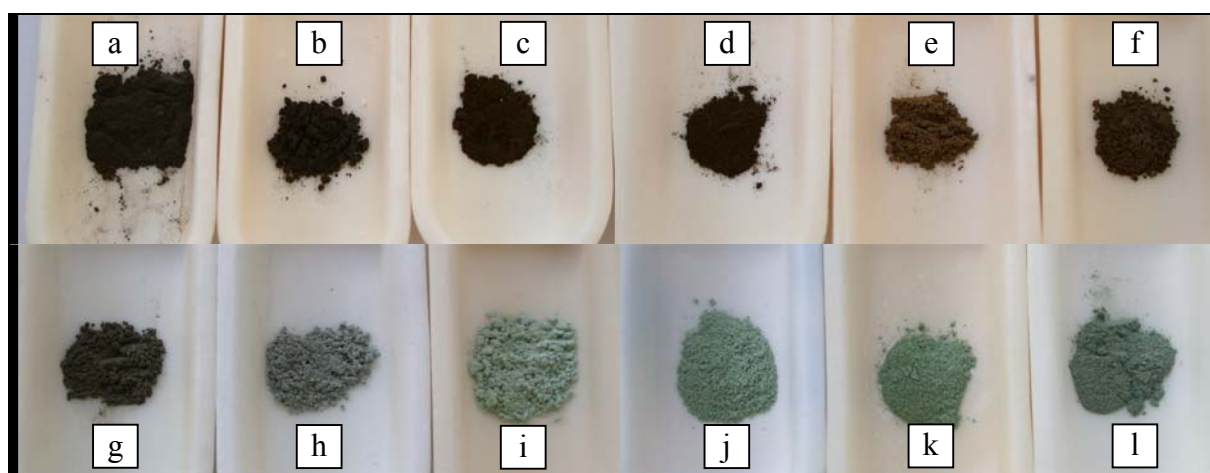


Figure 57. Photographie des échantillons préparés pour plusieurs températures de traitement thermique ( $t = 6$  heures) : mélange initial des réactifs (a), solide traité à  $\theta = 400^\circ\text{C}$  (b),  $\theta = 700^\circ\text{C}$  (c),  $\theta = 750^\circ\text{C}$  (d),  $\theta = 800^\circ\text{C}$  (e),  $\theta = 850^\circ\text{C}$  (f),  $\theta = 900^\circ\text{C}$  (g),  $\theta = 1000^\circ\text{C}$  (h),  $\theta = 1100^\circ\text{C}$  (i),  $\theta = 1200^\circ\text{C}$  (j),  $\theta = 1300^\circ\text{C}$  (k) et  $\theta = 1390^\circ\text{C}$  (l).

D'après l'étude des diagrammes DRX en fonction de la température de traitement thermique (Figure 58 et annexe A2.4.), l'incorporation de l'uranium (IV) semble intervenir de manière similaire à celle du thorium, malgré une légère différence dans les températures associées aux diverses étapes. En effet, la déshydratation des réactifs puis la décomposition de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  interviennent entre 100 et  $550^\circ\text{C}$ . Dès  $700^\circ\text{C}$ , le diagramme DRX révèle la présence de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  [23] en tant qu'intermédiaire réactionnel, et celle de  $\text{UO}_2$  [24]. Le polytrioxophosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  [10] est également présent dans le mélange comme cela a déjà été observé lors de l'incorporation du thorium. Au-delà de  $900^\circ\text{C}$ , la phase brabantite-U [25] est obtenue dans les mélanges préparés. Elle coexiste avec  $\text{UO}_2$  à cette température, et avec  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . En revanche, seules les raies caractéristiques de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  sont observées pour des températures supérieures ou égales à  $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ .

La formation de la brabantite-U intervient donc sans changement du degré d'oxydation de l'uranium (IV), contrairement aux observations effectuées lors de la synthèse d'échantillons de britholite-(Nd,U). Dans ces conditions, le calcium et l'uranium ne réagissent pas pour former d'uranate de calcium  $\text{CaUO}_4$ .

Les paramètres de maille affinés pour la phase brabantite-U sont regroupés dans le Tableau 35 pour des températures supérieures ou égales à  $900^\circ\text{C}$ , tandis que leur variation en fonction de la température de calcination est présentée sur la Figure 59. Ces paramètres diffèrent sensiblement de ceux reportés dans la littérature [26]. Néanmoins, il semblerait que les paramètres de maille reportés par Podor présentent une incertitude importante [27]. Pour les températures comprises entre  $900$  et  $1000^\circ\text{C}$ , un écart important par rapport aux valeurs obtenues à plus haute température sont observés, attestant d'un mauvais état de cristallinité du solide. En revanche, au-delà de  $1100^\circ\text{C}$ , les paramètres affinés sont proches de ceux relevés ultérieurement pour la brabantite-U (paragraphe III.3.1).

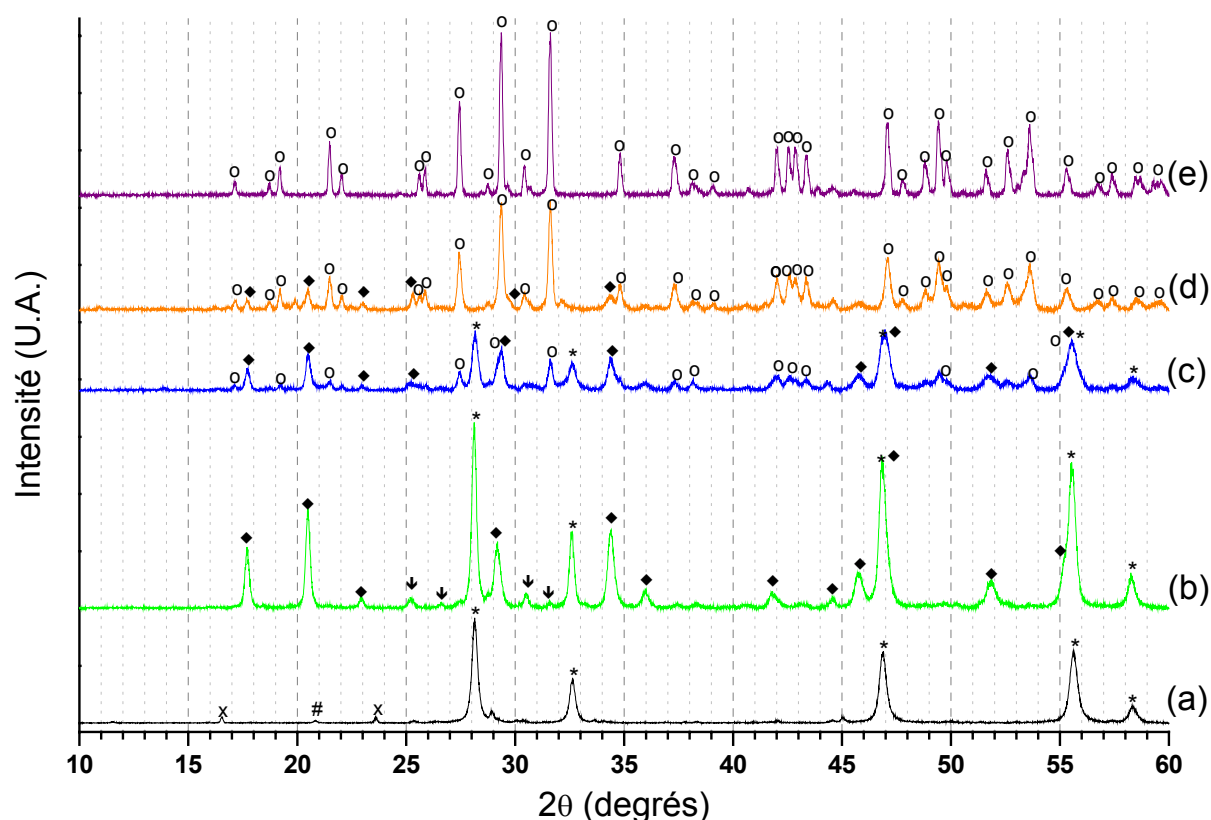


Figure 58. Diagrammes DRX enregistrés lors de la synthèse d'une brabantite à base d'uranium (IV) à partir d'un mélange de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{UO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , pour plusieurs températures de traitement thermique ( $t = 6$  heures) :  $\theta = 25^\circ\text{C}$  (a),  $\theta = 800^\circ\text{C}$  (b),  $\theta = 900^\circ\text{C}$  (c),  $\theta = 1000^\circ\text{C}$  (d) et  $\theta = 1200^\circ\text{C}$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (#), de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (x), de  $\text{UO}_2$  (\*), de  $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$  (◆), de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (▼) et de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  (○).

Tableau 35. Paramètres de maille de  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  pour plusieurs températures de calcination ( $t = 6$  heures). Les valeurs de la seconde partie du tableau sont issues de la littérature.

$\theta$ (°C)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
900	6,675 (2)	6,853 (2)	6,372 (2)	104,10 (3)	283 (2)	20 (0,015 ; 66)
1000	6,6728 (5)	6,8590 (5)	6,3733 (6)	104,037 (8)	283,0 (2)	81 (0,0039 ; 63)
1100	6,6729 (3)	6,8607 (4)	6,3755 (5)	104,036 (6)	283,2 (5)	92 (0,0036 ; 61)
1200	6,6724 (4)	6,8601 (5)	6,3766 (6)	104,028 (8)	283,2 (6)	125 (0,0039 ; 41)
1300	6,6718 (4)	6,8596 (5)	6,3765 (6)	104,025 (7)	283,1 (6)	70 (0,0047 ; 61)
1400	6,6706 (3)	6,8607 (4)	6,3782 (5)	104,020 (7)	283,2 (5)	85 (0,0041 ; 57)
90°C	6,7	6,91	6,41	104,0	287,95	[25]
780°C (200 MPa) 24 h	6,661	6,851	6,360	104,134	281,44	[26]
	6,673	6,852	6,364	104,068	282,27	[26]
	6,653	6,845	6,356	104,025	280,80	[26]

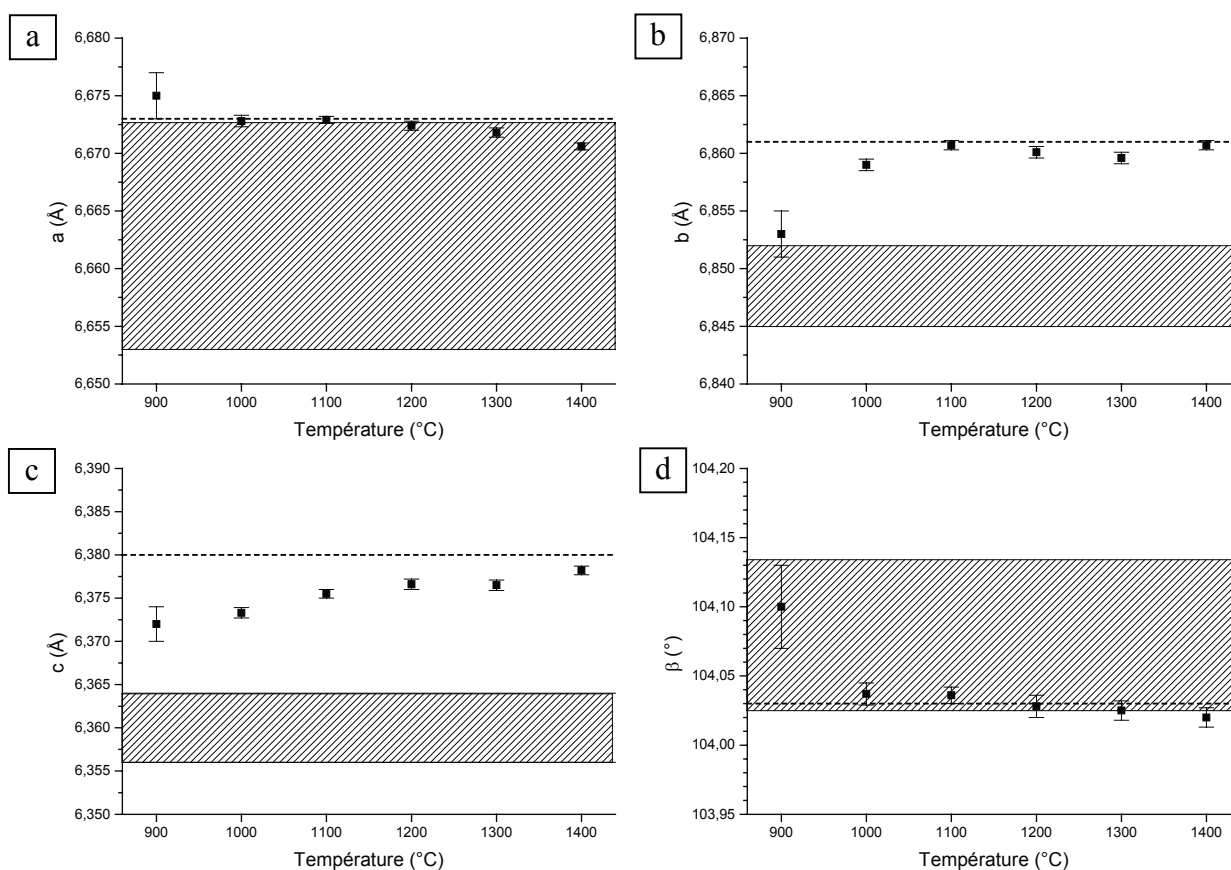


Figure 59. Variations des paramètres de maille  $a$  (a),  $b$  (b),  $c$  (c) et  $\beta$  (d) de  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées correspondent aux variations des paramètres constatées par Podor et al. [26]. La valeur reportée en pointillée est la valeur de référence obtenue ultérieurement (paragraphe III.3.1).

Les zones hachurées sur les graphiques de la Figure 59 correspondent aux plages dans lesquelles fluctuent les paramètres de maille de la brabantite à base d'uranium (IV). Ces plages ont été déterminées à partir des résultats de Podor *et al.* [26]. Il faut toutefois noter que les valeurs des paramètres de maille déterminées au cours de cette étude en fonction de la température de calcination sont proches des valeurs retenues par la suite (paragraphe III.3.1) pour des échantillons de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , optimisés en terme de composition (à savoir  $a = 6,673 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,861 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,380 (1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 104,03 (1)^\circ$  soit  $V = 283,4 (5) \text{ \AA}^3$ ).

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus, l'incorporation du thorium et de l'uranium (IV) au sein de la structure de la brabantite peut être décrite par le mécanisme réactionnel reporté sur la Figure 60 (les coefficients d'équilibrage des réactions n'ont volontairement pas été indiqués).

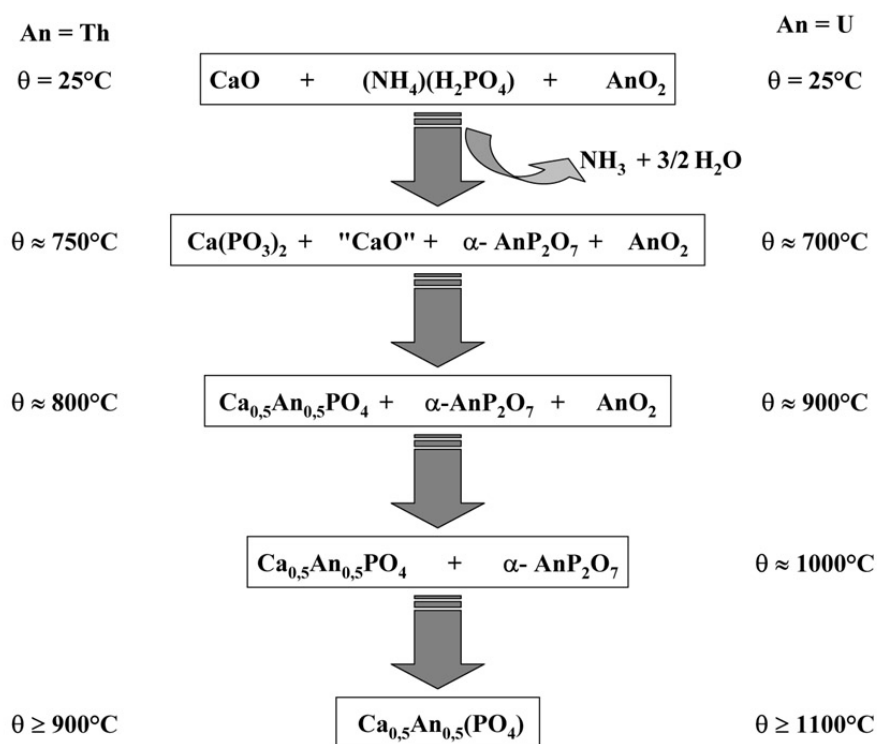


Figure 60. Proposition de mécanisme réactionnel conduisant à la formation des brabantites à base de thorium ou d'uranium (IV).

Il apparaît ainsi qu'après traitement thermique d'un mélange des réactifs broyé mécaniquement à une température de  $1200^\circ\text{C}$  pendant 6 heures, les échantillons de brabantites contenant du thorium ou de l'uranium sont monophasés et de composition prévue.

### **III.2.2. Influence des conditions de synthèse sur l'incorporation des actinides tétravalents dans la brabantite**

L'étude développée précédemment a montré qu'un traitement thermique à 1200°C pendant 6 heures à partir d'un mélange des réactifs  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AnO}_2$  et  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (vibro-broyage à 30 Hz pendant 15 minutes) permettait d'obtenir des échantillons de brabantite-An sans observer la présence de phases secondaires par DRX. Toutefois, les expériences de MASE réalisées sur les échantillons à des températures supérieures à 1100°C ont montré qu'au niveau microscopique les échantillons n'étaient pas homogènes en terme de répartition cationique. Ainsi, afin d'améliorer l'homogénéité des échantillons lors de cette incorporation, l'influence du nombre de cycles de vibro-broyage/calcination a été étudiée pour les échantillons de brabantite-Th et de brabantite-U.

Après broyage manuel puis mécanique, les mélanges de réactifs introduits dans des proportions stœchiométriques ont été calcinés pendant 10 heures à 1200°C, sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV). Plusieurs cycles de vibro-broyage/calcination ont été répétés tandis que l'homogénéité des échantillons a été étudiée après chaque cycle.

#### *III.2.2.1. Caractérisation des échantillons par DRX*

Les diagrammes DRX enregistrés pour la brabantite-Th et la brabantite-U (Figure 61) correspondent en tout point à celui reporté pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  [11]. De plus, aucune modification significative des diagrammes DRX n'est observée après les différents cycles.

Il est important de rappeler que contrairement aux résultats obtenus au cours de cette étude, les résultats relatifs à l'élaboration d'échantillons de brabantite-U, reportés dans la littérature, font généralement état de l'obtention de composés polyphasés [26,28]. C'est ainsi que Podor *et al.* reportent la formation de  $\text{U}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  [26] en tant que phase secondaire, tandis que Mc Carthy *et al.* constatent la présence, en plus de la brabantite, de  $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$  et  $\text{U}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7$  en tant que phases minoritaires [28], lesquels correspondent à une unique phase identifiée depuis comme  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  [29].

Les paramètres de maille des échantillons affinés après chaque cycle (Tableau 36) montrent une bonne adéquation avec les résultats reportés dans la littérature pour la brabantite-Th, mais aussi, comme cela a déjà été mentionné, un léger décalage par rapport aux résultats de Podor *et al.* pour la brabantite-U.

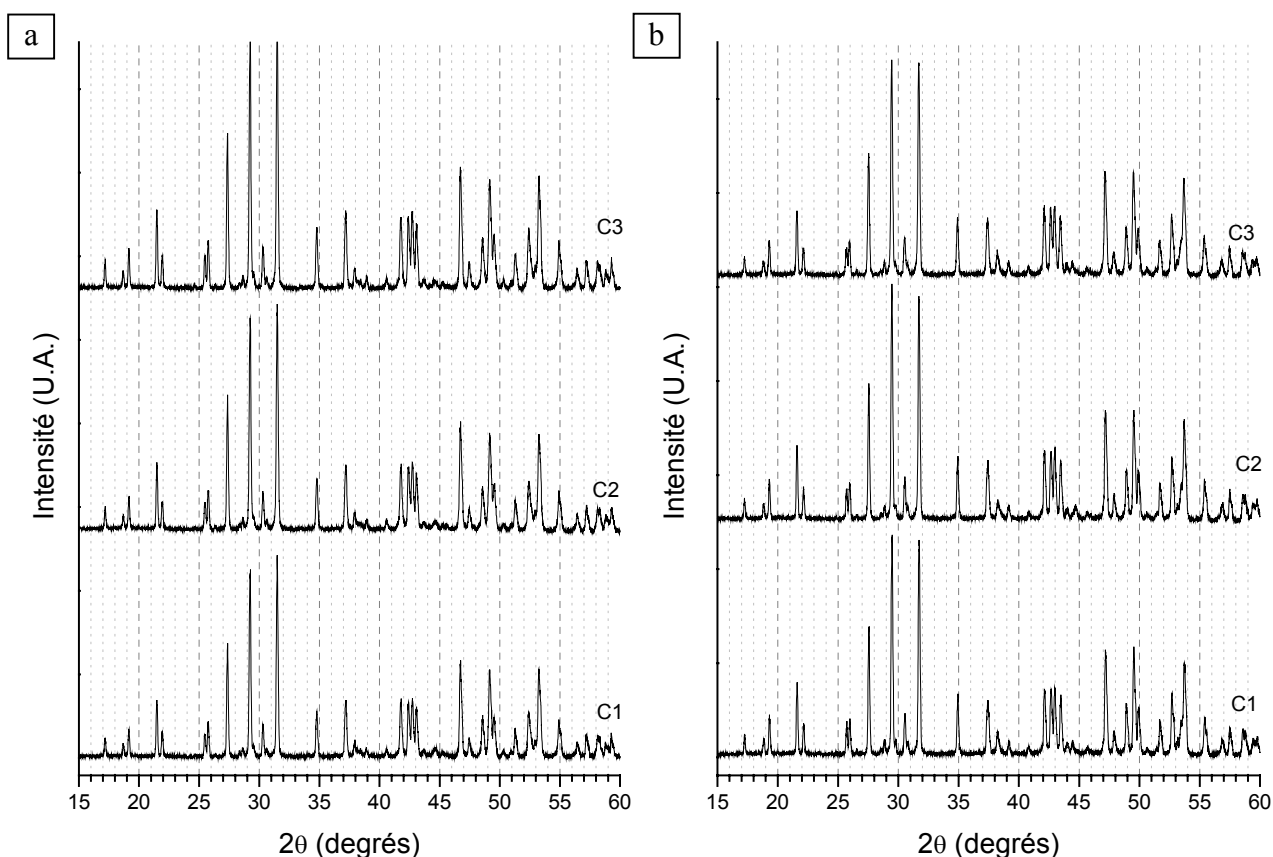


Figure 61. Diagrammes DRX des brabantites-Th (a) et brabantites-U (b) en fonction du nombre de cycles de broyage et de calcination (indiqués C1, C2, C3).

Tableau 36. Paramètres et volume de maille de brabantites-Th et de brabantites-U en fonction du nombre de cycles de broyage et de calcination.

		$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
$\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$	Cycle 1	6,7134 (7)	6,9155 (7)	6,4165 (6)	103,74 (1)	289,4 (8)	54 (0,0068 ; 54)
	Cycle 2	6,7122 (5)	6,9135 (6)	6,4169 (5)	103,730 (7)	289,3 (6)	80 (0,0048 ; 52)
	Cycle 3	6,7099 (5)	6,9144 (6)	6,4141 (6)	103,732 (8)	289,1 (6)	61 (0,0061 ; 54)
Littérature	[19]	6,705 (7)	6,918 (6)	6,415 (8)	103,65 (10)	289,15 (8)	
$\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$	Cycle 1	6,6731 (5)	6,8597 (6)	6,3776 (7)	104,05 (1)	283,2 (8)	57 (0,0065 ; 54)
	Cycle 2	6,6723 (3)	6,8577 (4)	6,3772 (5)	104,043 (7)	283,1 (5)	81 (0,0046 ; 54)
	Cycle 3	6,6729 (4)	6,8582 (4)	6,3808 (5)	104,042 (6)	283,3 (5)	139 (0,0035 ; 41)
Littérature	[26]	6,654 (6)	6,840 (8)	6,359 (6)	103,98 (11)	280,8 (5)	

III.2.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE.

Afin de contrôler l'homogénéité des échantillons préparés, des microanalyses par sonde électronique ont été entreprises. L'observation des échantillons obtenus après le premier cycle de broyage/calcination révèle des grains dont la taille voisine de 1  $\mu\text{m}$  a rendu les analyses délicates. En revanche, après le deuxième cycle, les échantillons présentent des amas de grains homogènes de taille comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de MASE pour les deux pôles purs (Tableau 37) montrent que les solides présentent la stœchiométrie de la brabantite (rapports P/(Ca+An) et An/Ca proches de l'unité). Pour la brabantite-U, un excès de calcium est observé, ce qui explique que les rapports P/(Ca+U) et U/Ca soient inférieurs à l'unité. L'origine de cet excès est liée à une probable interférence entre le calcium et l'uranium lors du dosage du calcium, laquelle se traduit par une surestimation du calcium (pouvant atteindre 10 %) pour l'ensemble des échantillons contenant ces deux éléments en quantités importantes. Ce phénomène, déjà mis en évidence lors des analyses des britholites-U (paragraphe II.2.2.2) a également été observé par Podor *et al.* lors des microanalyses des brabantites à base d'uranium [27].

Tableau 37. Résultats des analyses MASE des brabantite-Th et brabantite-U en fonction du nombre de cycles successifs de broyage/calcination.

	$\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$				$\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$			
	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	27,7	25,2 $\pm$ 0,2	27,8 $\pm$ 0,2	27,7 $\pm$ 0,5	27,3	28,3 $\pm$ 0,4	28,0 $\pm$ 0,2	28,1 $\pm$ 0,2
% mas.(P)	13,4	14,0 $\pm$ 0,2	13,5 $\pm$ 0,1	13,3 $\pm$ 0,3	13,2	13,6 $\pm$ 0,2	13,4 $\pm$ 0,1	13,4 $\pm$ 0,2
% mas.(Ca)	8,7	9,0 $\pm$ 0,1	8,6 $\pm$ 0,1	8,5 $\pm$ 0,2	8,6	9,3 $\pm$ 0,1*	9,5 $\pm$ 0,1*	9,5 $\pm$ 0,1*
% mas.(Th)	50,2	51,8 $\pm$ 0,6	50,1 $\pm$ 0,4	50,5 $\pm$ 0,7	-	-	-	-
% mas.(U)	-	-	-	-	50,9	51,5 $\pm$ 0,8	51,0 $\pm$ 0,2	51,0 $\pm$ 0,3
An/Ca	1	1,00 $\pm$ 0,02	1,01 $\pm$ 0,02	1,03 $\pm$ 0,02	1	0,94 $\pm$ 0,02 *	0,907 $\pm$ 0,004*	0,909 $\pm$ 0,006*
P/(Ca+An)	1	1,01 $\pm$ 0,01	1,01 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,02	1	0,982 $\pm$ 0,008	0,958 $\pm$ 0,006	0,961 $\pm$ 0,007

\* Interférence relevée, au cours des analyses, entre l'uranium et le calcium, se traduisant par une surestimation du calcium.

III.2.2.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman

Les échantillons préparés ont parallèlement été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure 62). Tous les spectres obtenus se sont avérés en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [30]. L'attribution des différentes bandes observées (développée ultérieurement dans ce manuscrit, cf. Tableau 41 page 144 ) a permis de confirmer l'absence des bandes de vibration relatives au pont P-O-P, caractéristique des groupements  $P_2O_7$ , excluant la présence résiduelle de  $\alpha-ThP_2O_7$  (ou de  $\alpha-UP_2O_7$ ) mis en évidence en tant qu'intermédiaire réactionnel. Dans ces conditions, ces réactifs ont réagi quantitativement après traitement thermique à  $1200^\circ C$ . Par ailleurs, les vibrations de l'ion moléculaire  $UO_2^{2+}$  ne sont pas observées traduisant l'absence d'oxydation de l'uranium tétravalent au cours du traitement thermique, contrairement aux données reportées par Mc Carthy *et al.* [28].

La comparaison des spectres des brabantites à base de thorium ou d'uranium ne révèle pas de différence significative : les positions des bandes sont très voisines, en particulier pour ce qui concerne la bande située vers  $980\text{ cm}^{-1}$  (attribuée à la vibration  $\nu_s$  (P-O)).

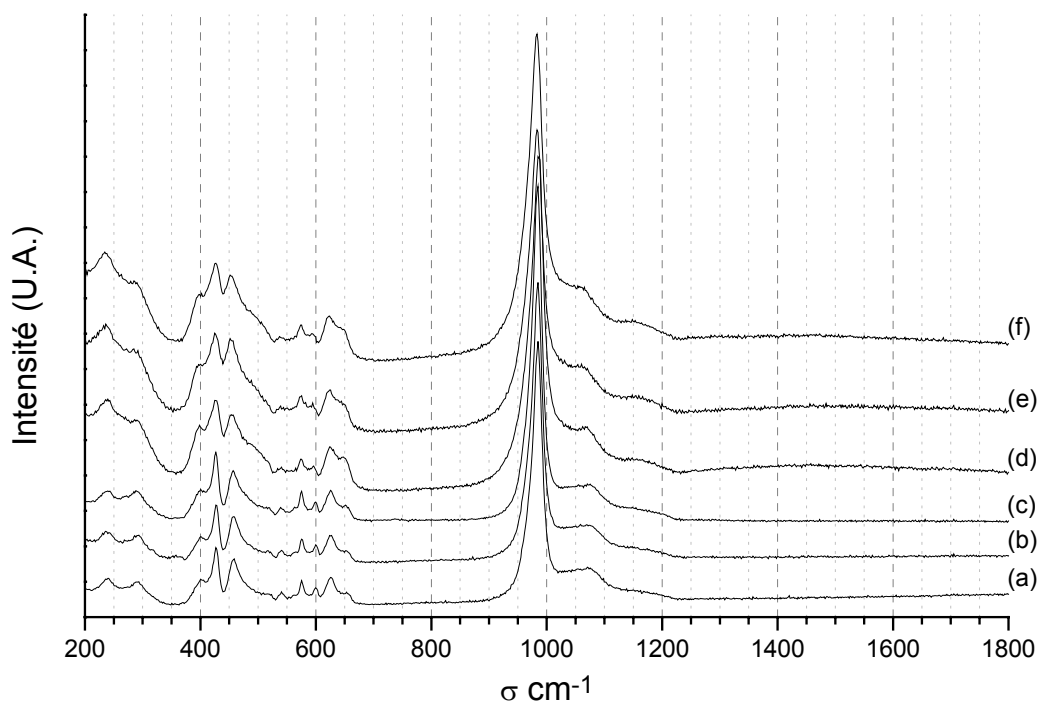


Figure 62. Spectres Raman des brabantites  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  et  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  respectivement après les premier cycle (a, d), deuxième cycle (b, e) et troisième cycle (c, f).

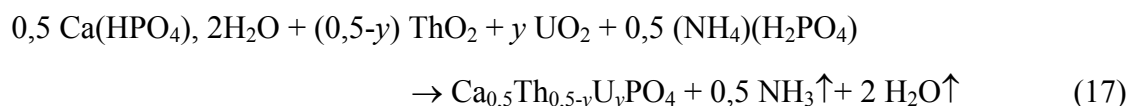


*Les études développées au cours de ce travail ont permis de montrer que la préparation des échantillons de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  et  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  est possible par des procédés mettant en jeu des réactions en phase solide, en partant des actinides sous forme de dioxyde. Le protocole de synthèse retenu par la suite est basé sur une étape préliminaire de vibro-broyage des réactifs (30 Hz, 15 minutes). Cette étape conduit à une homogénéisation correcte des réactifs et à une augmentation de la réactivité des mélanges par augmentation de la surface spécifique. La formation de la brabantite est alors assurée par un traitement thermique à 1200°C pendant 10 heures sous air (Th) ou sous atmosphère inerte (U).*

*Toutefois, plusieurs cycles de vibro-broyage/calcination semblent nécessaires pour améliorer l'homogénéité des échantillons à l'échelle microscopique. Néanmoins, un second cycle suffit à garantir la bonne homogénéité des échantillons. Dans ces conditions et afin d'éviter toute perte excessive de matière lors des étapes de broyage, la transposition de ce procédé pour l'incorporation du plutonium pourrait se limiter à l'utilisation de seulement deux cycles. Toutefois, dans le cadre des études relatives à l'incorporation simultanée du thorium et de l'uranium, trois cycles successifs seront réalisés pour toutes les synthèses suivantes.*

### III.3. Synthèse de solutions solides $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$

Comme cela vient d'être démontré, la formation de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  paraît optimale après trois cycles successifs de vibro-broyage des poudres (30 Hz, 15 minutes), puis de calcination (1200°C - 10 heures). Ce protocole de synthèse a donc été appliqué pour la formation de solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) en considérant la réaction globale suivante :



#### III.3.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Après chaque cycle de broyage/calcination, une caractérisation physico-chimique complète des échantillons a été menée. Les diagrammes DRX enregistrés après le troisième cycle pour les échantillons de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) confirment la présence de toutes les raies associées aux structures brabantite ou monazite (Figure 63) [4,11]. Par ailleurs, aucune phase secondaire n'est décelée après les 3 cycles de broyage/calcination. Afin de mettre en évidence le remplacement progressif du thorium par l'uranium (IV) au sein de la structure, la raie la plus intense du diagramme, associée à la famille de plans réticulaires (012) a été plus particulièrement étudiée. Le décalage angulaire progressif observé vers les grands angles, confirme nettement la substitution progressive du thorium au sein de la structure (Figure 64). Cette information a par ailleurs été vérifiée lors de l'affinement des paramètres de maille dont les résultats, obtenus après le troisième cycle, sont reportés dans le Tableau 38 (ceux déterminés après les premier et deuxième cycles sont présentés en annexe A5.2). Les variations des paramètres et du volume de maille en fonction du taux de substitution moyen du thorium par l'uranium  $\bar{y}$  (calculé à partir des résultats de MASE) sont représentées sur la Figure 65, tandis que les équations des droites obtenues par régression linéaire sont reportées dans le Tableau 39. La décroissance linéaire des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et la croissance linéaire du paramètre  $\beta$  attestent du remplacement progressif du thorium par l'uranium (IV) au sein de la structure cristalline. Ceci confirme l'existence d'une solution solide continue entre la brabantite-Th ( $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ ) et la brabantite-U ( $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ ). Toutefois, en raison des valeurs proches des rayons ioniques du thorium et de l'uranium (IV) en coordinence IX (respectivement 1,09 Å et 1,05 Å [8]), les paramètres et le volume de maille sont peu affectés par une telle substitution. La diminution relative atteint seulement 0,6 % (selon  $a$ ), 0,8 % (selon  $b$ ) et 0,6 % (selon  $c$ ), tandis que l'angle  $\beta$  croît très légèrement (0,3 %). La diminution relative du volume s'établit à 2,1 % entre  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ . Cette observation (diminution de  $a$ ,  $b$  et  $c$  et augmentation de  $\beta$ ) est en parfait accord avec les données reportées

pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , d'une part, et pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , d'autre part. Il en est de même en considérant la série des monazites (La-Gd) pour laquelle les paramètres de maille diminuent tandis que  $\beta$  croît lorsque le rayon ionique de l'ion terre rare diminue (c'est-à-dire lorsque Z augmente) [7], mais aussi pour les solutions solides de formule générale  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$  [19,20,26].

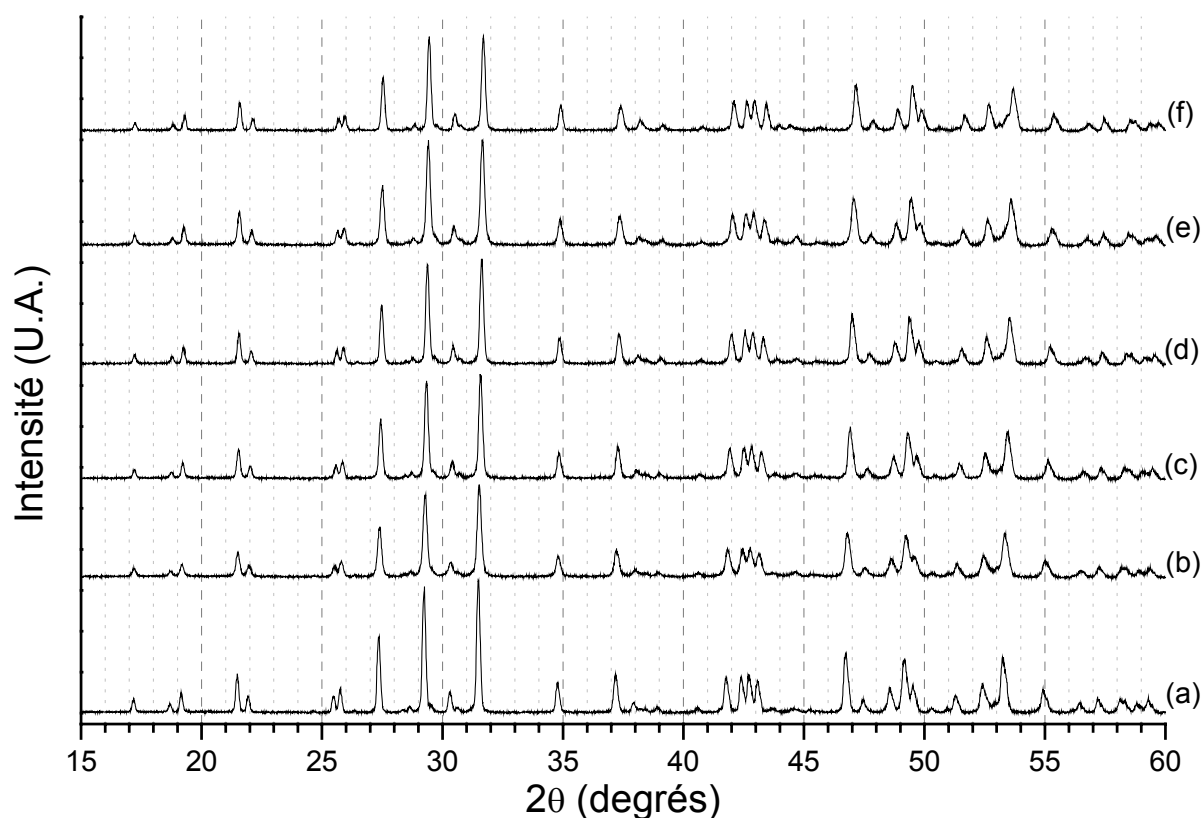


Figure 63. Diagrammes DRX des échantillons de solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  avec  $y = 0$  (a),  $y = 0,1$  (b),  $y = 0,2$  (c),  $y = 0,3$  (d),  $y = 0,4$  (e) et  $y = 0,5$  (f) après le troisième cycle de broyage/calcination.

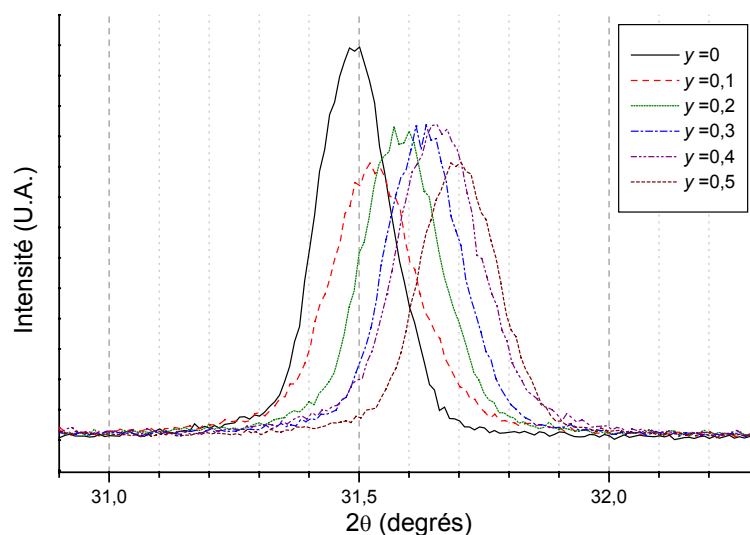


Figure 64. Position angulaire de la raie associée aux plans (012) sur les diagrammes DRX de  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  pour  $0 \leq y \leq 0,5$ .

Tableau 38. Paramètres et volume de maille des solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) après le troisième cycle de broyage/calcination.

$y_{attendu}$	$\bar{y}^*$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
0	$0,001 \pm 0,001$	6,7127 (4)	6,9161 (5)	6,4175 (5)	103,739 (6)	289,4 (5)	97 (0,0056 ; 37)
0	$0,005 \pm 0,005$	6,7099 (5)	6,9144 (6)	6,4141 (6)	103,732 (8)	289,1 (6)	61 (0,0061 ; 54)
0,1	$0,090 \pm 0,004$	6,7058 (3)	6,9059 (4)	6,4106 (4)	103,795 (5)	288,3 (4)	116 (0,0044 ; 39)
0,1	$0,101 \pm 0,008$	6,7068 (4)	6,9063 (4)	6,4115 (4)	103,794 (6)	288,4 (5)	106 (0,0046 ; 41)
0,2	$0,182 \pm 0,011$	6,6970 (3)	6,8926 (5)	6,4014 (5)	103,856 (6)	286,9 (5)	114 (0,0046 ; 38)
0,3	$0,283 \pm 0,010$	6,6886 (4)	6,8823 (5)	6,3946 (5)	103,906 (7)	285,7 (5)	107 (0,0049 ; 38)
0,4	$0,382 \pm 0,013$	6,6802 (5)	6,8725 (7)	6,3852 (7)	103,970 (8)	284,5 (7)	75 (0,0068 ; 39)
0,5	$0,476 \pm 0,008$	6,6725 (3)	6,8618 (4)	6,3803 (5)	104,028 (6)	283,4 (5)	128 (0,0038 ; 41)
0,5	$0,481 \pm 0,010$	6,6729 (4)	6,8582 (4)	6,3808 (5)	104,042 (6)	283,3 (5)	139 (0,0035 ; 41)

\* valeur déterminée à partir des résultats de MASE (Tableau 40).

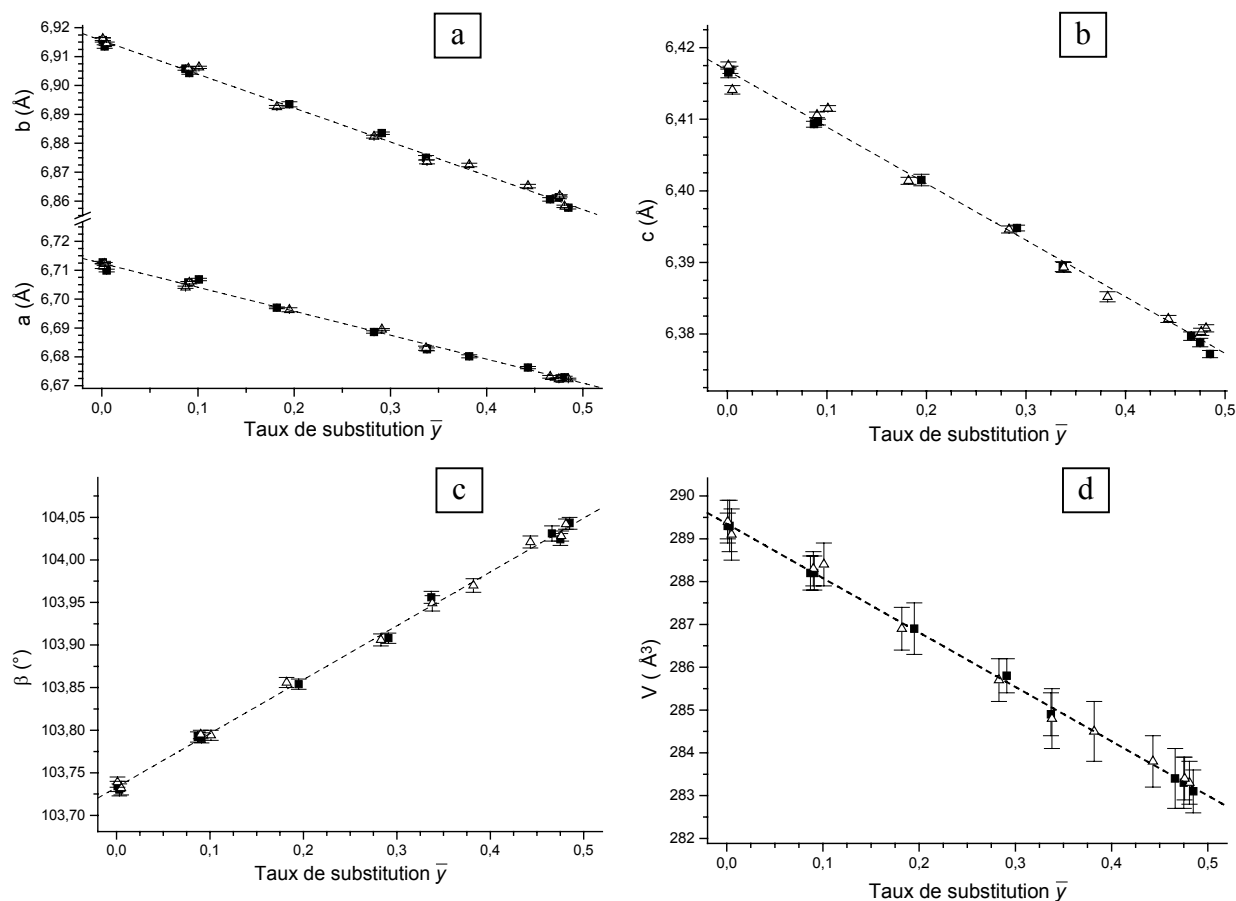


Figure 65. Variation des paramètres de maille  $a$  et  $b$  (a),  $c$  (b),  $\beta$  (c) et de  $V$  (d) en fonction du taux de substitution du thorium par l'uranium,  $\bar{y}$ , dans les solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) après le deuxième (■) et le troisième (△) cycle de vibro-broyage/calcination.

Tableau 39. Variation des paramètres et du volume de maille des solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  en fonction du taux de substitution du thorium par l'uranium,  $\bar{y}$ , dans les solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ).

$a$ (Å)	$6,7124 (4) - 0,083 (1) \bar{y}$
$b$ (Å)	$6,9156 (5) - 0,117 (2) \bar{y}$
$c$ (Å)	$6,4168 (5) - 0,079 (1) \bar{y}$
$\beta$ (°)	$103,733 (2) + 0,632 (7) \bar{y}$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	$289,35 (5) - 12,7 (2) \bar{y}$

### **III.3.2. Caractérisation des échantillons par MASE**

L'homogénéité et la composition chimique des échantillons ont été contrôlées par MASE pour plusieurs valeurs de  $y$  et après avoir entrepris les deux derniers cycles de vibrobroyage/calcination (Tableau 40). La totalité des résultats est présentée en annexe A5.3. Afin de visualiser ces résultats, les pourcentages atomiques de calcium et d'uranium sont reportés en fonction du pourcentage atomique de thorium sur la Figure 66a. Pour les cations tétravalents, les pourcentages atomiques sont en très bon accord avec les valeurs attendues puisque les données obtenues s'alignent selon la droite attendue. De plus, les rapports molaires U/Th sont proches de ceux espérés pour tous les solides préparés.

Pour tous les échantillons (hormis dans le cas des échantillons chargés en uranium pour lesquels l'interférence entre le calcium et l'uranium se traduit par une surestimation du calcium), le rapport  $(Th + U)/Ca$  est voisin de l'unité après les trois cycles de broyage/calcination.

En considérant une formule générale de type  $Ln_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$ , même si dans ce cas aucun cation trivalent n'est présent, les valeurs  $\bar{y}$  et  $\bar{x}$  ont été déterminées à partir des résultats de MASE et sont reportées dans le Tableau 40. Pour chacun des solides, la valeur expérimentale de  $\bar{y}$  a été déterminée à partir du rapport molaire  $U/(Ca+Th+U)$ . La valeur de  $\bar{x}$  a été calculée en considérant le rapport molaire  $(U+Th)/(Ca+Th+U)$ . Dans le cas présent, il faut s'attendre à obtenir une valeur de  $\bar{x}$  proche de 0,5.

Les valeurs de  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  déterminées expérimentalement sont reportées sur la Figure 66b en fonction de la valeur de  $y$  attendue. Il existe une bonne adéquation entre la valeur souhaitée et la valeur  $\bar{y}$  déterminée expérimentalement, même si la pente inférieure à 1 ( $\bar{y} = 0,001(3) + 0,94(1) y_{\text{attendu}}$  ;  $R^2 = 0,998$ ) traduit les difficultés de dosage du calcium en présence d'uranium (lesquelles sont aussi responsables de la diminution de  $\bar{x}$  à mesure que la quantité d'uranium augmente au sein du solide).

Tableau 40. Résultats des analyses MASE pour les solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ).

	y = 0			y = 0,1			y = 0,2		
	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
U/(Th+U)	0	0	0	0,2	0,18 ± 0,01	0,183 ± 0,005	0,4	0,41 ± 0,01	0,39 ± 0,01
(Th+U)/Ca	1	0,98 ± 0,01	1,01 ± 0,01	1	0,969 ± 0,006	0,974 ± 0,005	1	0,93 ± 0,02	0,93 ± 0,02
P/(Ca+Th+U)	1	0,91 ± 0,01	1,01 ± 0,02	1	0,991 ± 0,006	0,992 ± 0,005	1	0,92 ± 0,01	0,97 ± 0,03
$\bar{x}$	0,5	0,49 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,5	0,49 ± 0,04	0,49 ± 0,03	0,5	0,48 ± 0,03	0,49 ± 0,04
$\bar{y}$	0	0	0	0,1	0,087 ± 0,006	0,090 ± 0,004	0,2	0,195 ± 0,007	0,18 ± 0,01

	y = 0,3			y = 0,4		y = 0,5		
	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
U/(Th+U)	0,6	0,60 ± 0,02	0,60 ± 0,01	0,8	0,803 ± 0,003	1	0,99 ± 0,01	0,93 ± 0,03
(Th+U)/Ca	1	0,93 ± 0,02	0,91 ± 0,03*	1	0,91 ± 0,02*	1	0,90 ± 0,02*	0,91 ± 0,01*
P/(Ca+Th+U)	1	0,97 ± 0,01	0,97 ± 0,02	1	0,99 ± 0,01	1	0,90 ± 0,01	0,97 ± 0,02
$\bar{x}$	0,5	0,48 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,5	0,48 ± 0,02	0,5	0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,19
$\bar{y}$	0,3	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,4	0,38 ± 0,01	0,5	0,466 ± 0,008	0,44 ± 0,17

\* Surestimation de la quantité de calcium en raison de la présence simultanée de quantités importantes d'uranium.

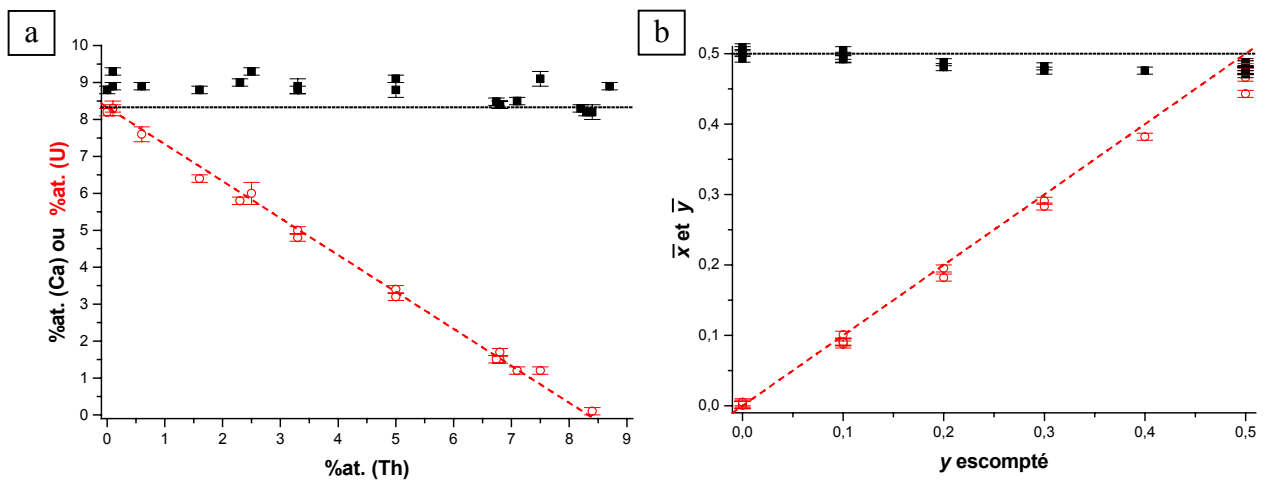


Figure 66. Variations du pourcentage atomique de calcium (■) et d'uranium (○) en fonction de celui du thorium (a), et variations des valeurs  $\bar{x}$  (■) et  $\bar{y}$  (○) en fonction de la valeur attendue de y (b), pour les solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ). Les droites reportées correspondent aux valeurs prévues.

Simultanément aux précédentes analyses, des études statistiques ont été entreprises pour l'une des solutions solides étudiées (c'est-à-dire  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,3}\text{U}_{0,2}\text{PO}_4$ ) afin de mettre en évidence les éventuels problèmes d'homogénéité au sein des échantillons et tout particulièrement en terme de répartition cationique (Figure 67). Il apparaît que le rapport molaire  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  varie entre 0,390 et 0,415 (valeur moyenne égale à  $0,405 \pm 0,007$ ) après le deuxième cycle, tandis qu'il s'étend de 0,375 à 0,405 (valeur moyenne égale à  $0,391 \pm 0,013$ ) après le troisième cycle. Dans le dernier cas, la répartition des actinides au sein du matériau s'approche d'une distribution gaussienne.

Le rapport molaire  $(\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$  présente de faibles variations en fonction du nombre de cycles : entre  $0,921 \pm 0,015$  (deuxième cycle) et  $0,931 \pm 0,02$  (troisième cycle). Comme cela a déjà été mentionné une surestimation du calcium au sein du matériau est mise en évidence.

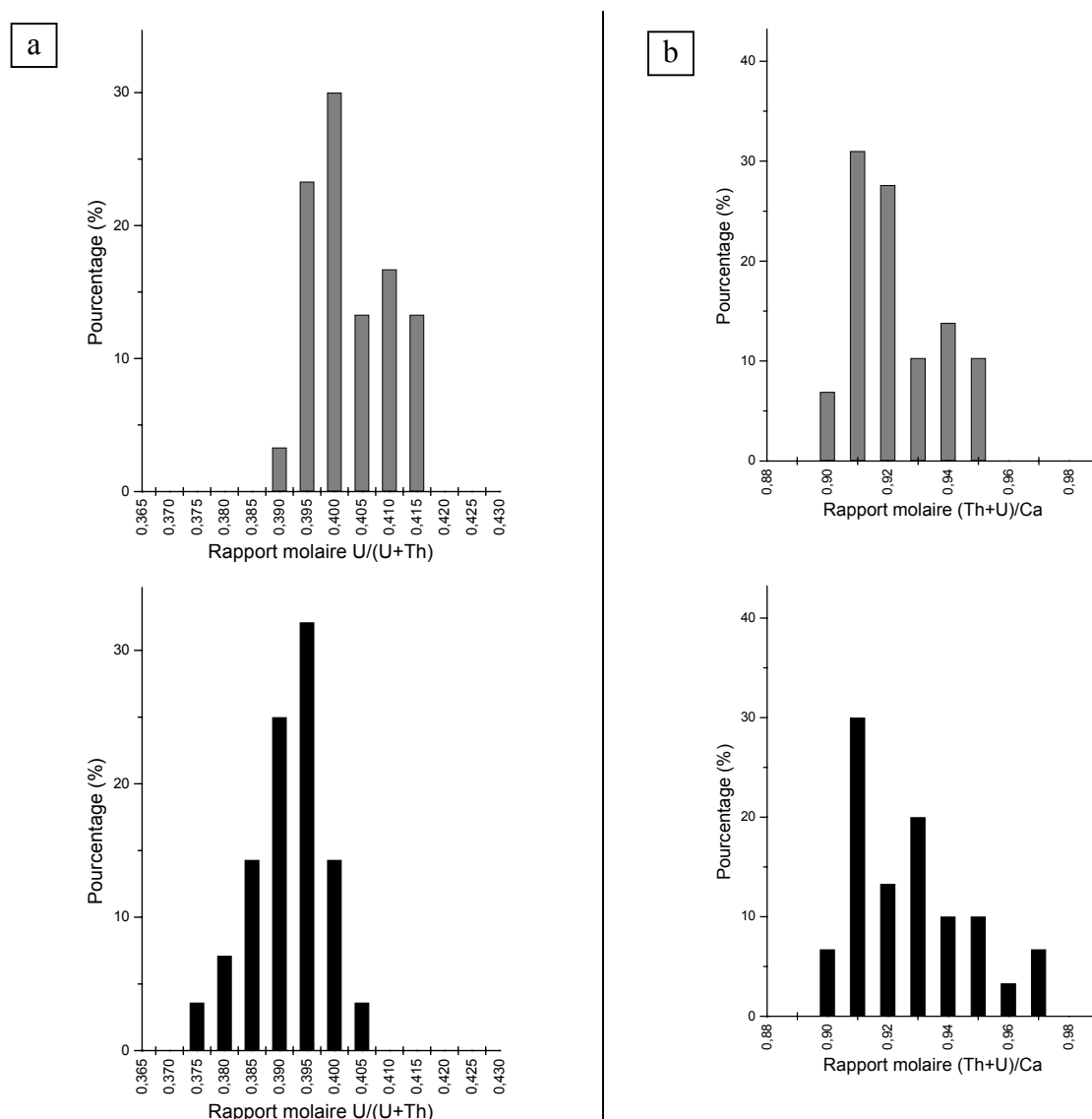


Figure 67. Répartition statistique des rapports molaires  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  (a) et  $(\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$  (b) après deux (en gris) et trois (en noir) cycles de broyage/calcination.



### **III.3.3. Caractérisation des solutions solides $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ par spectroscopie Raman**

Comme dans le cas des brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , les échantillons de solution solide  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  préparés après le troisième cycle de broyage/calcination ont été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure 68). Cette étude a été menée, entre autres pour s'assurer de l'absence de traces de  $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$  (intermédiaire réactionnel) ou d'ion moléculaire uranyle lié à une oxydation de l'uranium au cours du traitement thermique. Tous les spectres présentés paraissent en bon accord avec ceux reportés dans la littérature par Podor pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  [30]. Sur la base de ces données, une proposition d'indexation des diverses bandes observées est reportée dans le Tableau 41.

C'est ainsi que toutes les fréquences associées à la liaison P-O des groupements phosphate ( $\delta_s$ ,  $\delta_{as}$ ,  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ) sont observées. En revanche, les vibrations correspondant à la liaison P-O-P ( $\nu_s$  entre 770 et 780  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{as}$  vers 940  $\text{cm}^{-1}$  [31-33]) traduisant la présence de groupement diphosphate  $\text{P}_2\text{O}_7$  ne sont pas observées après le troisième cycle de broyage/calcination, ce qui atteste d'un bon avancement de la réaction de formation de la brabantite.

Les spectres des solides préparés ne présentent pas non plus les bandes caractéristiques de l'ion moléculaire uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\nu_1$  vers 870-890  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_3$  vers 930  $\text{cm}^{-1}$  [34,35]), ce qui confirme la conservation du degré d'oxydation (IV) de l'uranium au sein du matériau.

Podor a montré lors d'études relatives aux solutions solides monazite/brabantite de formule  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$  (où  $\text{An} = \text{Th}$  ou  $\text{U}$ ) que les fréquences de vibration des groupements phosphate dépendent du rayon ionique moyen du cation en coordinence IX [30]. Ce décalage de fréquence résulte de la contraction du site cationique de  $\text{Ln}^{3+}$  lorsque le cation trivalent est progressivement substitué par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{An}^{4+}$ . Ainsi, lorsque le rayon cationique moyen diminue, les fréquences de vibration des groupements phosphate augmentent. Entre  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , la bande d'élongation symétrique  $\nu_s(\text{P-O})$ , correspondant à la bande la plus intense du spectre, se décale de 964  $\text{cm}^{-1}$  à 980  $\text{cm}^{-1}$  [30], cette bande se situant vers 979  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  [30].

Pour les solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  étudiées, les rayons ioniques moyens des cations s'établissent respectivement à 1,135 Å dans la brabantite-Th et à 1,115 Å dans la brabantite-U. En conséquence, la différence de rayon ionique moyen est trop faible pour permettre l'observation d'un tel effet sur les fréquences de vibration associées à  $\nu_s(\text{P-O})$  des solutions solides étudiées.

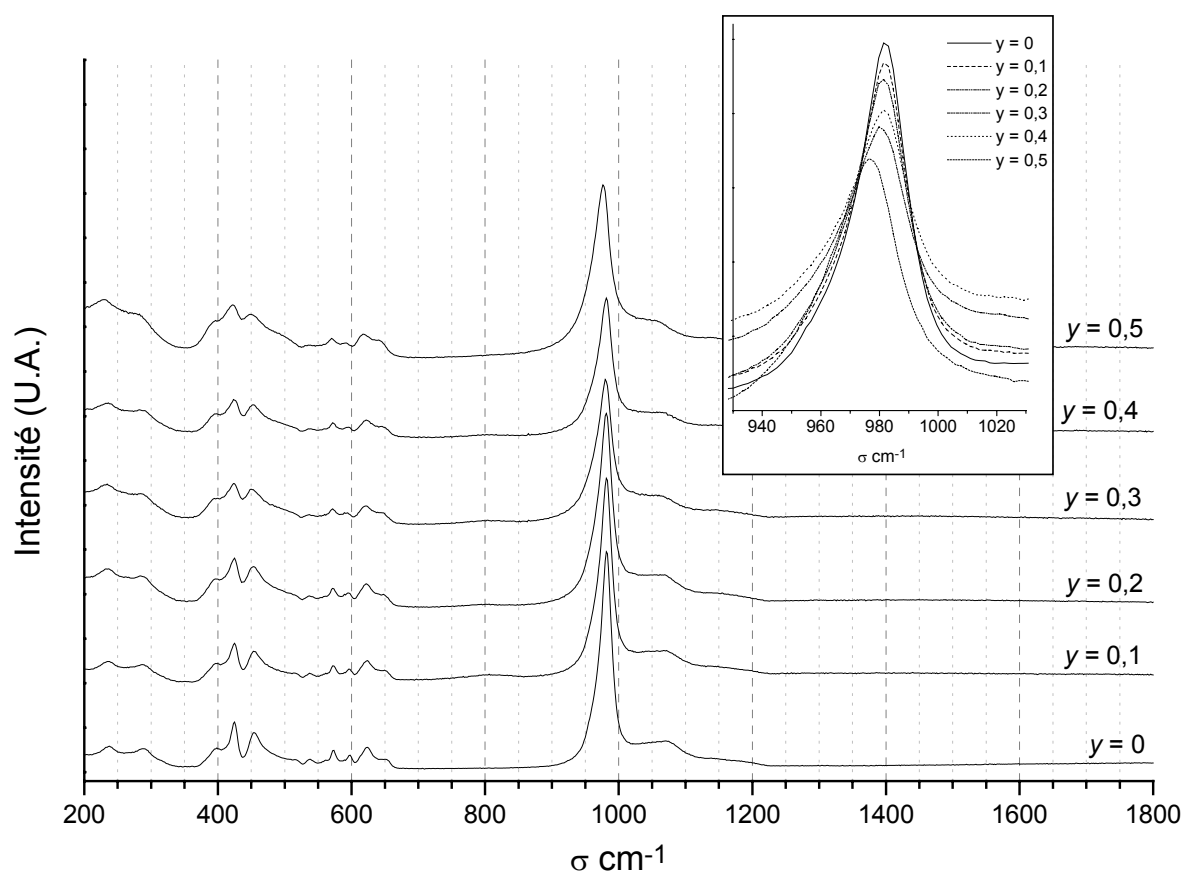


Figure 68. Spectres Raman des brabantites  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) après le troisième cycle de broyage/calcination.

Tableau 41. Proposition d'attribution des bandes observées sur les spectres Raman des solutions solides  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ).

$y = 0$	$y = 0,1$	$y = 0,2$	$y = 0,3$	$y = 0,4$	$y = 0,5$	Attribution
237	236	234	234	236	231	Vibration de réseau
286	286	284	284	283	281	
398	400	397	400	398	397	$\delta_s$ (P-O)
425	425	425	424	424	422	
453	453	453	451	453	449	
537	537	537	536	535	535	$\delta_{as}$ (P-O)
574	572	572	572	572	570	
598	596	596	594	596	591	
624	624	622	622	622	618	
649	649	648	644	644	641	$\nu_s$ (P-O)
982	982	981	980	982	977	
1068	1071	1062-68	1063	1070	1057	$\nu_{as}$ (P-O)
~ 1150	~ 1150	~ 1150	~ 1150	~ 1150	1141	

*Les résultats obtenus lors de la préparation des échantillons de brabantites à base de thorium et d'uranium (MASE, DRX et affinements de paramètres) ont confirmé l'obtention de solutions solides de formule  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) par remplacement progressif du thorium par l'uranium au sein du solide. Dans ce cadre, la décroissance des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ , corrélativement à l'augmentation de l'angle  $\beta$ , est en bon accord avec une telle substitution, confirmant ainsi la préparation d'une solution solide continue entre  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  et  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ . Enfin, contrairement aux résultats reportés dans la littérature [26,28], des solides monophasés ont pu être préparés par réaction en phase solide à partir d'un mélange de  $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$ , de  $ThO_2/UO_2$  et de  $(NH_4)(H_2PO_4)$ , préalablement vibrobroyé.*

### **III.4. Synthèse de solutions solides monazite/brabantite**



Comme la structure de la monazite permet l'incorporation simultanée des cations tri- et tétravalents et que les préparations de monazite  $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{PO}_4$  (paragraphe III.1) et de solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) (paragraphe III.3) ont été réalisées avec succès en utilisant le protocole de synthèse basé sur une succession de cycles de vibrobroyage et de calcination à 1200°C pendant 10 heures, il s'est avéré intéressant de préparer des solutions solides monazite/brabantite de formulation  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  selon le même procédé. Pour ces composés, le rapport molaire U/Th a arbitrairement été fixé à 1/4 (ce qui correspond à  $y = x/5$ ). Après la préparation des échantillons, une caractérisation complète (DRX, MASE, Raman) a été menée afin de vérifier l'obtention (ou non) de solutions solides de formulation  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ .

#### **III.4.1. Caractérisation des échantillons par DRX**

La caractérisation des échantillons par DRX a été menée après chaque cycle (Figure 69). Toutes les raies observées sont attribuables à celles de la structure monazite/brabantite, excluant la présence de phases mineures. Les paramètres de maille correspondants sont reportés dans le Tableau 42. Ils paraissent en très bon accord avec les valeurs calculées à partir des données reportées dans la littérature [7,19] en considérant le rayon ionique moyen des cations au sein du solide. Dans ces conditions, la préparation de solutions solides de formule  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  paraît très probable.

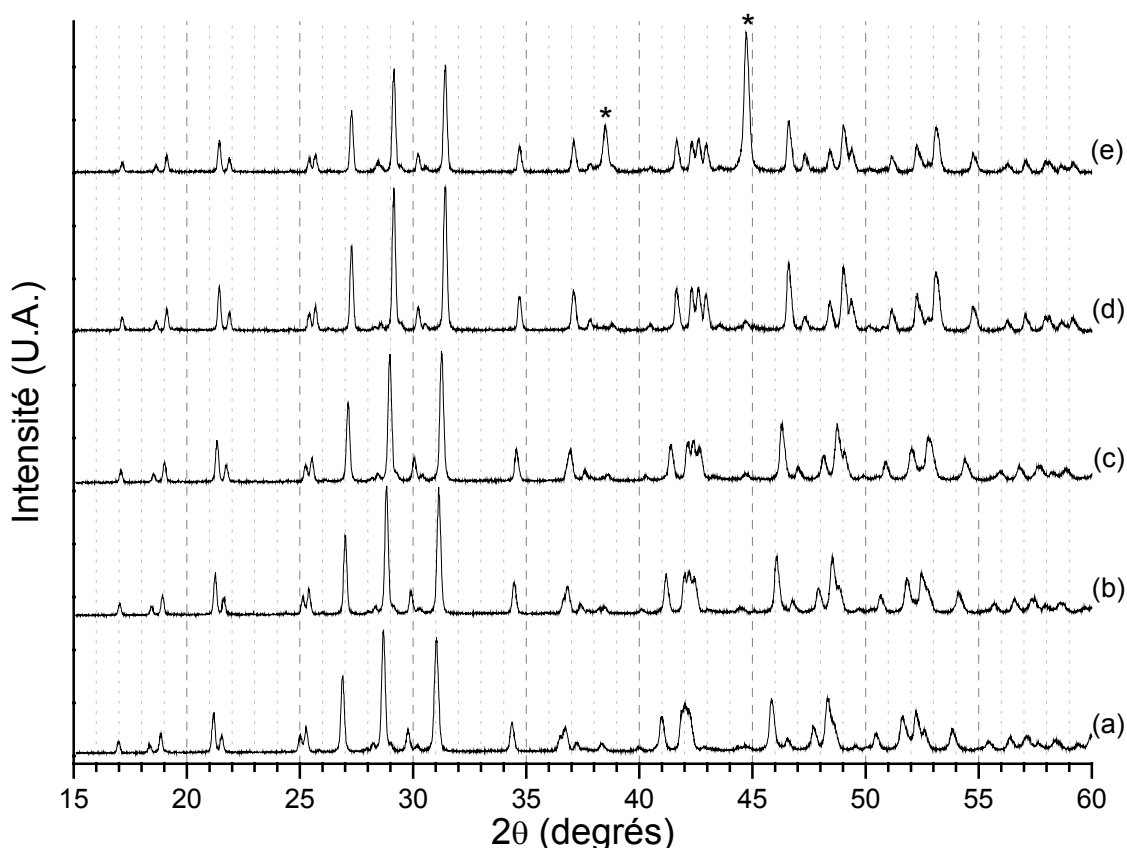


Figure 69. Diagrammes DRX d'échantillons de solutions solides  $La_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$  ( $y = x/5$ ) pour  $x = 0,1$  (a),  $x = 0,2$  (b),  $x = 0,3$  (c),  $x = 0,4$  (d) et de  $La_{0,16}Nd_{0,02}Gd_{0,02}Ca_{0,4}Th_{0,32}U_{0,08}PO_4$  (e) préparés après les trois cycles de broyage/calcination. Les raies du support sont notées (\*).

Tableau 42. Paramètres et volume de maille des échantillons de  $La_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$  (avec  $0,1 \leq x \leq 0,4$  et  $y = x/5$ ) (A) et  $La_{0,16}Nd_{0,02}Gd_{0,02}Ca_{0,4}Th_{0,32}U_{0,08}PO_4$  (B) après le troisième cycle de broyage/calcination. Les valeurs en italique correspondent à celles calculées d'après [19].

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
$x = 0,1$	6,8179 (6)	7,0469 (7)	6,4965 (9)	103,370 (9)	303,7 (8)	66 (0,0058 ; 52)
	<i>6,820</i>	<i>7,052</i>	<i>6,497</i>	<i>103,35</i>	<i>304,0</i>	
$x = 0,2$	6,7923 (8)	7,0138 (9)	6,4775 (9)	103,47 (1)	300,1 (9)	78 (0,0065 ; 39)
	<i>6,790</i>	<i>7,017</i>	<i>6,476</i>	<i>103,43</i>	<i>300,2</i>	
$x = 0,3$	6,7635 (7)	6,9789 (8)	6,4563 (9)	103,57 (1)	296,2 (8)	93 (0,0055 ; 39)
	<i>6,761</i>	<i>6,982</i>	<i>6,456</i>	<i>103,52</i>	<i>296,3</i>	
$x = 0,4$	6,7297 (3)	6,9363 (4)	6,4301 (4)	103,713 (5)	291,6 (4)	160 (0,0032 ; 39)
	<i>6,732</i>	<i>6,947</i>	<i>6,435</i>	<i>103,60</i>	<i>292,5</i>	
(B)	6,7290 (4)	6,9357 (5)	6,4291 (3)	103,711 (6)	291,5 (5)	85 (0,0045 ; 52)
	<i>6,721</i>	<i>6,931</i>	<i>6,422</i>	<i>103,71</i>	<i>290,8</i>	

### III.4.2. Caractérisation des échantillons par MASE

L'homogénéité des échantillons de  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  (avec  $0,1 \leq x \leq 0,4$  et  $y = x/5$ ) obtenus après le troisième cycle de broyage/calcination, a été contrôlée au moyen d'expériences de MASE (Tableau 43 et Figure 70) (ceux relatifs aux échantillons obtenus après le deuxième cycle et à  $\text{La}_{0,16}\text{Nd}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  sont reportés en annexe A5.4). Des analyses statistiques complémentaires ont été entreprises sur les échantillons  $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  afin de rendre compte d'éventuelles modifications dans la dispersion des cations au sein des solides préparés.

L'analyse de ces résultats montre que tous les solides préparés présentent la composition souhaitée en terme de rapports molaires  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$ ,  $(\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$ ,  $\text{La}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$  et  $\text{P}/(\text{Ca}+\text{La}+\text{Th}+\text{U})$ . En particulier, le rapport molaire  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  est toujours voisin de 1/5 (stœchiométrie attendue). Il en est de même de la proportion relative des cations trivalents au sein du matériau. Par ailleurs, pour tous les échantillons préparés, les valeurs expérimentales  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  sont cohérentes avec celles attendues. C'est en particulier le cas pour  $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  et  $\text{La}_{0,16}\text{Nd}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  composés pour lesquels ces valeurs atteignent respectivement  $\bar{x} = 0,41 \pm 0,04$  et  $\bar{y} = 0,076 \pm 0,007$  et  $\bar{x} = 0,40 \pm 0,03$  et  $\bar{y} = 0,078 \pm 0,006$ , contre 0,4 et 0,08 attendues.

**Tableau 43. Résultats de MASE des solutions solides  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,4$  et  $y = x/5$ ) après le troisième cycle de broyage/calcination.**

	$x = 0,1$		$x = 0,2$		$x = 0,3$		$x = 0,4$	
	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 3
% mas. (O)	27,4	$27,9 \pm 0,3$	27,5	$28,0 \pm 0,2$	27,5	$28,1 \pm 0,2$	27,6	$27,7 \pm 0,7$
% mas. (P)	13,3	$13,7 \pm 0,3$	13,3	$13,7 \pm 0,2$	13,3	$13,8 \pm 0,1$	13,3	$13,3 \pm 0,4$
% mas. (Ca)	1,7	$1,6 \pm 0,1$	3,4	$3,4 \pm 0,1$	5,2	$5,1 \pm 0,1$	6,9	$7,5 \pm 0,1$
% mas. (La)	47,6	$47,1 \pm 0,5$	35,8	$34,9 \pm 0,2$	23,9	$24,0 \pm 0,4$	12,0	$10,1 \pm 0,3$
% mas. (Th)	8,0	$7,6 \pm 0,5$	15,9	$15,9 \pm 0,4$	23,9	$23,0 \pm 0,6$	32,0	$33,5 \pm 0,6$
% mas. (U)	2,0	$2,1 \pm 0,3$	4,1	$4,1 \pm 0,2$	6,1	$6,0 \pm 0,3$	8,2	$7,9 \pm 0,2$
$\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$	0,2	$0,21 \pm 0,02$	0,2	$0,201 \pm 0,010$	0,2	$0,204 \pm 0,009$	0,2	$0,186 \pm 0,004$
$(\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$	1	$1,02 \pm 0,03$	1	$0,995 \pm 0,021$	1	$0,980 \pm 0,025$	1	$0,950 \pm 0,014$
$\text{La}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$	4	$4,2 \pm 0,3$	1,5	$1,47 \pm 0,02$	0,667	$0,687 \pm 0,019$	0,25	$0,200 \pm 0,006$
$\text{P}/(\text{Ca}+\text{La}+\text{Th}+\text{U})$	1	$1,05 \pm 0,02$	1	$1,05 \pm 0,02$	1	$1,051 \pm 0,013$	1	$0,98 \pm 0,02$
$\bar{x}$	0,1	$0,10 \pm 0,03$	0,2	$0,20 \pm 0,02$	0,3	$0,29 \pm 0,03$	0,4	$0,41 \pm 0,04$
$\bar{y}$	0,02	$0,021 \pm 0,006$	0,04	$0,041 \pm 0,004$	0,06	$0,060 \pm 0,007$	0,08	$0,076 \pm 0,007$

Les résultats d'analyses statistiques menées pour  $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  révèlent une dérive des différents rapports molaires au cours des cycles de broyage/calcination successifs (Figure 70). En effet, la répartition de l'uranium par rapport à la somme des cations tétravalents montre une faible dispersion autour de la valeur moyenne (écart type compris entre 0,004 et 0,005) tandis que la valeur moyenne du rapport  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  varie de  $0,200 \pm 0,005$  après le premier cycle à  $0,186 \pm 0,004$  après le troisième cycle, ce qui semble indiquer une perte d'uranium au cours des étapes successives de vibro-broyage/calcination. Une explication possible de cette perte d'uranium dans la phase brabantite pourrait être une élimination de l'uranium en phase gazeuse lors de l'étape de calcination à  $1200^\circ\text{C}$  (ceci ayant déjà été observé pour des échantillons de  $\beta\text{-PDTU}$ ), ou de pertes intervenant au cours des différentes étapes de broyage.

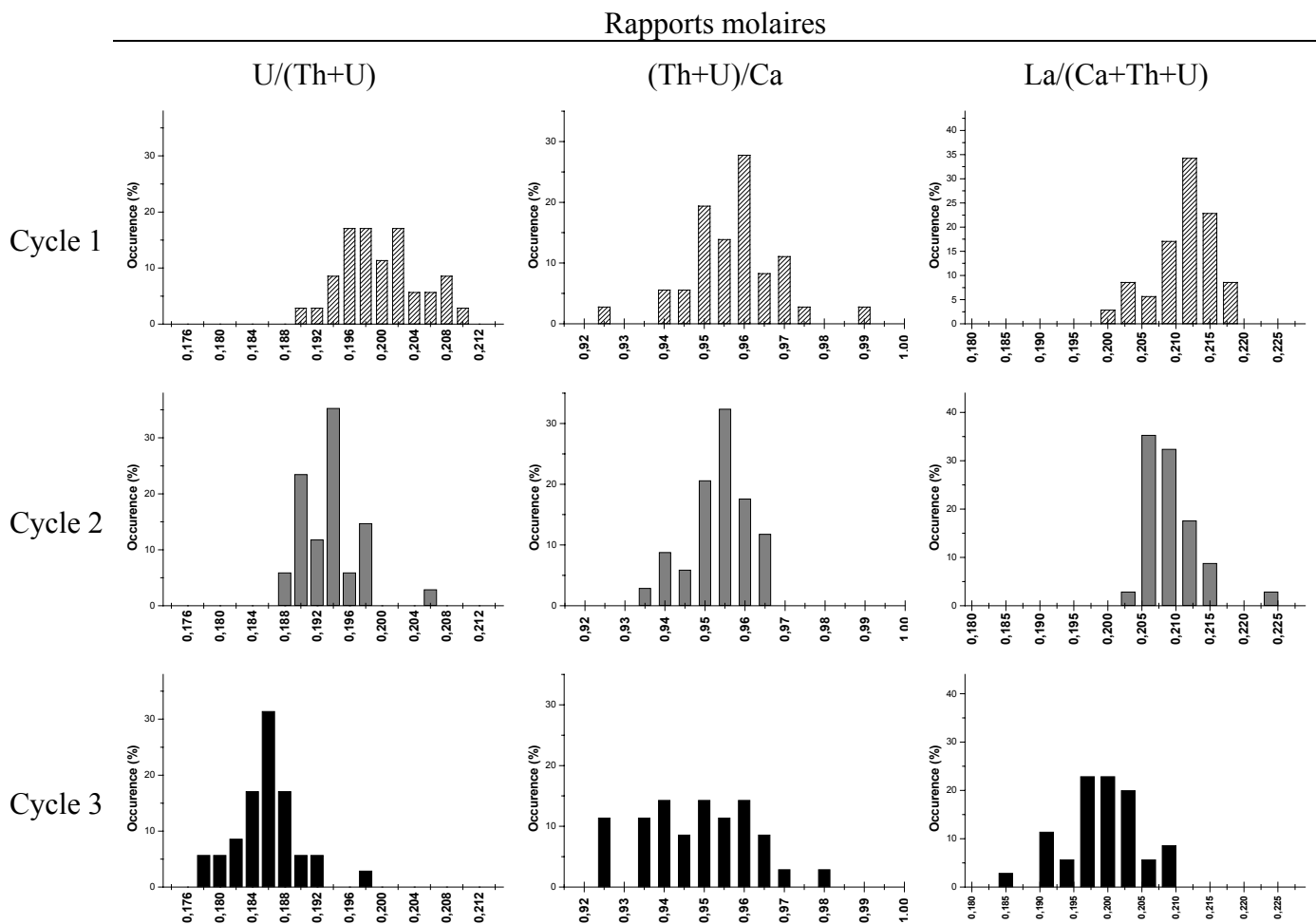


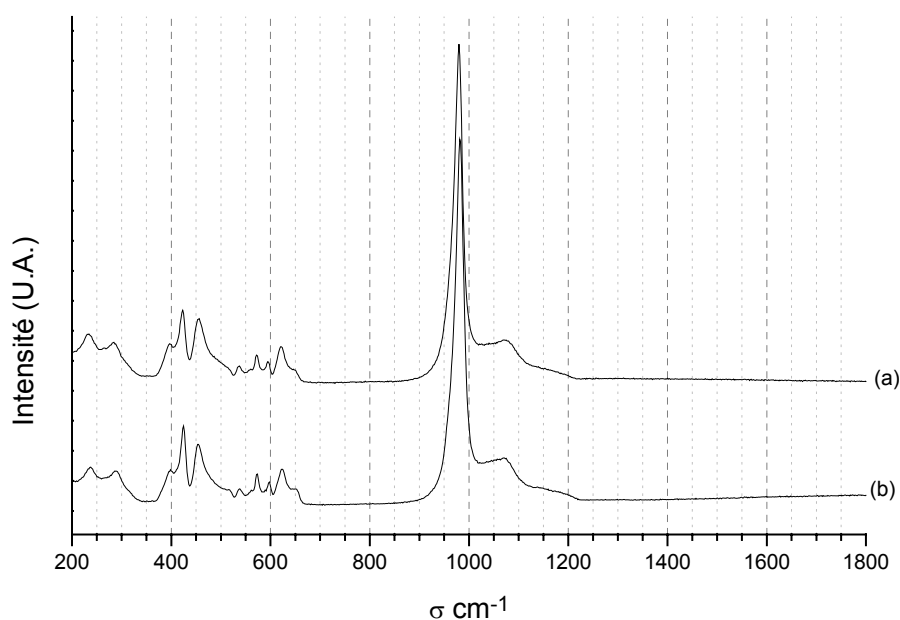
Figure 70. Répartitions statistiques des rapports molaires  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$ ,  $(\text{Th}+\text{U})/\text{Ca}$  et  $\text{La}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$  après les premier, deuxième et troisième cycles de broyage/calcination.

La répartition du calcium dans la structure de la brabantite fluctue peu au cours des 3 cycles successifs (le rapport molaire  $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$  demeurant compris entre 0,502 et 0,518). D'après la valeur du rapport molaire  $\text{La}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$ , lequel rend davantage compte de la répartition cationique liée à la substitution du lanthane au sein du matériau, un léger défaut en lanthane est constaté. Comme cela a déjà été constaté, ce défaut est lié à l'hydratation partielle du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilisé.

Comme cela a déjà été mentionné lors de l'étude des échantillons de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , deux cycles de broyage/calcination paraissent suffisants pour permettre l'obtention de solides homogènes tout en limitant les pertes en uranium liées à un nombre trop important de cycles de broyage/calcination

### III.4.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman

Les échantillons de  $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  ont également été caractérisés par spectroscopie Raman après le troisième cycle de broyage/calcination (Figure 71). La comparaison du spectre enregistré avec celui de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  révèle l'absence de bande supplémentaire. Dans ces conditions, l'attribution déjà proposée dans le Tableau 41 demeure valide. Il est, en particulier, important de signaler l'absence de bande caractéristique du groupement uranyle ( $\nu_1$  vers  $870\text{ cm}^{-1}$ ) et de celles associées à la vibration de la liaison P-O-P, soulignant l'absence des groupements diphosphate.



**Figure 71.** Spectres Raman de  $\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$  (a) et de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  (b) présenté comme référence.



*En conclusion, les études relatives à l'incorporation des actinides tétravalents dans la structure de la monazite ont permis de démontrer la possibilité de préparer des échantillons homogènes et monophasés de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  par des procédés mettant en jeu des réactions en phase solide. L'utilisation de réactifs tels que  $\text{ThO}_2$  et/ou  $\text{UO}_2$  comme simulants de  $\text{PuO}_2$ , n'a pas induit de contraintes majeures si ce n'est la répétition nécessaire de cycles de vibro-broyage des mélanges (30 Hz, 15 minutes) préalablement à leur calcination à haute température ( $\theta = 1200^\circ\text{C}$ , 10 heures, Ar).*

*L'incorporation du thorium et de l'uranium dans la brabantite par mélange de  $\text{AnO}_2$ , de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  et de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , intervient via la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels parmi lesquels  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  et  $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$ . La température de formation de la brabantite dépend de la nature de l'ion actinide introduit. Elle débute vers  $750^\circ\text{C}$  dans le cas du thorium et vers  $900^\circ\text{C}$  pour l'uranium tétravalent. Les échantillons de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  apparaissent très bien cristallisés, respectivement après calcination au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  et de  $1100^\circ\text{C}$ .*

*Les résultats de MASE obtenus sur les échantillons de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ont montré un appauvrissement progressif en uranium au cours des cycles successifs de broyage/calcination. Dans ces conditions, l'utilisation de deux cycles successifs correspond à un compromis satisfaisant entre la minimisation des pertes en uranium et l'homogénéité des échantillons préparés.*

*Cette étude a aussi permis de confirmer la synthèse de la solution solide  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  sur l'ensemble du domaine de composition étudié. La décroissance linéaire des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et l'augmentation linéaire du paramètre  $\beta$  confirment le remplacement progressif des atomes de thorium par ceux d'uranium au sein de la structure cristalline. Par ailleurs, les résultats de MASE confirment la substitution du thorium par l'uranium au sein du matériau.*

*La transposition du procédé de synthèse des brabantites de formule  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  aux solutions solides de monazite/brabantite de formule  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,5$  et  $y = x/5$ ) a été réalisée sans obstacle majeur, conduisant à des composés homogènes et monophasés dont la composition correspond généralement à celle désirée.*

Pour tous les échantillons de monazites et de brabantites préparés et caractérisés au cours de ce travail, le rayon ionique moyen des cations présents au sein du matériau a été calculé en utilisant la relation (5) (page 20) et en considérant, d'une part, les résultats de MASE, lesquels ont permis d'accéder aux valeurs de  $\bar{x}$  et de  $\bar{y}$  et d'autre part, les valeurs reportées par Shannon pour les cations introduits en coordinence IX [8]. Dans ce cadre, tous les paramètres de maille précédemment reportés dans les Tableaux 38 et 42 ont été regroupés sur la Figure 72. Ils révèlent une augmentation linéaire du volume de maille avec l'accroissement du rayon ionique moyen au sein du solide.

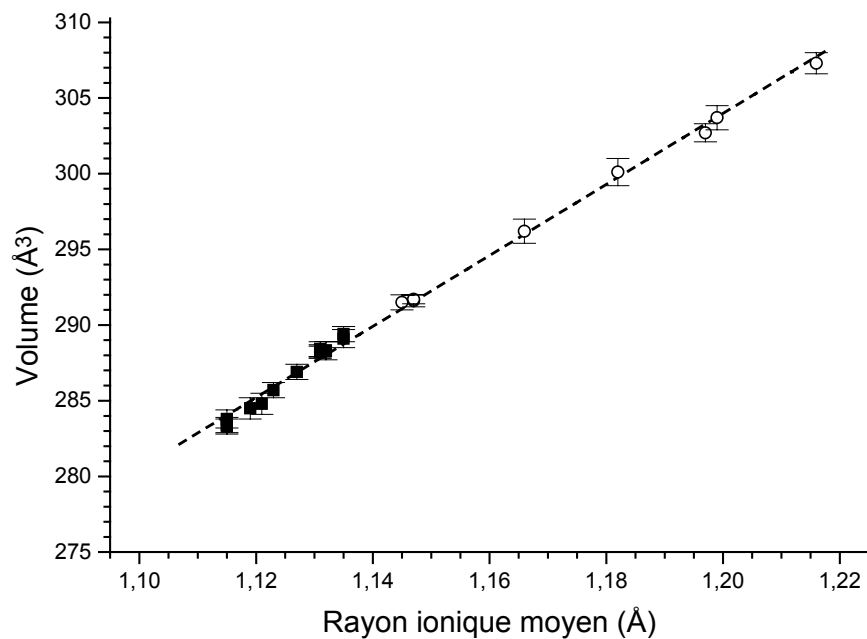


Figure 72. Variation du volume de maille des solutions solides brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) (■) et des solutions solides monazite/brabantite  $Ln_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$  et  $y = x/5$ ) (○) en fonction du rayon ionique moyen.

Ainsi, d'après Podor et al., la contraction du volume de maille intervenant lors de la substitution de l'ion terre rare par le thorium (ou l'uranium) et le calcium résulte de la contraction du site cationique au sein de la structure de la monazite. La capacité de la structure à incorporer de grandes quantités de calcium, d'uranium et/ou de thorium provient d'une coordination irrégulière autour du site cationique  $Ln^{3+}$ , qui n'induit pas de contraintes stériques pénalisantes sur les cations introduits [19,26].

### **III.5. Etude du frittage des brabantites**

Afin de réaliser des pastilles denses de brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  et de solutions solides monazite/brabantite, deux études distinctes ont été entreprises. La première a consisté à mettre en œuvre des techniques "classiques" de frittage, tandis que la seconde a porté sur les propriétés de frittage réactif des matériaux.

#### **III.5.1. Frittage "classique" des brabantites $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$**

##### *III.5.1.1. Etude dilatométrique*

Les conditions expérimentales optimales de frittage des brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  en terme de température de calcination ont été déterminées à la suite d'études dilatométriques. Les deux composés ont été synthétisés *via* le protocole de synthèse préalablement décrit en réalisant deux cycles de vibro-broyage/calcination ( $1200^\circ\text{C}$  – 10 heures). A l'issue de ces deux cycles, les poudres ont été broyées mécaniquement à une fréquence de 30 Hz pendant 60 minutes (la surface spécifique résultante est comprise entre 3 et  $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Après compactage par pastillage uniaxial à température ambiante (100-200 MPa), les pastilles ont été finalement calcinées à haute température.

Les variations des dimensions des pastilles ont été suivies en fonction de la température de traitement thermique (Figure 73). Pour les deux échantillons, les comportements sont voisins. La densification de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  débute vers  $1200^\circ\text{C}$  et apparaît optimale vers  $1300^\circ\text{C}$ - $1350^\circ\text{C}$  (Figure 73a). Le retrait linéaire relatif par rapport à la pièce à cru (densité relative voisine de 71 %) atteint 9,3 % à  $1400^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la densité géométrique relative atteint 93 % tandis que la densité relative mesurée par pycnométrie à eau (après dégazage de l'échantillon dans l'eau) s'établit à 94 % révélant ainsi une porosité ouverte très faible (1 %). Cette étude montre qu'une température de frittage de  $1300$ - $1400^\circ\text{C}$  pourrait donc être employée pour effectuer la densification de la brabantite à base de thorium. Cette gamme de températures apparaît relativement basse par rapport à celle relevée lors du frittage de la monazite  $\text{LaPO}_4$  (entre  $1400$  et  $1450^\circ\text{C}$ ) [36].

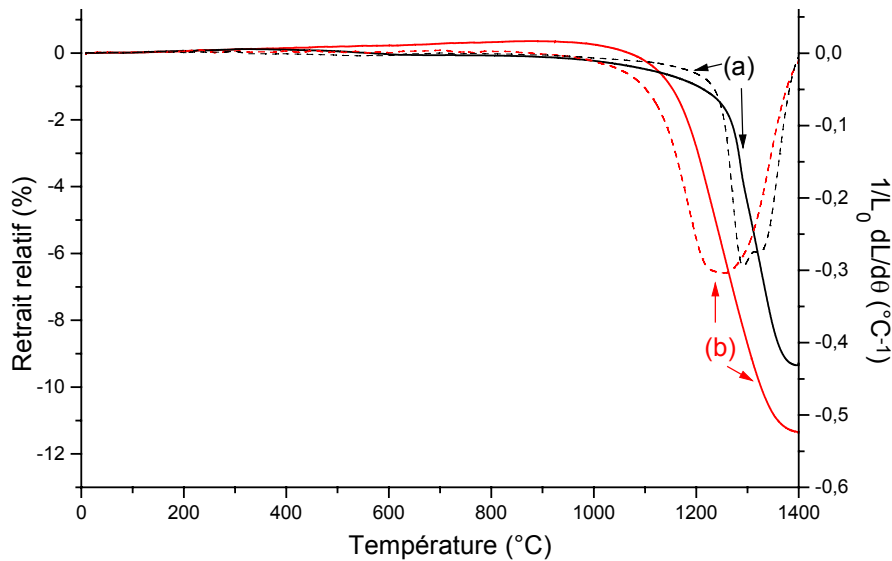
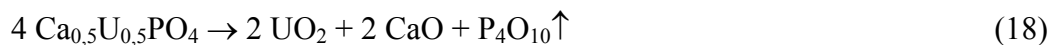


Figure 73. Variation de l'épaisseur d'échantillons frittés de brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  (a) et  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  (b) : retrait linéaire relatif (trait plein) et dérivée  $1/L_0 \times dL/d\theta$  (pointillés).

Les résultats obtenus pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$  révèlent un début de densification du matériau dès  $1000^\circ\text{C}$  (Figure 73b). La vitesse de densification est maximale vers  $1250^\circ\text{C}$  et le frittage est fortement ralenti vers  $1400^\circ\text{C}$ . Sur la base de ces résultats, le retrait linéaire relatif par rapport à la pièce à cru (densité relative de 74%) atteint 11,3 % après traitement thermique à  $1400^\circ\text{C}$ . Ce retrait est associé à une densité géométrique de 94 % et à une densité mesurée par pycnométrie à eau de 97 %. Toutefois, à cette température, une coloration noire est observée à la surface des pastilles. Celle-ci a été attribuée à la présence de dioxyde d'uranium consécutive à une volatilisation d'anhydride phosphorique en surface selon la réaction :



L'analyse de pastilles par DRX en mode rasant a permis de confirmer cette hypothèse.

### III.5.1.2. Etude isotherme

Après avoir déterminé la température optimale de frittage de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , ( $\theta = 1300^\circ\text{C}$ ) une étude isotherme a été entreprise. Ainsi plusieurs pastilles de brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  ont été calcinées à  $1300^\circ\text{C}$  pour des durées de traitement thermique variables. L'observation MEB d'un échantillon calciné pendant 6 heures à cette température (Figure 74) révèle un composé poreux, présentant de larges pores et peu de joints de grains : seul un grossissement des grains paraît visible dans de telles conditions expérimentales. Cette observation peut être corrélée aux déterminations des densités relatives géométriques, lesquelles s'établissent seulement à 70-80 % de la densité calculée. L'absence de densification peut-être liée à une température insuffisante ou à un broyage initial inefficace de la poudre. A la vue de ces résultats, des expériences de frittage réactif ont été développées.

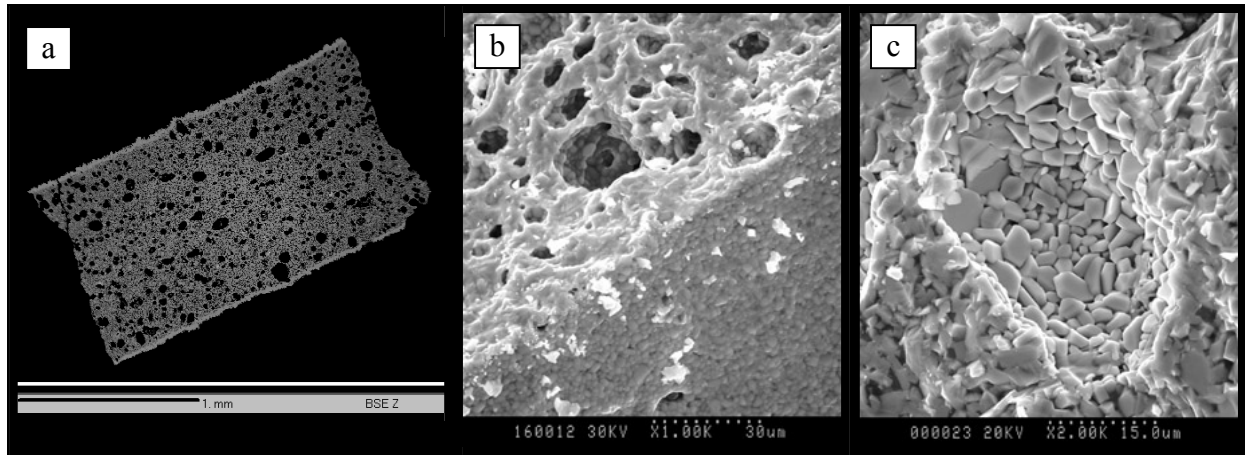


Figure 74. Observations MEB d'une pastille de brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  calcinée pendant 6 heures à  $1300^{\circ}C$  : section polie de la pastille en mode BSE (a), surface et face de rupture de la pastille (b et c).

### III.5.2. Frittage réactif

#### III.5.2.1. Frittage réactif de la brabantite $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$

La première partie de cette étude a consisté à suivre la variation de la surface spécifique de la poudre en fonction de la température de traitement thermique. Pour cela, un mélange de  $Ca(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , de  $ThO_2$  et de  $(NH_4)(H_2PO_4)$  a été préparé dans les proportions stœchiométriques de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ , puis vibro-broyé (30 Hz, 15 minutes). Cette étape a permis d'atteindre une valeur de surface spécifique de  $2,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce mélange a ensuite été traité à plusieurs températures comprises entre  $400$  et  $1400^{\circ}C$  pendant une même durée de 6 heures. La variation de la surface spécifique en fonction de la température de calcination est reportée sur la Figure 75. D'après ces résultats, il est possible de mettre en évidence plusieurs phénomènes, lesquels peuvent trouver leur explication dans les résultats acquis au cours des paragraphes précédents. En effet, la surface spécifique demeure voisine de  $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  entre  $400$  et  $750^{\circ}C$ . La faible augmentation observée entre  $800$  et  $850^{\circ}C$ , températures pour lesquelles la surface spécifique atteint  $3,0$  à  $3,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , peut être associée à la formation de la brabantite (cf. paragraphe III.2.1.1, page 121). Au-delà de cette température, la surface spécifique diminue régulièrement pour atteindre  $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $1400^{\circ}C$ , ce qui peut être corrélé à une légère augmentation de la taille moyenne des grains ( $1-5 \mu\text{m}$  à  $1400^{\circ}C$ ).

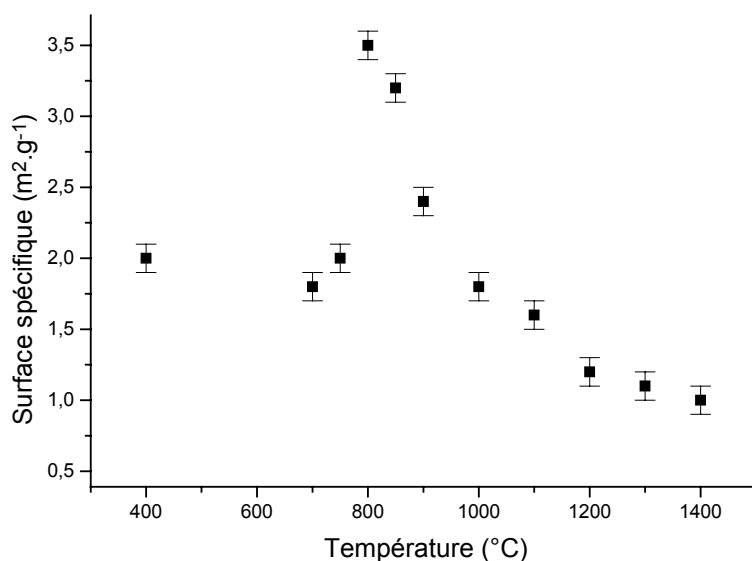


Figure 75. Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures) d'échantillons de brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ .

D'après ces résultats, des expériences complémentaires ont été réalisées sur des poudres calcinées entre 800 et 900°C pendant 6 heures puis vibro-broyées (20 Hz, 15 minutes). La poudre ainsi préparée, présentant une surface spécifique de  $4,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a subi un pastillage uniaxial à température ambiante (100-200 MPa), puis une calcination à plusieurs températures comprises entre 1200 et 1400°C pendant 6 heures.

Les pastilles calcinées à 1200°C présentent un taux de densification voisin de 86 % après 6 heures de calcination, la porosité globale étant répartie entre porosité ouverte (9 %) et fermée (5 %). Une augmentation nette de la densité relative est relevée après calcination à 1300 et 1400°C. Pour ces deux températures, la densité relative atteint 90 à 95 % de la valeur calculée tandis que la porosité globale est comprise entre 5 et 10 % (porosité ouverte : 1 à 5 % et porosité fermée : 4 à 5 %).

Les observations par MEB, réalisées sur les pastilles calcinées à 1300°C, montrent des échantillons assez denses présentant une faible porosité ouverte (Figure 76a) et de nombreux joints de grains (Figure 76b). La taille des grains est alors comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ , traduisant ainsi une étape de frittage prépondérante par à celle de grossissement des grains. Par ailleurs, l'observation de la face de rupture de la pastille (Figure 76c) montre bien que la porosité fermée de l'échantillon est faible et révèle que le frittage de l'échantillon a bien eu lieu.

Les résultats de MASE obtenus sur ces pastilles (Tableau 44) révèlent un composé homogène avec des rapports molaires Th/Ca et P/(Ca+Th) conformes aux valeurs attendues, (respectivement  $0,96 \pm 0,02$  et  $0,99 \pm 0,01$  pour des valeurs attendues de 1).

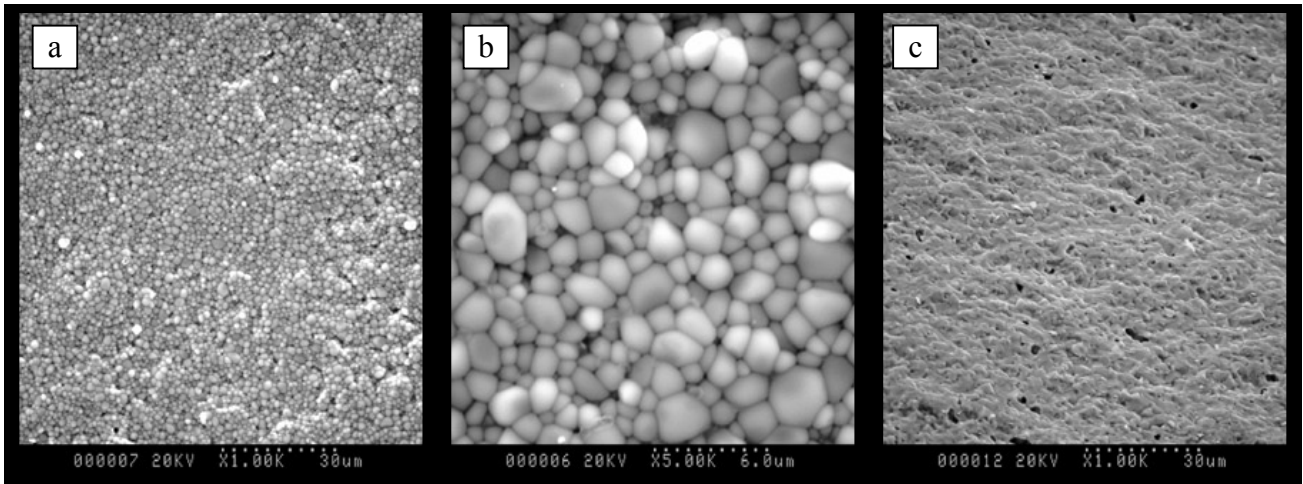


Figure 76. Observations par MEB d'un échantillon fritté de brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  obtenu après traitement thermique à  $1300^\circ C$  pendant 6 heures : surface (a) et (b), face de rupture (c)

#### III.5.2.2. Frittage réactif de la brabantite $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$

Le même type d'études a été entrepris sur des échantillons de  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  préparés à partir d'un mélange de réactifs ( $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$ ,  $UO_2$  et  $(NH_4)(H_2PO_4)$ ) vibro-broyé puis calciné à  $900^\circ C$ . Des pastilles ont été élaborées par pressage uniaxial à température ambiante (100-200 MPa) puis calcinées à 1200 ou  $1300^\circ C$  pendant 6 heures. Comme cela a été observé précédemment, les pastilles de brabantite  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  calcinées à  $1300^\circ C$  présentent un aspect vert sombre, révélant une décomposition de l'échantillon en surface. Cette réaction a été observée à de multiples reprises pour des températures supérieures à  $1200^\circ C$ , mais demeure localisée à la surface des échantillons [22]. De plus, le taux de densification de ces échantillons est faible (inférieur à 80 % après calcination à  $1200^\circ C$  ou à  $1300^\circ C$ ).

#### III.5.2.3. Frittage réactif d'une monazite/brabantite

Enfin, la même étude a été réalisée pour un échantillon de monazite/brabantite de composition  $La_{0,2}Ca_{0,4}Th_{0,32}U_{0,08}PO_4$ . Une pastille, constituée du mélange réactionnel préalablement traité à  $900^\circ C$ , a été calcinée à  $1400^\circ C$  dans le cadre d'une étude dilatométrique : l'échantillon présente alors une densité géométrique relative égale à 94 % et une densité mesurée par pycnométrie à eau égale à 97 % de la valeur calculée (c'est-à-dire 5,29 pour la composition étudiée), révélant une bonne densification du matériau. Néanmoins, une phase de décomposition enrichie en uranium a été mise en évidence à la surface des échantillons, tandis que l'intérieur du fritté laisse apparaître un solide dense et correspondant à la solution solide monazite/brabantite  $La_{0,175}Ca_{0,432}Th_{0,322}U_{0,080}PO_4$ , d'après les résultats de MASE (Tableau 44).

Tableau 44. Résultats de MASE des pastilles de brabantite-Th (A) et de monazite/brabantite (B) obtenues par frittage réactif.

	Calc.	A	Calc.	B
% mas. (O)	27,7	27,9 ± 0,1	27,6	28,1 ± 0,2
% mas. (P)	13,4	13,4 ± 0,1	13,4	13,6 ± 0,1
% mas. (Ca)	8,7	8,9 ± 0,1	6,9	7,6 ± 0,4
% mas. (La)	0	-	12,0	10,7 ± 0,3
% mas. (Th)	50,2	49,8 ± 0,4	32,0	32,9 ± 0,5
% mas. (U)	0	-	8,2	8,4 ± 0,2
U/(Th+U)	0	-	0,2	0,200 ± 0,004
(Th+U)/Ca	1	0,96 ± 0,02	1	0,94 ± 0,05
La/(Ca+Th+U)	0	-	0,25	0,210 ± 0,008
P/(Ca+La+Th+U)	1	0,99 ± 0,01	1	0,985 ± 0,009

Les études préliminaires relatives au frittage des échantillons de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  ont révélé les difficultés d'obtention d'échantillons densifiés à partir d'une poudre pré-traitée à 1200°C (incluant deux étapes de vibro-broyage puis de calcination). Dans ces conditions, les échantillons demeurent globalement très poreux. Néanmoins, d'après ces résultats, il est apparu que la température optimale de frittage était comprise entre 1300 et 1400°C pour  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  et entre 1250 et 1300°C pour  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$

Sur la base de ces résultats, une seconde étude basée sur un frittage réactif a été menée. Pour cela, le mélange de réactifs a été préalablement calciné à une température de 800-900°C (températures correspondant à celles de début de formation de la phase brabantite). Les poudres, de surfaces spécifiques comprises entre 2,0 et 3,0  $m^2.g^{-1}$ , ont été broyées mécaniquement (20 Hz, 15 minutes) de manière à doubler cette valeur. Après pastillage à température ambiante (100-200 MPa), les solides subissent une calcination pendant 6 heures à 1200°C ( $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ ) et à 1300°C ( $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  et  $La_{0,2}Ca_{0,4}Th_{0,32}U_{0,08}PO_4$ ). Pour les deux derniers composés, les pastilles obtenues apparaissent denses (90-95 % de la densité calculée) et présentent des porosité ouverte et fermée s'établissant respectivement autour de 1-5 % et de 4-5%. Pour les échantillons de  $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$  calcinés à 1200°C pendant 6 heures, la densification paraît incomplète (80%).



## Références bibliographiques

- [1] L.A. Boatner, *Review in mineralogy and chemistry*, 48, 87, **2002**.
- [2] Hikichi Y., Hukuo K., Shiokawa J., *Bul. Chem. Soc. Jpn*, 53, 1455, **1980**.
- [3] Hikichi Y., *Mineral J.*, 15, 268, **1991**.
- [4] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°83-0651.
- [5] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°83-0654.
- [6] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°83-0657.
- [7] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, **1995**.
- [8] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [9] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°42-1462.
- [10] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°09-0363.
- [11] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°31-0311.
- [12] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°16-0230.
- [13] C.E. Bamberger, R.G. Haire, G.M. Begun, H.E. Hellwege, *J. Less Common Metals.*, 102, 179, **1984**.
- [14] K.R. Laud, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 296, **1971**.
- [15] A. Burdese, M. Lucco Borlera, *Atti, Acad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 94, 107, **1959-60**.
- [16] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [17] L. Marchin, J.C. Trombe, M. Verelst, *Mat. Res. Bull.*, 39, 1973, **2004**.
- [18] M. Evain, dans : "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.
- [19] R. Podor, M. Cuney, *Am. Miner.*, 82, 765, **1997**.
- [20] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [21] A. Abdel-Kader, A.A. Ammar, S.I. Saleh, *Thermochimica Acta*, 176, 293, **1991**.
- [22] D. Bregiroux, *communication privée*, Thèse de l'Université de Limoges (en cours), **2004**.
- [23] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°16-0263.
- [24] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°41-1422.
- [25] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°12-0279.
- [26] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen-Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [27] R. Podor, *communication privée*, **2004**.
- [28] G.J. McCarthy, W.B. White, D.E. Pfoertsch, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1239, **1978**.
- [29] P. Bénard, D. Louër, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Chem. Mater.*, 6, 1049, **1994**.
- [30] R. Podor, *Eur. J. Mineral.*, 7, 1353, **1995**.
- [31] R. Hubin, P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1815, **1967**.
- [32] C.H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie, *Canad. J. Chem.*, 53, 79, **1975**.
- [33] N. Khay, A. Ennaciri, *J. Alloys Compds*, 800, 324, **2001**.
- [34] R.G. Denning, *Gmelin Handbuch Anorg. Chem.*, A6, 55, **1983**.

- [35] F. Weigel, dans : “*The carbonates, phosphates and arsenates of the hexavalent and pentavalent actinides. Handbook of the physics and chemistry of the actinides*”, Eds. A.J. Freeman, C. Keller, Elsevier Science Publishers B.V., 243, **1985**.
- [36] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assolant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, sous presse.

## **CHAPITRE IV :**

### **Incorporation des éléments tétravalents dans le $\beta$ -PDT**

## **IV. Incorporation des éléments tétravalents dans le $\beta$ -PDT**

Les études antérieures entreprises sur le Phosphate-Diphosphate de Thorium ( $\beta$ -PDT) ont décrit la très grande variété de voies de synthèse permettant d'obtenir ce composé à haute température [1-4]. Sur cette base, la synthèse de solutions solides de  $\beta$ -PDTU a été réalisée aussi bien par des procédés mettant en jeu des réactions en phase solide que des synthèses par voie humide. Récemment, la synthèse du  $\beta$ -PDT et du  $\beta$ -PDTU a été optimisée (en terme d'homogénéité de composition et de frittage) par l'utilisation de précurseurs cristallisés : le PHPTH ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et le PHPTUH ( $\text{Th}_{2-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [5]. Comme cela a été mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit, le PHPTH et le PHPTUH se transforment respectivement en  $\beta$ -PDT et  $\beta$ -PDTU après traitement thermique au-delà de  $950^\circ\text{C}$ .

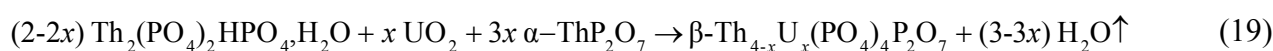
Dans l'optique d'incorporer l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  dans la structure du  $\beta$ -PDT, à partir de la forme oxyde  $\text{PuO}_2$ , afin d'étudier les dégâts d'auto-irradiation, le protocole de synthèse préalablement mis au point pour effectuer la synthèse des solutions solides du  $\beta$ -PDTU par voie sèche (mélange de  $\beta$ -PDT et de  $\alpha$ - $\text{UP}_2\text{O}_7$  avec répétition de cycles de broyage manuel / calcination [6]) méritait d'être repris pour optimiser l'incorporation de l'uranium à partir de  $\text{UO}_2$ . Pour réaliser ces nouvelles synthèses, un mélange de trois réactifs,  $\text{UO}_2$  (simulant de  $\text{PuO}_2$ ), le PHPTH (qui devrait présenter une plus grande réactivité que le  $\beta$ -PDT utilisé antérieurement) et  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  (lequel permet d'assurer la stœchiométrie  $(\text{U}+\text{Th})/\text{P} = 2/3$  désirée) a été retenu. De plus, les conditions de broyage ont été considérablement améliorées en utilisant une succession d'étapes de broyage mécanique.

Comme cela a été exposé lors des études relatives à l'incorporation du thorium et de l'uranium (IV) dans les matrices britholites et brabantites, l'utilisation d'étapes successives de vibro-broyage/calcination des réactifs a été réalisée afin d'améliorer la nature des solides obtenus. La première étude a consisté à suivre la formation de  $\beta$ -PDTU en fonction de la température de traitement thermique. Ensuite, l'étude de l'influence des conditions de synthèse (répétition de cycle de broyage et de calcination) a permis de valider le protocole de préparation de solides homogènes et monophasés puisque l'utilisation de ce procédé a permis de préparer plusieurs échantillons de solutions solides de  $\beta$ -PDTU. L'étude du frittage de  $\beta$ -PDTU a finalement été entreprise afin d'élaborer des pastilles denses de  $\beta$ -PDTU. Le protocole mis au point pour  $\beta$ -PDTU a été, par la suite, transposé à l'élément cérium afin de tenter la préparation de solutions solides de " $\beta$ -PDTCe". Dans le cadre de l'incorporation d'actinides tétravalents dans le  $\beta$ -PDT, plusieurs résultats obtenus sur des échantillons de  $\beta$ -PDTPu et  $\beta$ -PDTNp, synthétisés antérieurement et récemment caractérisés, sont aussi présentés.

## IV.1. Incorporation de l'uranium tétravalent dans le $\beta$ -PDT par voie sèche

### IV.1.1. Etude de l'incorporation de l'uranium tétravalent dans la structure du $\beta$ -PDT en fonction de la température de traitement thermique

La première étude a consisté à suivre l'incorporation de l'uranium (IV) dans des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, par réaction en phase solide, en fonction de la température de synthèse. Pour cela un mélange des réactifs  $\text{UO}_2$ , PHPTH et  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  introduits dans les rapports stœchiométriques correspondant à la réaction suivante :



a subi une étape de vibro-broyage (30 Hz, 10-15 minutes).

Deux études ont alors été menées parallèlement : une analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD) et l'étude des diagrammes DRX en fonction de la température de calcination. Ces études ont été réalisées pour une valeur de  $x$  égale à 0,6, valeur correspondant à un pourcentage massique d'uranium de 9,6 % (proche des 10 % prévus pour l'incorporation du plutonium).

#### IV.1.1.1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Les courbes d'ATG-ATD sont reportées sur la Figure 77. Pour cette composition de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ), la perte de masse attendue s'établit à 1,4 % : elle correspond à la déshydratation du PHPTH puis à l'élimination des molécules d'eau issues de la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate.

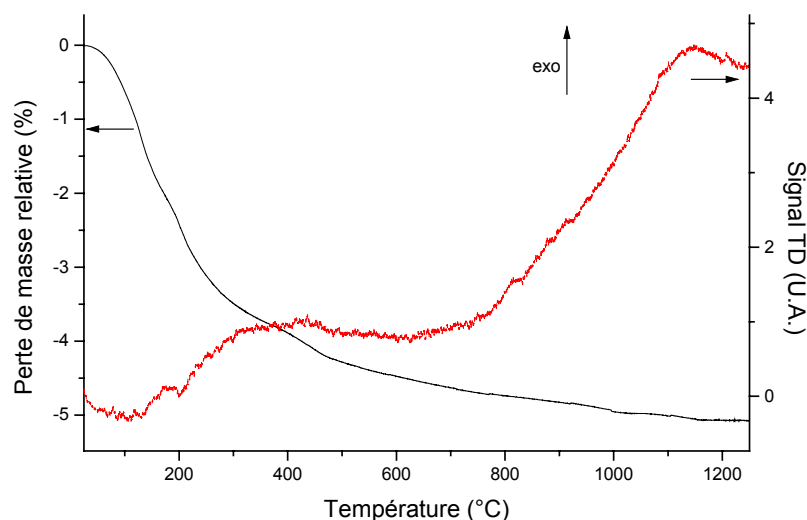


Figure 77. Résultats d'ATG-ATD obtenus à partir d'un mélange de réactifs PHPTH +  $\text{UO}_2$  +  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  broyé mécaniquement (30 Hz, 15 minutes) en vue de la formation de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ).

Or, la perte de masse totale relevée s'établissant autour de 5,1 %, il est fort probable que plusieurs réactifs soient initialement hydratés avant le traitement thermique (très probablement  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et/ou le PHPTH). En effet, la perte de masse intervient essentiellement à basse température, entre 60 et 450°C (4%). En ce qui concerne le PHPTH elle peut être associée à la déshydratation du PHPTH (pic endothermique à 205°C) puis à la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate conduisant à la formation de  $\alpha$ -PDT (forme basse température du  $\beta$ -PDT) en tant qu'intermédiaire réactionnel [7].

Pour des températures supérieures à 600°C, la perte de masse demeure limitée. Aucun pic exothermique traduisant la formation de  $\beta$ -PDTU n'est observé comme cela devrait être le cas vers 960°C [8]. Il faut toutefois préciser que le pic attendu est généralement de très faible intensité.

#### *IV.1.1.2. Caractérisation des échantillons par DRX*

Afin d'étudier les diverses étapes conduisant à la formation de  $\beta$ -PDTU, à partir du mélange de poudres constitué de PHPTH, de UO<sub>2</sub> et de  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, des diagrammes DRX ont été enregistrés *in situ* pour plusieurs températures comprises entre 300 et 1150°C.

Les diagrammes DRX correspondant aux températures les plus significatives sont reportés sur la Figure 78 (l'ensemble des températures étant reportée en annexe A2.5.). Ceux réalisés à 25°C et à 300°C présentent les raies caractéristiques du PHPTH (du PHPT ou de  $\alpha$ -PDT), de UO<sub>2</sub> [9] et de  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [10]. La mauvaise résolution des diagrammes DRX enregistrés dans de telles conditions expérimentales associée aux faibles modifications attendues lors de la transformation du PHPTH en PHPT puis en  $\alpha$ -PDT entre 25 et 300°C n'a pas permis de mettre en évidence ces transformations chimiques. La cristallisation de la solution solide de  $\beta$ -PDTU intervient entre 800 et 850°C. Cependant l'observation simultanée des raies de diffraction des rayons X de  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, de UO<sub>2</sub> et de  $\alpha$ -PDT montre que la réaction est incomplète sur ce domaine de températures. Les raies caractéristiques de la phase  $\alpha$ -PDT disparaissent totalement au-delà de 900°C tandis qu'il faut attendre respectivement 950°C et 1000°C pour observer la disparition de celles associées à  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et à UO<sub>2</sub>. Au-delà de 1100°C, seules les raies de la phase  $\beta$ -PDTU sont observées, attestant d'une réaction quantitative. Par la suite, les échantillons ont donc été calcinés au-delà de 1100°C.

Dans un second temps, le mélange de poudres PHPTH, UO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été calciné pour les quelques températures les plus significatives entre 850 et 1200°C pendant 6 heures sous atmosphère inerte, puis les diagrammes DRX ont été enregistrés à température ambiante. A partir de ces diagrammes, les paramètres de maille de la phase  $\beta$ -PDTU ont été affinés en considérant un système orthorhombique (groupe d'espace *Pbcm* [11]). Les valeurs obtenues

sont reportées dans le Tableau 45, tandis que leur variation en fonction de la température de traitement thermique est illustrée sur la Figure 79.

Pour des températures inférieures à  $1000^{\circ}\text{C}$ , les valeurs des paramètres de maille sont très proches de celles attendues pour le  $\beta$ -PDT [11], ce qui semble traduire une faible incorporation de l'uranium (IV) au sein de la structure. En revanche, à partir de  $1050^{\circ}\text{C}$ , l'uranium est progressivement incorporé dans la structure du  $\beta$ -PDT, même si les valeurs des paramètres de maille demeurent légèrement supérieures à celles attendues pour la composition retenue en se référant aux résultats reportés dans la littérature (Tableau 45). Ces faibles différences trouvent leur explication dans la répartition hétérogène de l'uranium (IV) au sein du solide ce qui affecte sensiblement les résultats des affinements. Dans ces conditions, le pourcentage massique d'uranium calculé à partir des valeurs des paramètres de maille s'établit à  $x_{\text{U}} = 0,4$  après traitement thermique à  $1150^{\circ}\text{C}$ . Comme cela sera exposé par la suite, ce pourcentage est nettement amélioré par l'utilisation de plusieurs cycles successifs de vibro-broyage/calcin.

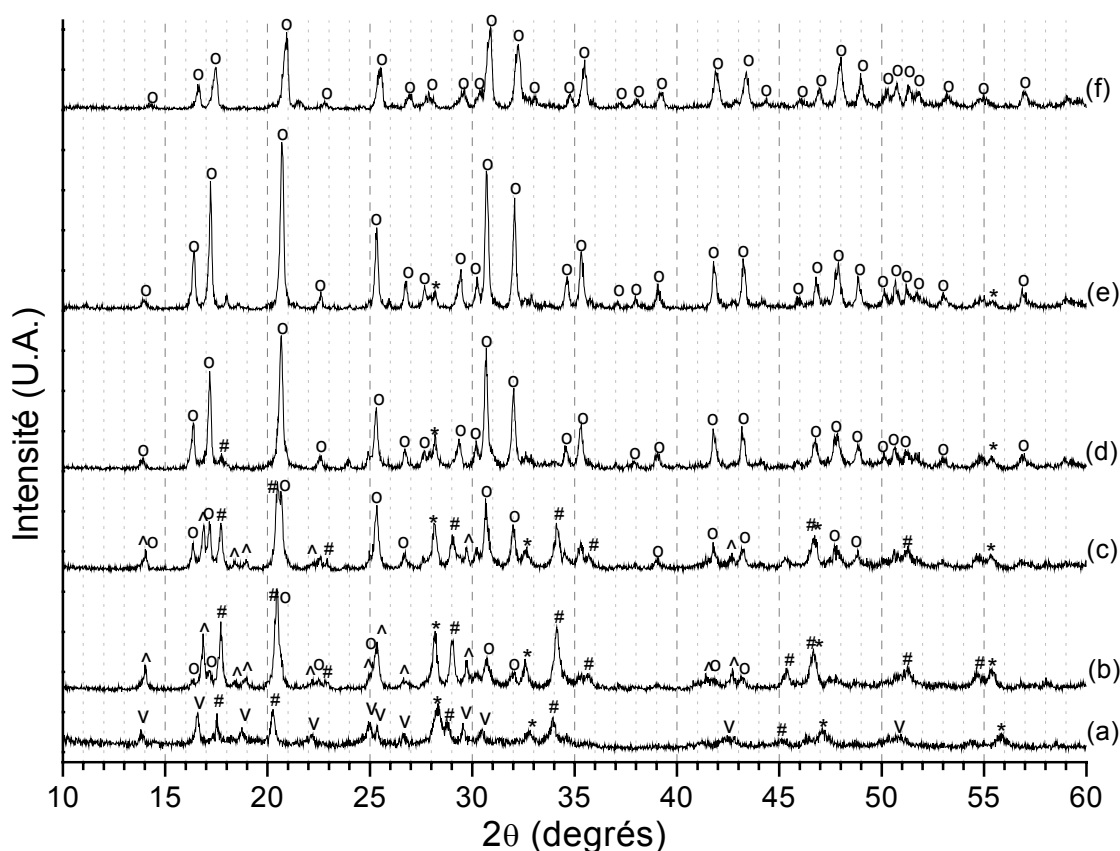


Figure 78. Diagrammes DRX enregistrés lors de la calcination d'un mélange de PHPTH, de  $\text{UO}_2$  et de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  en fonction de la température de traitement thermique :  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$  (a),  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$  (b),  $\theta = 850^{\circ}\text{C}$  (c),  $\theta = 900^{\circ}\text{C}$  (d),  $\theta = 1000^{\circ}\text{C}$  (e) et  $\theta = 1150^{\circ}\text{C}$  (f). Raies caractéristiques du PHPTH (v), de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  (#), de  $\text{UO}_2$  (\*), de  $\alpha\text{-PDT}$  (^) et du  $\beta\text{-PDTU}$  (o).

Tableau 45. Variations des paramètres de maille de la solution solide de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 6$  heures).

$\theta$ (°C)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
850	10,439 (4)	12,854 (2)	7,066 (2)	948,1 (7)	< 10
930	10,439 (2)	12,850 (2)	7,069 (1)	948,9 (5)	16 (0,010 ; 128)
1000	10,432 (1)	12,855 (1)	7,0656 (7)	947,5 (3)	30 (0,0055 ; 121)
1050	10,422 (1)	12,841 (1)	7,0608 (8)	944,9 (3)	34 (0,0050 ; 119)
1100	10,4219 (8)	12,8403 (9)	7,0597 (5)	944,7 (2)	42 (0,0040 ; 119)
1200	10,4209 (9)	12,838 (1)	7,0596 (6)	944,4 (2)	34 (0,0049 ; 119)
$\beta$ -PDT [11]	10,4373 (8)	12,8646 (9)	7,0676 (5)	949,00 (9)	
Valeur attendue [4]	10,413 (9)	12,839 (8)	7,053 (5)	943,0 (8)	

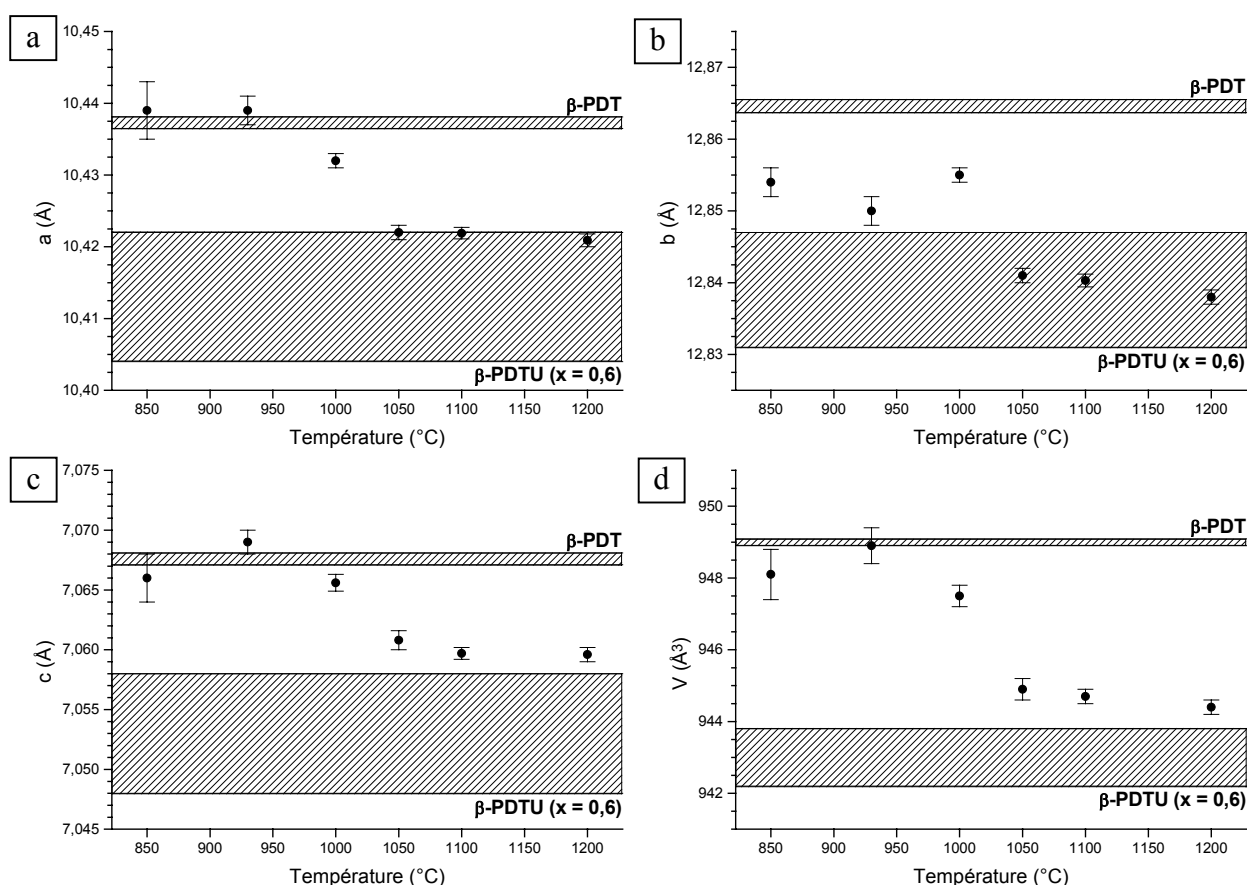


Figure 79. Variations des paramètres de maille  $a$  (a),  $b$  (b),  $c$  (c) et du volume de maille  $V$  (d) de la phase  $\beta$ -PDTU en fonction de la température calcination ( $t = 6$  heures). Les zones hachurées correspondent aux valeurs des paramètres de maille reportées dans la littérature pour la composition désirée [12,13] et pour le  $\beta$ -PDT [11].



*L'étude de la formation des solutions solides de  $\beta$ -PDTU en fonction de la température de traitement thermique a montré que ces phases se formaient pour des températures supérieures ou égales à 850°C, mais que le solide apparaissait monophasé uniquement au-delà de 1100°C. Il semble nécessaire de procéder à la calcination du mélange des réactifs, préalablement vibro-broyés, à 1200°C pendant 10 heures pour préparer des échantillons monophasés de  $\beta$ -PDTU. Toutefois, d'après les variations des paramètres de maille en fonction de la température de calcination, il apparaît que l'incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du  $\beta$ -PDT demeure incomplète après un seul cycle de broyage/calcination, y compris après traitement thermique à 1200°C. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions de broyage afin d'obtenir des échantillons homogènes et monophasés de  $\beta$ -PDTU.*

#### **IV.1.2. Influence des conditions de synthèse sur l'incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du $\beta$ -PDT**

L'étude précédente a montré qu'une unique étape de vibro-broyage des réactifs PHPTH,  $\text{UO}_2$  et  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , suivie d'un traitement thermique à 1200°C pendant 10 heures permettait d'obtenir des composés de  $\beta$ -PDTU apparemment monophasés en considérant les diagrammes DRX, mais dont l'homogénéité n'a pas été vérifiée. Il est donc apparu nécessaire de mener une étude, comparable à celle entreprise pour la brabantite, dans le but d'étudier l'influence des conditions de synthèse sur l'incorporation de l'uranium (IV) dans la structure du  $\beta$ -PDT. Cette étude a été réalisée sur un échantillon de  $\beta$ -PDTU de composition attendue  $\beta\text{-Th}_{3,4}\text{U}_{0,6}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,6$  soit 9,6 % en masse d'uranium).

Dans ce cadre, plusieurs cycles successifs de broyage (15 minutes, 30 Hz) et de calcination (1200°C, 10 heures) ont été effectués. A l'issue de chaque cycle, les échantillons ont été caractérisés par DRX, MASE, MEB et Raman, afin de révéler d'éventuelles phases secondaires ainsi que les hétérogénéités de composition.

##### *IV.1.2.1. Caractérisation des échantillons par DRX*

Les diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ), après chaque cycle de broyage/calcination, sont reportés sur la Figure 80. Le diagramme enregistré après le premier cycle présente les raies caractéristiques de  $\beta$ -PDTU mais aussi celles d'une phase supplémentaire :  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  [14] (résultant de l'oxydation partielle de l'uranium (IV) lors du traitement thermique en raison très probablement de la présence de traces de dioxygène ou d'eau dans l'argon utilisé pour maintenir une atmosphère inerte). Toutefois, la

formation de cette seconde phase demeure marginale et aléatoire au sein de l'échantillon. Après les deuxième et troisième cycles de broyage/calcination, les raies caractéristiques de  $U(UO_2)(PO_4)_2$  sont absentes des diagrammes lesquels correspondent en tout point à ceux de la solution solide de  $\beta$ -PDTU escomptée. Les raies de diffraction du réactif  $\alpha$ - $ThP_2O_7$  sont également absentes, traduisant une réaction *a priori* quantitative.

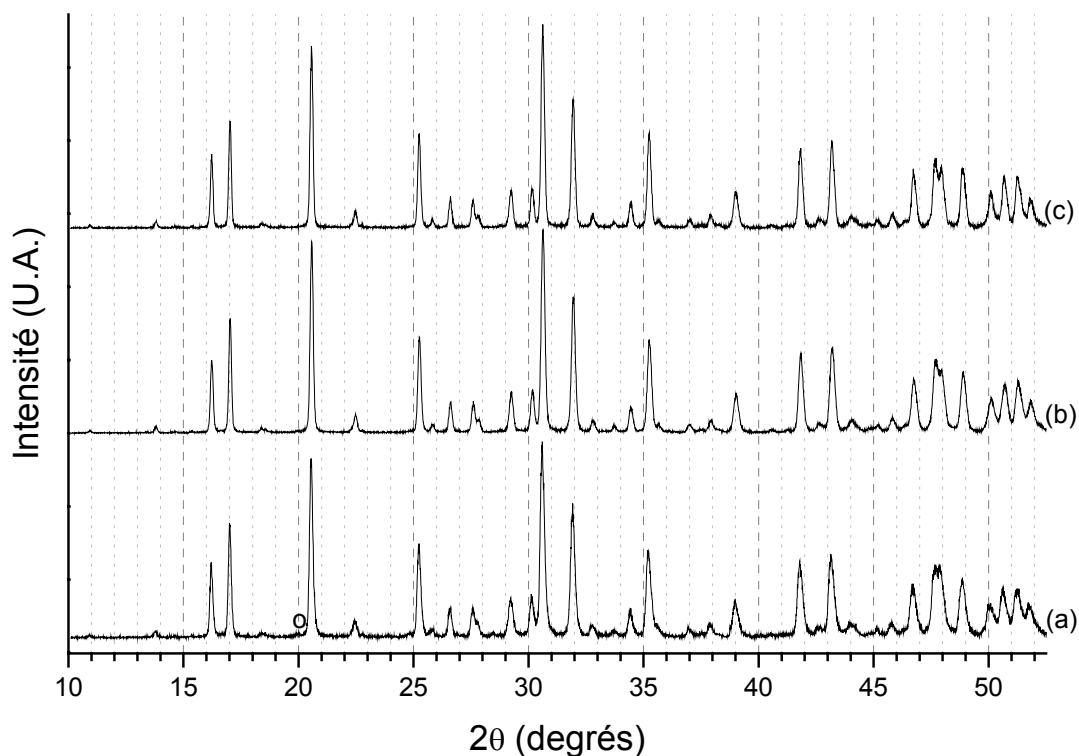


Figure 80. Diagrammes DRX des solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en fonction du nombre de cycles de broyage et de calcination : premier (a), deuxième (b) et troisième (c) cycle. Raie caractéristique de  $U(UO_2)(PO_4)_2$  (o).

Sur la base des diagrammes DRX enregistrés, les paramètres de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) préparés ont été affinés après chaque cycle de broyage/calcination (Tableau 46). L'analyse des résultats montre une progression de la réaction au fur et à mesure des cycles de broyage/calcination. C'est ainsi que les paramètres de maille demeurent supérieurs à ceux attendus, après le premier cycle, attestant d'une incorporation incomplète de l'uranium (IV) au sein de la structure du  $\beta$ -PDT ( $x_U = 0,40 \pm 0,04$ ). En revanche, dès le deuxième cycle de broyage/calcination, les valeurs des paramètres de maille deviennent cohérentes avec celles attendues, tandis que la valeur calculée de  $x_U$  ( $0,72 \pm 0,04$ ) montre que l'uranium est introduit quantitativement dans la structure. Peu de différences sont ensuite relevées entre les solides obtenus après les deuxième et troisième cycles de broyage/calcination.

**Tableau 46. Paramètres et volume de maille des solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,8$ ) affinés en fonction du nombre de cycles de broyage (15 minutes, 30 Hz) et de calcination ( $\theta = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  heures).**

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$x_U$ *	$F_{20}$
Cycle 1	10,419 (1)	12,850 (2)	7,058 (1)	945,0 (4)	$0,40 \pm 0,04$	28 (0,0059 ; 119)
Cycle 2	10,4116 (8)	12,826 (1)	7,0522 (6)	941,8 (3)	$0,72 \pm 0,04$	41 (0,0041 ; 119)
Cycle 3	10,4145 (8)	12,830 (1)	7,0557 (7)	942,8 (3)	$0,61 \pm 0,04$	36 (0,0046 ; 119)
Valeur de référence [12,13]	10,413 (9)	12,839 (8)	7,053 (5)	943,0 (8)	0,6	

\* valeur déterminée d'après les paramètres de maille affinés après chaque cycle de broyage et de calcination.

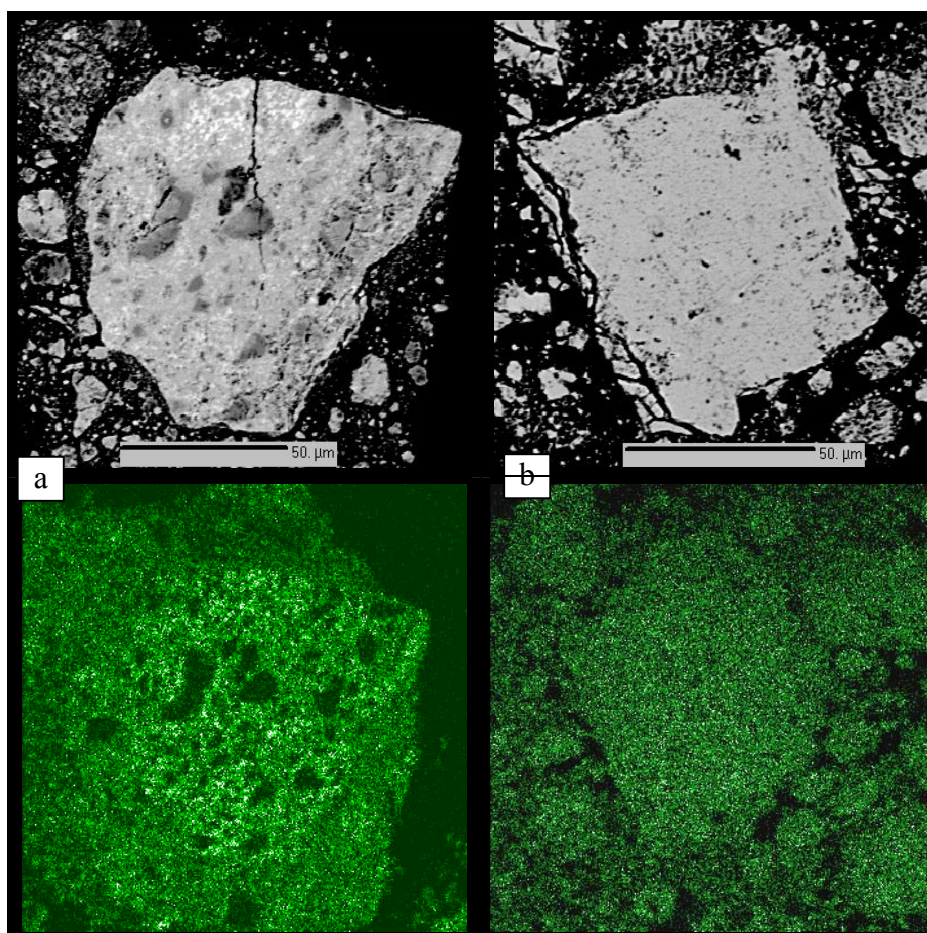
#### *IV.1.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE*

Comme cela vient d'être mentionné, des solides de composition proche de celle attendue sont obtenus après le deuxième cycle de broyage/calcination. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons pulvérulents préparés, des observations par MEB (modes BSE et cartographie X-EDS) ainsi que des microanalyses par sonde électronique ont été menées (Figure 81 et Tableau 47).

D'après ces analyses et observations, des amas (dont certains atteignent parfois la centaine de microns) sont observés après le premier cycle de broyage/calcination. Les échantillons paraissent alors hétérogènes, révélant la présence de grains de petite taille, enrichis en uranium (très probablement  $\text{UO}_2$ ), et d'autres ne contenant pas (ou peu) d'uranium (très probablement  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ ). Corrélativement, peu d'uranium est incorporé dans la phase majoritaire ( $\beta$ -PDTU). Ces résultats contrastent nettement avec ceux obtenus sur des échantillons préparés après le troisième cycle de broyage/calcination, puisque dans ces conditions, les solides apparaissent monophasés et particulièrement homogènes.

Pour les trois échantillons étudiés, les résultats de MASE (Tableau 47) confirment le rapport molaire (Th+U)/ $\text{PO}_4$  attendu pour la phase de  $\beta$ -PDTU (à savoir 2/3). En revanche, des différences significatives sont observées en ce qui concerne la variabilité du rapport molaire U/(U+Th) après les premier, deuxième et troisième cycles (Figure 82). C'est ainsi que le solide obtenu après le premier cycle de broyage/calcination révèle une large dispersion du rapport molaire U/(U+Th) (étendu de 0,06 à 0,25 avec une valeur moyenne de  $0,18 \pm 0,04$ ). En revanche, après le deuxième cycle, le gain en homogénéité est net (rapport compris entre 0,07 et 0,2 avec une valeur moyenne de  $0,15 \pm 0,03$ ) et il devient incontestable après le troisième cycle broyage/calcination (variations étendues de 0,09 à 0,17 avec une valeur

moyenne de  $0,146 \pm 0,014$ ). La teneur en uranium dans les échantillons est tout à fait conforme à la valeur prévue après le troisième cycle vibro-broyage/calcination.



**Figure 81.** *Micrographies en mode BSE (haut) et cartographies X-EDS de l'uranium (bas) révélant la répartition de cet élément dans les échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en fonction du nombre de cycles de broyage et de calcination : premier cycle (a), troisième cycle (b).*

**Tableau 47.** *Résultats de MASE des échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en fonction du nombre de cycles de broyage/calcination.*

	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	24,8	$24,2 \pm 0,5$	$24,7 \pm 0,3$	$24,7 \pm 0,3$
% mas.(P)	12,5	$12,5 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,1$
% mas.(Th)	53,1	$49,8 \pm 2,7$	$52,6 \pm 2,0$	$53,2 \pm 1,2$
% mas.(U)	9,6	$11,0 \pm 2,7$	$9,6 \pm 1,6$	$9,3 \pm 0,9$
Rapports molaires				
U/(Th+U)	0,15	$0,18 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,01$
(Th+U)/P	0,667	$0,65 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$0,661 \pm 0,006$

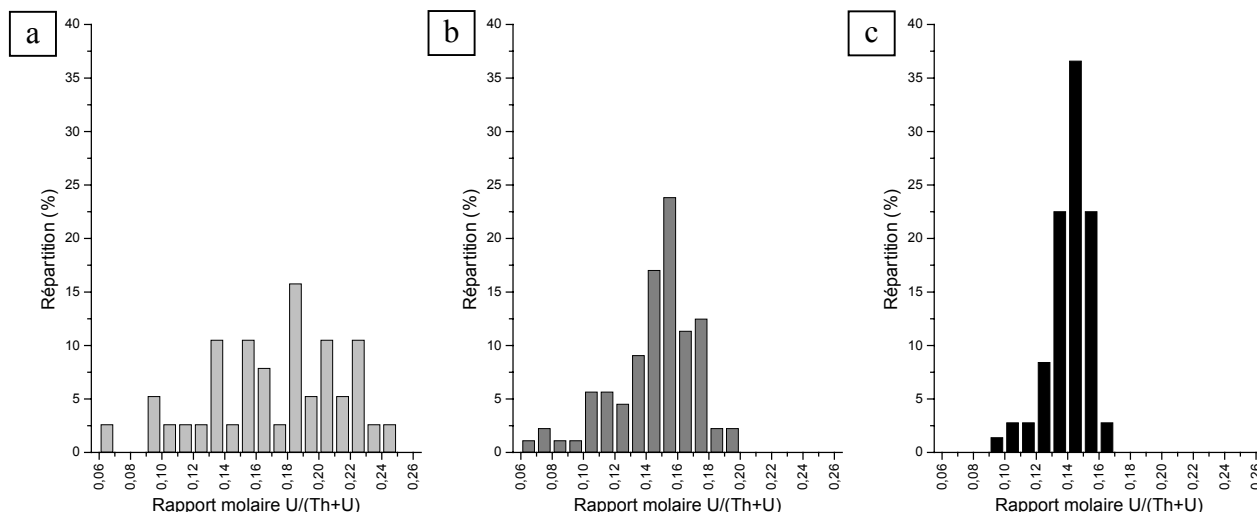


Figure 82. Représentation statistique de la distribution du rapport molaire  $U/(U+Th)$  dans les échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) analysés après un (a), deux (b) et trois (c) cycles de broyage/calcination.

#### IV.1.2.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman

Afin de vérifier la pureté des échantillons (et tout particulièrement pour confirmer l'absence de groupements diphosphate et/ou d'ions uranyle au sein des échantillons), ces derniers ont été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure 83). Toutes les bandes observées sont caractéristiques de la phase  $\beta$ -PDTU et permettent de proposer l'attribution présentée dans le Tableau 48, par analogie avec les résultats déjà reportés pour le  $\beta$ -PDT [11] et les solutions solides de  $\beta$ -PDTU [5]. Peu de différences sont relevées entre les spectres des échantillons préparés après les premier et deuxième cycles de broyage/calcination, hormis la disparition d'une bande très intense située à  $878\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande traduit la présence du groupement  $UO_2^{2+}$  dans l'échantillon préparé après le premier cycle [1]. La présence d'uranyle concorde bien avec les résultats obtenus par DRX : la phase  $U(UO_2)(PO_4)_2$  ayant été observée dans l'échantillon synthétisé après le premier cycle.

Comme cela a également été observé par DRX, les bandes attestant de la présence de  $\alpha$ - $ThP_2O_7$  (situées vers  $321\text{ cm}^{-1}$  et  $538\text{ cm}^{-1}$ ) sont absentes des spectres confirmant la disparition complète de ce réactif.

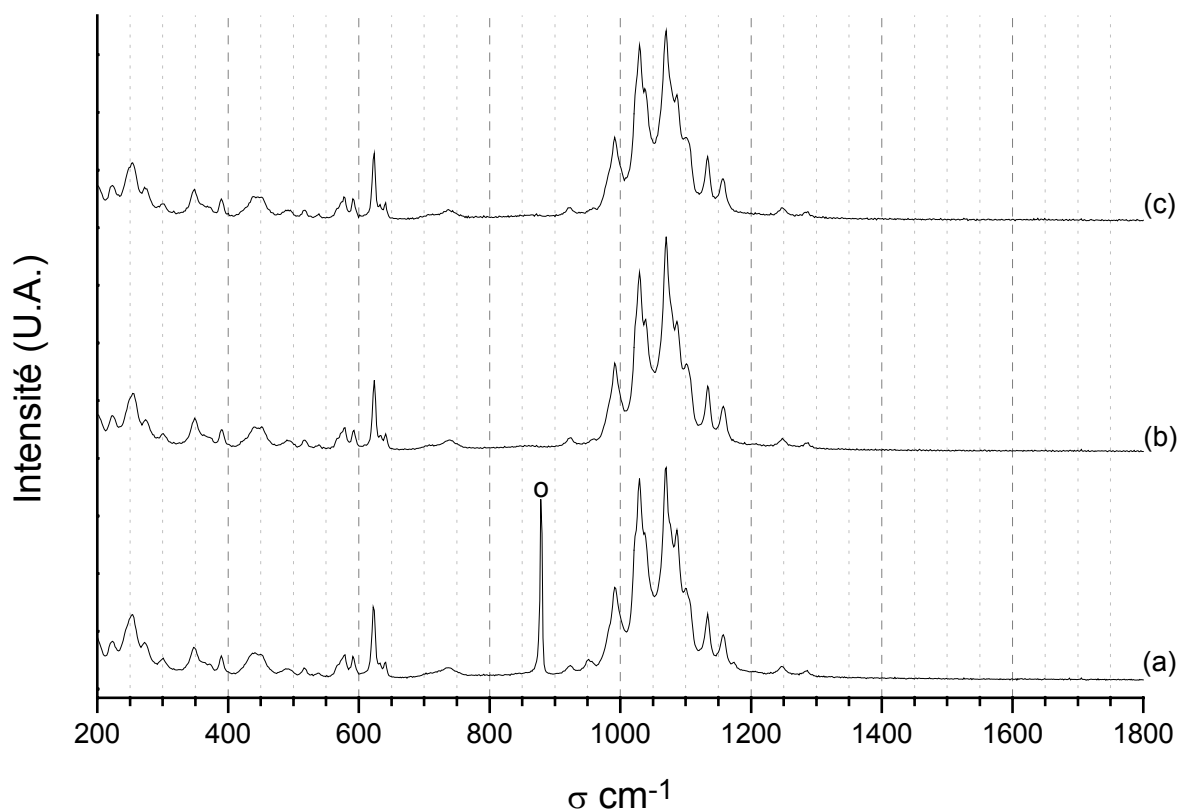


Figure 83. Variation du spectre Raman des échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) après le premier (a), le deuxième (b) et le troisième (c) cycle de broyage/calcination. Bande caractéristique de l'ion moléculaire  $UO_2^{2+}$  (o).

Tableau 48. Proposition d'attribution des bandes (exprimées en  $cm^{-1}$ ) observées sur les spectres Raman des échantillons de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en fonction du nombre de cycles. Les valeurs des bandes reportées dans la littérature pour le  $\beta$ -PDTU [5] sont mentionnées à titre de comparaison.

Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	$\beta$ -PDTU [5]	Attribution
345-450	345-445	345-450	345-450	$\delta_s$ (P-O)
480-640	485-635	490-640	490-640	$\delta_{as}$ (P-O)
700-745	700, 736	703, 736	705, 741	$\nu_s$ (P-O-P)
878	-	-	-	$\nu_1$ (U=O) *
919	919	921	922, 942	$\nu_{as}$ (P-O-P)
955	957	955	960	$\nu_s$ (P-O)
985-1286	990-1288	990-1286	990-1280	$\nu_{as}$ (P-O)

\* bande caractéristique de l'ion moléculaire uranyle  $UO_2^{2+}$

*Les études menées au cours de ce travail ont donc permis de démontrer l'importance de la répétition de cycles de broyage et de calcination dans le cadre de la préparation d'échantillons homogènes de  $\beta$ -PDTU, lors de l'utilisation d'un nouveau procédé de synthèse basé sur une réaction en phase solide. En effet, après le premier cycle de vibrobroyage/calcination, malgré l'enregistrement d'un diagramme DRX présentant toutes les raies caractéristiques des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, l'échantillon paraît encore hétérogène, en se référant aux observations par MEB et aux résultats de MASE.*

*Il est alors nécessaire d'entreprendre un deuxième cycle de broyage et de calcination pour préparer un échantillon monophasé de  $\beta$ -PDTU. Toutefois, dans cet échantillon, le rapport molaire  $U/(U+Th)$  présente une dispersion importante autour de la valeur moyenne ( $0,151 \pm 0,026$ ). Un troisième cycle permet alors d'améliorer significativement l'homogénéité des échantillons en terme de dispersion du rapport molaire  $U/(U+Th)$ . L'ensemble de ces cycles de broyage et de calcination doit être effectué dans des conditions drastiques, en terme d'atmosphère gazeuse, de manière à éviter la formation de  $U(UO_2)(PO_4)_2$  dont la présence, certes aléatoire, est parfois mise en évidence dans les échantillons.*

*Sur la base des résultats obtenus, les conditions optimales relatives à la préparation d'échantillons pulvérulents de  $\beta$ -PDTU à partir d'un mélange de réactifs (PHPTH,  $UO_2$  et  $\alpha-ThP_2O_7$ ) ont été fixées. C'est ainsi que trois cycles successifs de broyage (15 minutes, 30 Hz) et de calcination ( $\theta = 1200^\circ C$ ,  $t = 10$  heures) sous atmosphère inerte conduisent à la préparation d'échantillons homogènes et bien cristallisés de  $\beta$ -PDTU.*

### **IV.1.3. Synthèse de plusieurs solutions solides de $\beta$ -Th<sub>4-x</sub>U<sub>x</sub>P<sub>6</sub>O<sub>23</sub> par réaction en phase solide**

Le protocole détaillé précédemment a été appliqué à la synthèse de plusieurs solutions solides de  $\beta$ -PDTU. Néanmoins l'utilisation du PHPTH en tant que réactif impose une valeur maximale de  $x$  égale à 1 (ce qui correspond à 16 % en masse d'uranium ou 25 % de thorium substitué par l'uranium (IV)). Toutefois, cette valeur demeure suffisante pour assurer un taux d'incorporation massique supérieur à celui visé dans le cas du plutonium (soit 10 % en masse). Dans le cas du  $\beta$ -PDT ( $x = 0$ ), la synthèse a été entreprise à partir de PHPTH, de ThO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (le dioxyde de thorium ayant été utilisé à la place de UO<sub>2</sub>) et ce afin de vérifier la disparition complète des trois réactifs.

#### *IV.1.3.1. Caractérisation des échantillons par DRX*

La formation de la phase  $\beta$ -PDTU a été contrôlée par DRX après chaque cycle et pour chaque composition étudiée. Les diagrammes DRX de cinq échantillons ( $x = 0 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$  et 1) obtenus après le troisième cycle de broyage et de calcination sont reportés sur la Figure 84. Jusqu'à  $x = 0,8$ , toutes les raies correspondent à la phase  $\beta$ -PDT ou  $\beta$ -PDTU, mis à part pour  $x = 0,4$  où la phase U(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été mise en évidence en faible quantité et de manière très aléatoire. Pour ces quatre échantillons, aucune trace de UO<sub>2</sub>, de  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ni de Th<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) n'est observée traduisant bien une réaction quantitative, contrairement à ce qui est observé pour l'échantillon  $x = 1$ , où une fraction de  $\alpha$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'a pas réagi et demeure présente dans le composé final, traduisant vraisemblablement une chute de réactivité due à l'absence de PHPTH.

L'affinement des paramètres de maille à partir des diagrammes DRX enregistrés après chaque cycle de broyage et de calcination (Tableau 49) révèle pour chaque composition étudiée des valeurs supérieures à celles attendues après le premier cycle de broyage/calcination confirmant l'incorporation incomplète de l'uranium (IV) dans la structure du  $\beta$ -PDT. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'étude de la solution solide de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) présentés au paragraphe précédent. En revanche, les valeurs des paramètres deviennent cohérentes dès le deuxième cycle ce qui confirme l'incorporation progressive de l'uranium. Afin d'analyser le gain en homogénéité entre les deux derniers cycles, des expériences de MASE ont été entreprises. Les variations des paramètres de maille en fonction de la valeur moyenne  $\bar{x}_U$  (déterminée à partir des résultats de MASE), sont reportés dans le Tableau 50 et révèlent un très bon accord avec les données reportées dans la littérature dans le cas de synthèses par voie humide.



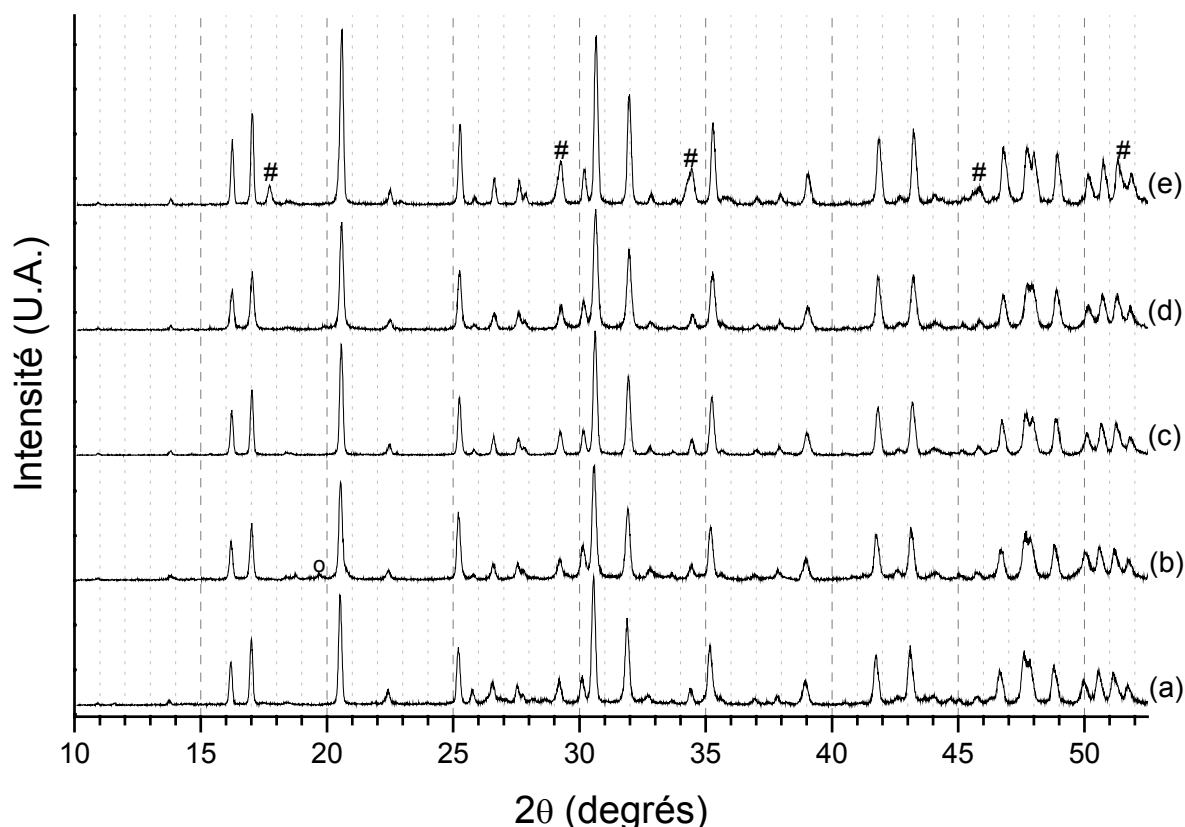


Figure 84. Diagrammes DRX des échantillons de  $\beta$ - $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  enregistrés après le troisième cycle de broyage/calcination, avec  $x = 0$  (a),  $x = 0,4$  (b),  $x = 0,6$  (c),  $x = 0,8$  (d) et  $x = 1$  (e). Raies caractéristiques de  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  (○), et de  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  (#).

Tableau 49. Résultats d'affinements des paramètres et du volume de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTU en fonction de la composition désirée et du nombre de cycles de broyage/calcination.

$x_{\text{U}}$ attendu	Cycle	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
	<i>Valeur de référence</i>	10,4374 (8)	12,8646 (9)	7,0676 (5)	949,00 (9)	
0	Cycle 1	10,434 (1)	12,868 (2)	7,0687 (8)	949,0 (3)	31 (0,0054 ; 119)
	Cycle 2	10,4316 (9)	12,864 (2)	7,0676 (8)	948,4 (3)	32 (0,0053 ; 119)
	Cycle 3	10,429 (1)	12,862 (2)	7,0675 (8)	948,0 (3)	34 (0,0050 ; 119)
	<i>Valeur de référence</i>	10,419 (8)	12,850 (7)	7,059 (5)	945,0 (8)	
0,4	Cycle 1	10,4362 (8)	12,864 (1)	7,0661 (7)	948,6 (3)	38 (0,0044 ; 119)
	Cycle 2	10,4275 (7)	12,852 (1)	7,0653 (6)	946,8 (2)	41 (0,0041 ; 119)
	Cycle 3	10,419(1)	12,856 (2)	7,0646 (9)	945,8 (3)	32 (0,0053 ; 119)
	<i>Valeur de référence</i>	10,413 (9)	12,839 (8)	7,053 (5)	943,0 (8)	
0,6	Cycle 1	10,419 (1)	12,850 (2)	7,058 (1)	945,0 (4)	28 (0,0059 ; 119)
	Cycle 2	10,4116 (8)	12,826 (1)	7,0522 (6)	941,8 (3)	41 (0,0041 ; 119)
	Cycle 3	10,4145 (8)	12,830 (1)	7,0557 (7)	942,8 (3)	36 (0,0046 ; 119)

Tableau 49 (suite). Résultats d'affinements des paramètres et du volume de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTU en fonction de la composition désirée et du nombre de cycles de broyage/calcination.

$x_U$ attendu	Cycle	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$F_{20}$
0,8	Valeur de référence	10,407 (9)	12,829 (8)	7,048 (6)	941,0 (9)	
	Cycle 1	10,429 (1)	12,858 (2)	7,065 (1)	947,5 (4)	23 (0,0072 ; 119)
	Cycle 2	10,406 (1)	12,819 (2)	7,051 (1)	940,5 (4)	23 (0,0073 ; 119)
	Cycle 3	10,404 (2)	12,827 (2)	7,053 (1)	941,2 (5)	22 (0,0077 ; 119)
1	Valeur de référence	10,389 (2)	12,823 (3)	7,048	940,0 (7)	
	Cycle 1	10,413 (2)	12,824 (2)	7,052 (1)	941,7 (4)	26 (0,0061 ; 128)
	Cycle 2	10,410 (2)	12,818 (2)	7,048 (1)	940,5 (4)	19 (0,0081 ; 128)
	Cycle 3	10,402 (2)	12,816 (2)	7,0487 (9)	939,7 (4)	23 (0,0067 ; 128)

Tableau 50. Variation des paramètres et du volume de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTU en fonction de  $\bar{x}$ . Les valeurs de la littérature sont indiquées à titre de comparaison [12,13].

	Expérience	Variations attendues [12,13].
$a$ (Å)	10,433 (1) - 0,033 (2) $\bar{x}$	10,431 (7) - 0,030 (3) $x$
$b$ (Å)	12,866 (4) - 0,055 (6) $\bar{x}$	12,871 (6) - 0,053 (3) $x$
$c$ (Å)	7,069 (1) - 0,022 (2) $\bar{x}$	7,069 (4) - 0,026 (2) $x$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	948,7 (4) - 9,9 (6) $\bar{x}$	949,0 (6) - 10,0 (4) $x$

#### IV.1.3.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Les résultats de MASE obtenus pour plusieurs échantillons préparés après les deuxième et troisième cycles de broyage/calcination sont présentés dans le Tableau 51 pour  $x = 0,4$ ,  $0,6$  et  $0,8$  et en annexe A.6 pour les échantillons  $x = 0$  et  $x = 1$ . Généralement après le premier cycle, ces analyses n'ont pas été assez nombreuses pour rendre compte d'une composition moyenne fiable au sein de l'échantillon. Pour tous les échantillons, la stœchiométrie de la phase  $\beta$ -PDT ou  $\beta$ -PDTU est respectée puisque le rapport molaire (Th+U)/PO<sub>4</sub> est systématiquement voisin de 2/3. En revanche, le rapport molaire U/(Th+U) demeure fluctuant selon la solution solide considérée. C'est ainsi que la distribution cationique apparaît satisfaisante après le deuxième cycle pour  $x = 0,6$  et  $x = 0,8$  alors qu'il est nécessaire de procéder à un troisième cycle pour  $x = 0,4$ . En revanche, la valeur moyenne  $\bar{x}_U$ , calculée d'après les résultats de MASE, est cohérente avec celle souhaitée, pour les trois solides, après le troisième cycle de vibro-broyage/calcination.

Tableau 51. Résultats de MASE obtenus pour les échantillons de  $\beta$ -PDTU en fonction du nombre de cycles de broyage/calcination.

	$x = 0,4$			$x = 0,6$			$x = 0,8$		
	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	24,8	25,2 ± 0,3	24,8 ± 1,0	24,8	24,1 ± 0,1	24,2 ± 0,2	24,8	24,8 ± 0,6	24,7 ± 0,7
% mas.(P)	12,5	12,9 ± 0,2	12,5 ± 0,5	12,5	12,2 ± 0,1	12,3 ± 0,2	12,5	12,5 ± 0,4	12,6 ± 0,4
% mas.(Th)	56,3	59,3 ± 0,9	55,8 ± 2,5	53,1	53,3 ± 1,2	54,0 ± 1,7	49,9	50,1 ± 3,5	50,1 ± 1,5
% mas.(U)	6,4	2,6 ± 0,8	6,9 ± 0,7	9,6	10,4 ± 0,9	9,5 ± 1,3	12,8	12,4 ± 3,1	11,5 ± 0,6
Rapports molaires									
U/(Th+U)	0,100	0,04 ± 0,01	0,107 ± 0,009	0,150	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,200	0,20 ± 0,05	0,183 ± 0,007
(Th+U)/P	0,667	0,64 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,667	0,694 ± 0,006	0,69 ± 0,01	0,667	0,66 ± 0,01	0,65 ± 0,01
$\bar{x}_U$	0,4	0,16 ± 0,05	0,43 ± 0,06	0,6	0,66 ± 0,07	0,60 ± 0,10	0,8	0,78 ± 0,25	0,72 ± 0,06

A la vue de l'ensemble des résultats obtenus, la formation de solutions solides de  $\beta$ -PDTU a été confirmée d'après les valeurs des paramètres de maille affinés (Tableau 49) et à partir de leur variation en fonction de  $\bar{x}_U$  : la variation du volume de maille est reportée à titre d'exemple sur Figure 85 en fonction de  $\bar{x}_U$ . Ainsi, la droite présentée sur cette figure, correspondant aux données fournies dans la littérature [12,13] atteste d'un très bon accord entre les données expérimentales obtenues au cours de cette étude et celles déjà reportées pour des synthèses entreprises par voie humide.

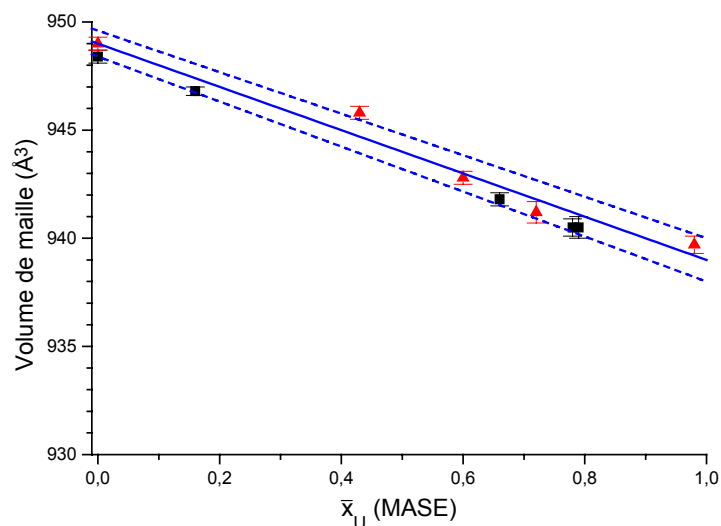


Figure 85. Variation du volume de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTU pour  $0 \leq x \leq 1$ , après le deuxième (■) et après le troisième (▲) cycle de vibro-broyage/calcination. Les droites correspondent aux valeurs reportées dans la littérature [12,13] : les marges d'erreurs étant présentées en pointillé.

*Le protocole de synthèse employé au cours de cette étude (basé sur une succession de plusieurs cycles de broyage (30 Hz, 15 minutes) et de calcination (1200°C, 10 heures), à partir du mélange de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha-ThP_2O_7$ , a permis d'élaborer, par réaction en phase solide, des échantillons homogènes et monophasés de solutions solides de  $\beta-Th_{4-x}U_x(PO_4)_4P_2O_7$  sur tout le domaine de composition étudié ( $0 \leq x \leq 1$ ).*

*Dans ce cadre, les études par DRX, entreprises entre 300 et 1150°C, ont révélé la nécessité de procéder à un traitement thermique au-delà de 1100°C afin de garantir la réaction quantitative des réactifs initiaux. La répétition des cycles de broyage/calcination permet l'amélioration significative de l'homogénéité des échantillons, en particulier après trois cycles successifs. En effet, la distribution statistique des cations au sein du matériau, suivie par MASE, apparaît nettement meilleure après le troisième cycle pour toutes les compositions étudiées. Ce procédé de synthèse a pu être appliqué avec succès pour plusieurs compositions retenues.*

#### **IV.1.4. Etude du frittage des solutions solides de $\beta$ -PDTU préparées par réaction en phase solide**

Afin d'élaborer des pastilles denses de  $\beta$ -PDTU, plusieurs études ont été réalisées. La première a consisté à entreprendre le frittage à partir de  $\beta$ -PDTU, synthétisé à l'aide du protocole défini au cours des paragraphes précédents. Toutefois, afin d'améliorer les propriétés de frittage du matériau, des études de frittage réactif ont également été menées, d'une part, à partir d'un mélange de PHPTH, de  $\text{UO}_2$  et de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , et d'autre part, à partir de  $\beta$ -PDTU et de PHPTH. Ces études ont été réalisées sur la composition  $\beta\text{-Th}_{3,4}\text{U}_{0,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$  (c'est-à-dire  $x = 0,6$  soit 9,6 % en masse d'uranium). Les études antérieures réalisées par N. Clavier *et al.* concernant le frittage des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, à partir du précurseur cristallisé PHPTUH, ont montré que la température optimale de frittage était voisine de  $1250^\circ\text{C}$ , et qu'une durée de 10 heures était suffisante pour obtenir des taux de densification compris entre 95 et 97 % [15].

##### *IV.1.4.1. Frittage des solutions solides de $\beta$ -PDTU*

Pour entreprendre cette étude, la poudre de  $\beta$ -PDTU a été préparée en utilisant deux cycles successifs de vibro-broyage (30 Hz, 15 minutes) et de calcination ( $1200^\circ\text{C}$ , 10 heures), à partir du mélange des réactifs sélectionnés (PHPTH,  $\text{UO}_2$  et  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ ). Comme cela a été démontré précédemment, les composés ainsi préparés présentent la composition prévue et paraissent exempts de phases secondaires.

L'échantillon pulvérulent de  $\beta$ -PDTU ainsi préparé présente une surface spécifique de  $0,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , laquelle augmente jusqu'à  $2,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après trois étapes successives de broyage mécanique (20 Hz, 10 minutes). Les pastilles préparées après pastillage uniaxial de cette poudre à température ambiante (100-200 MPa) ont été, soit utilisées dans le cadre d'une étude dilatométrique, soit traitées à haute température.

L'étude dilatométrique révèle la présence d'une faible dilatation ( $\Delta L/L_0 \approx 0,8 \%$ ) jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , suivie d'un retrait significatif jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$  ( $\Delta L/L_0 \approx 2 \%$ ), lequel atteint environ 5,6 % en poursuivant le traitement thermique pendant 20 heures à cette température. La pastille résultant de cette étude présente alors une densité géométrique voisine de 80 % seulement, ce qui atteste d'une assez mauvaise densification, ce qui a été confirmé par les observations des échantillons par MEB (Figure 86). En effet, des porosités ouverte et fermée importantes ont été relevées (clichés 86a et 86b).

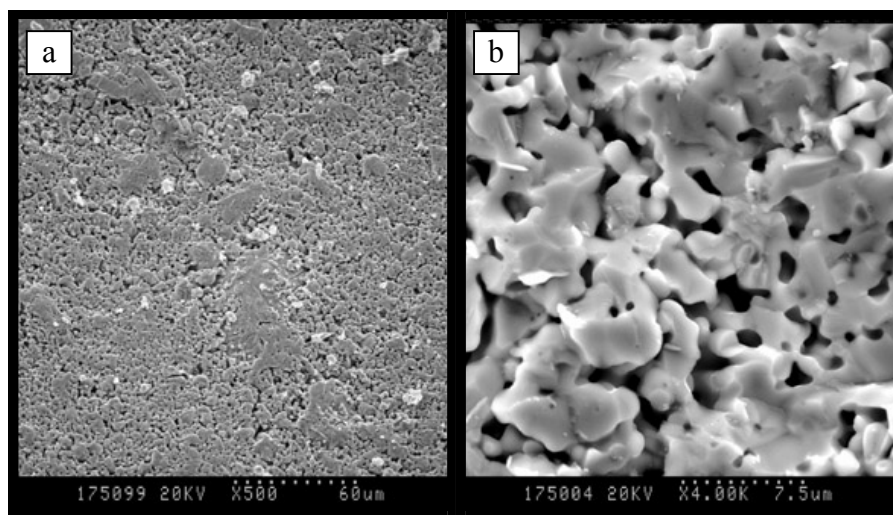


Figure 86. Observations par MEB d'une pastille de  $\beta$ -PDTU obtenue par frittage après calcination à 1250°C pendant 10 heures : surface (a) et face de rupture (b).

Tous les tests entrepris de cette manière ont abouti à des échantillons faiblement densifiés présentant globalement quelques plages où la densification a eu lieu, et de très nombreuses zones poreuses au sein desquelles la taille moyenne des grains n'excède pas 2 à 3  $\mu\text{m}$  (valeur très inférieure à celle généralement relevée pour le  $\beta$ -PDT et les solutions solides de  $\beta$ -PDTU, c'est-à-dire 5-20  $\mu\text{m}$ ).

#### IV.1.4.2. Frittage réactif des solutions solides de $\beta$ -PDTU à partir d'un mélange de PHPTH, de $\text{UO}_2$ et de $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$

Afin d'améliorer la densité des échantillons de  $\beta$ -PDTU préparés par réaction en phase solide, des expériences complémentaires, basées sur un frittage réactif à partir d'un mélange de PHPTH, de  $\text{UO}_2$  et de  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ , ont été développées. Dans ce cadre, après une étape de vibro-broyage du mélange (30 Hz, 15 minutes) qui permet d'atteindre une surface spécifique voisine de 5  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , un pastillage uniaxial à température ambiante (100-200 MPa) a été entrepris.

L'étude dilatométrique, réalisée sur ces pastilles, révèle plusieurs accidents entre 25 et 1250°C (Figure 87). Parmi ceux-ci, le retrait relatif linéaire de 1,9 %, observé entre 150 et 450°C, est attribuable à la déshydratation du PHPTH puis à la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate. Par la suite, l'échantillon subit une faible dilatation ( $\Delta L/L_0 \approx 0,5 \%$ ) entre 700 et 800°C, laquelle est associée au début des réactions intervenant entre les divers réactifs. Au-delà de 800°C, température associée au début de cristallisation des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, un retrait significatif ( $\Delta L/L_0 \approx 2,7 \%$ ) est constaté, ce qui paraît cohérent avec les résultats reportés dans la littérature, lors de la préparation de solutions solides de  $\beta$ -PDTU à partir de précurseurs cristallisés tels que les solutions solides de PHPTUH [15]. Enfin, le frittage des solutions solides de  $\beta$ -PDTU débute

entre 1050 et 1250°C (quatrième zone indiquée sur la Figure 87), ce qui apparaît cohérent avec les résultats reportés dans la littérature [15]. Le retrait linéaire relatif atteint alors 13,9 % à 1250°C et est associé à une densité géométrique relative voisine de 93 %.

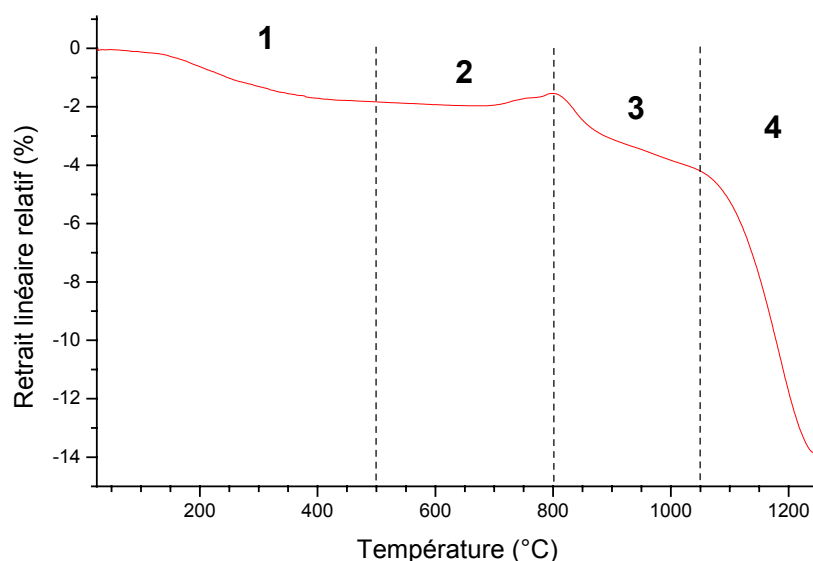


Figure 87. Variation du retrait linéaire relatif d'un échantillon fritté de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) lors de l'étude dilatométrique.

Corrélativement, les observations par MEB d'échantillons frittés préparés par cette méthode, attestent bien d'une meilleure densification au sein du matériau (Figure 88). En effet, l'observation de la surface (cliché 88a et 88b) d'une pastille, préparée à partir d'un mélange vibro-broyé de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha$ - $ThP_2O_7$ , pastillé à 150 MPa puis traitée pendant 10 heures à 1250°C met clairement en évidence la formation de nombreux joints de grains. Toutefois, le frittage demeure encore partiel à cette température.

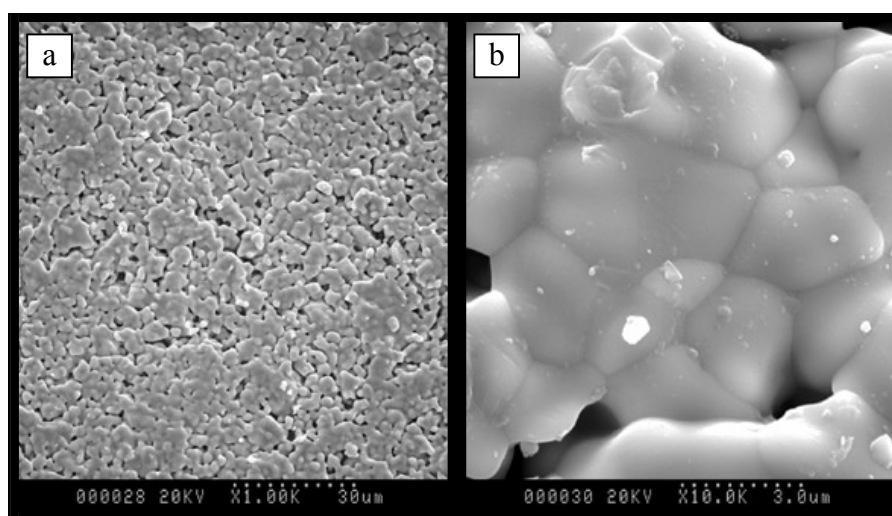
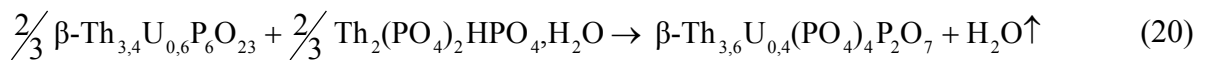


Figure 88. Observations par MEB de la surface (a) et (b) d'une pastille de  $\beta$ -PDTU calcinée pendant 10 heures à 1250°C, obtenue par frittage réactif à partir du mélange constitué de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha$ - $ThP_2O_7$ .

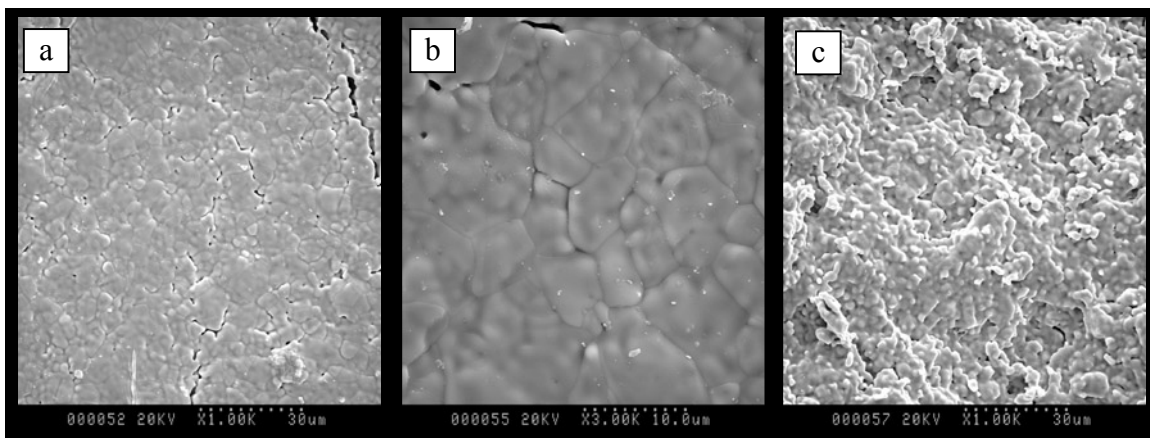
Les résultats de MASE obtenus pour cet échantillon fritté ont confirmé la composition attendue pour ce solide, aussi bien en terme de rapport molaire (Th+U)/P (égal à  $0,65 \pm 0,01$ , valeur en très bon accord avec celle attendue, à savoir 2/3) que U/(Th+U) (égal à  $0,140 \pm 0,006$  contre 0,15 attendu).

*IV.1.4.3. Frittage réactif à partir de la solution solide de  $\beta$ -PDTU et de PHPTH*

Comme cela vient d'être mentionné, la densification des solutions solides de  $\beta$ -PDTU par frittage réactif à partir d'un mélange de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha$ - $ThP_2O_7$ , est demeurée partielle après traitement à  $1250^\circ C$  pendant 10 heures. Aussi, afin d'augmenter la densité des pastilles préparées, une étude complémentaire a été menée à partir d'un mélange initial de PHPTH et d'une solution solide de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ), préparée après deux cycles de broyage/calcaination ( $1200^\circ C$ ). Le solide obtenu après vibro-broyage du mélange à 15 Hz (10 minutes) a été pastillé (pastillage uniaxial à température ambiante, 100-200 MPa) puis traité à  $1250^\circ C$  de manière à conduire à l'obtention d'une solution solide de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,4$ ) selon la réaction :



Après cette ultime étape de calcination, la densité géométrique relative atteint 90 à 91% de la valeur calculée, alors que la densité mesurée par pycnométrie à eau, comprise entre 91 et 92 %, révèle une faible porosité ouverte (1-2 %). Les observations par MEB confirment le bon état de densification pressenti (clichés 89a et 89b) puisque de nombreux joints de grains sont observés alors que les porosités ouverte et fermée paraissent faibles (cliché 89c). La taille moyenne de grains (5 à 10  $\mu m$ ) est augmentée de manière significative par rapport aux échantillons préparés par la précédente méthode (1 à 2  $\mu m$ ) et se rapproche de celle reportée dans la littérature pour les solutions solides de  $\beta$ -PDTU.



**Figure 89.** Observations par MEB d'une pastille de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,4$ ) obtenue par frittage réactif à partir d'un mélange de PHPTH et de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) après calcination à  $1250^\circ C$  pendant 10 heures : surface (a), (b) et face de rupture (c) de la pastille.



Comme cela était attendu, les résultats des expériences de MASE effectuées sur ce type d'échantillons frittés révèlent un matériau homogène et monophasé (Tableau 52). Par ailleurs, la composition constatée apparaît en très bon accord avec celle attendue aussi bien en ce qui concerne le rapport molaire (Th+U)/P (proche de 2/3) que U/(Th+U) égal à  $0,093 \pm 0,007$  (valeur en excellent accord avec celle retenue pour cette étude, à savoir  $U/(Th+U) = 0,1$ ).

**Tableau 52. Résultats de MASE d'une pastille de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,4$ ) obtenue par frittage réactif entre PHPTH et  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ).**

	Calc.	Exp.
% mas.(O)	24,8	$24,9 \pm 0,1$
% mas.(P)	12,5	$12,7 \pm 0,1$
% mas.(Th)	56,3	$56,5 \pm 0,8$
% mas.(U)	6,4	$5,9 \pm 0,4$
Rapports molaires		
U/(Th+U)	0,100	$0,093 \pm 0,007$
(Th+U)/P	0,667	$0,65 \pm 0,01$

*Les différentes expériences menées dans le cadre de l'étude du frittage des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, élaborées par réaction en phase solide, ont montré la difficulté relative de densification des échantillons par rapport à d'autres voies de synthèse, notamment celles basées sur l'utilisation de précurseurs cristallisés tels que les solutions solides de PHPTUH.*

*En effet, malgré des étapes préliminaires de broyage des solutions solides de  $\beta$ -PDTU (ayant pour objectif d'augmenter la surface spécifique des poudres donc leur réactivité), la densification des échantillons de  $\beta$ -PDTU demeure moins bonne que celle couramment constatée pour ce matériau, y compris après 20 heures de traitement thermique à 1250°C (densité géométrique relative de 80 %).*

*Dans le but d'améliorer la densité des pastilles, des expériences basées sur le frittage réactif de ce matériau ont été entreprises. La première série d'expériences a consisté à utiliser un mélange initial de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha$ - $ThP_2O_7$ . Après vibro-broyage, pastillage uniaxial à température ambiante puis traitement thermique, la densité géométrique atteint environ 90 % de la valeur calculée. D'après les observations des échantillons frittés par MEB, les porosités ouverte et fermée demeurent importantes.*

*Une troisième série d'expériences, utilisant un mélange initial de PHPTH et de  $\beta$ -PDTU a conduit à des résultats sensiblement meilleurs, les contributions des porosités ouverte et fermée demeurant réduites par rapport aux échantillons préparés par la deuxième méthode.*

## IV.2. Incorporation du cérium tétravalent dans le $\beta$ -PDT

Comme cela a déjà été rappelé dans la première partie de ce manuscrit, les synthèses d'échantillons de  $\beta$ -PDT contenant du plutonium (IV) ont déjà abouti à la formation de solutions solides de  $\beta$ -PDTPu [12,13]. Toutefois, tous ces échantillons ont été préparés par des méthodes dites par "voies humides". C'est ainsi que plusieurs échantillons monophasés de solutions solides de  $\beta$ -PDTPu ont été préparés à partir de l'évaporation à sec d'un mélange de solutions [12], ou par précipitation initiale de solutions solides de PHPTPuH ( $\text{Th}_{2-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ), précipitées en système clos à 130°C [16,17]. Dans l'optique de procéder à l'incorporation du plutonium (IV) par réaction en phase solide à partir de dioxyde de plutonium et compte tenu des contraintes expérimentales liées à la manipulation d'échantillons dopés avec du plutonium, des synthèses impliquant le cérium (IV) ont préalablement été développées, en tenant compte des fortes similitudes existant entre le cérium et le plutonium tétravalents ( $r_{\text{Pu}}^{4+} = 0,96 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ce}}^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$ ) [18].

Deux voies de synthèses ont été étudiées pour élaborer les échantillons de  $\beta$ -PDTCe. La première a consisté à utiliser les mêmes réactifs (hormis  $\text{UO}_2$ ) que lors de la préparation de  $\beta$ -PDTU, c'est-à-dire PHPTH,  $\text{CeO}_2$  et  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ . La seconde voie de synthèse a consisté à utiliser les réactifs PHPTH et PHPCeH (analogue du PHPTH). Cette synthèse particulière n'a pas été réalisée dans le but d'une transposition ultérieure au plutonium tétravalent, mais devrait fournir de précieux renseignements sur le comportement du cérium (IV) vis à vis de la phase  $\beta$ -PDT.

Il faut préciser ici que le composé  $\beta$ -PDCe (équivalent du  $\beta$ -PDT) n'a jamais été synthétisé, probablement pour des raisons stériques : la maille correspondante serait alors trop déformée. La synthèse du PHPCeH (isotype du PHPTH) a récemment été réalisée par "précipitation" [5,19]. Brandel *et al.* ont montré à travers des analyses en température (ATG-ATD et DRX) que le PHPCeH, se transforme en PHPCe entre 200 et 300°C, puis en  $\alpha$ -PDCe (isotype de  $\alpha$ -PDT) suite à la condensation des entités  $\text{HPO}_4$  en groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$ . Cette dernière phase apparaît stable jusqu'à 600°C, puis se décompose au-delà. Pour des températures supérieures à 900°C, le système est essentiellement constitué de  $\text{CePO}_4$  et de  $\text{CeP}_3\text{O}_9$  indiquant la décomposition totale de  $\alpha$ -PDCe [19]. De même, la préparation d'échantillons de " $\beta$ -PDTCe" ( $\beta$ - $\text{Th}_{4-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) *via* des synthèses par précipitation a toujours abouti à des systèmes polyphasés. Cette étude met également en évidence la propriété du cérium (IV) de se réduire à haute température en milieu phosphorique (propriété observée également pour le plutonium) [12,20].

Il est donc apparu très intéressant de préparer des échantillons de  $\beta$ -PDT contenant des quantités significatives de cérium, par un procédé de synthèse en phase solide. Les mélanges des réactifs (PHPTH,  $\text{CeO}_2$  et  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ , d'une part, et PHPTH et PHPCeH, d'autre part) ont

été vibro-broyés (30 Hz, 15 minutes) puis calcinés à 900°C (10 heures, air) et enfin caractérisés.

#### IV.2.1. Caractérisation des échantillons par DRX

Après traitement thermique, les divers échantillons ont d'abord été caractérisés par DRX (Figure 90). D'après les diagrammes enregistrés, les deux échantillons apparaissent polyphasés. Pour les échantillons préparés à partir de  $\text{CeO}_2$ , le système est constitué de  $\beta$ -PDT, de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  (phase précédemment connue sous le nom de  $\beta$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ ) [21] et de monazite  $\text{CePO}_4$  [22]. Toutefois, l'échantillon présente après traitement thermique une couleur jaune, indiquant qu'une fraction du cérium serait présente au degré d'oxydation (IV). Ainsi, lors de cette synthèse, une fraction du cérium est demeurée tétravalente au cours de la calcination pour être incorporée dans la phase  $\beta$ -PDT ou  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ .

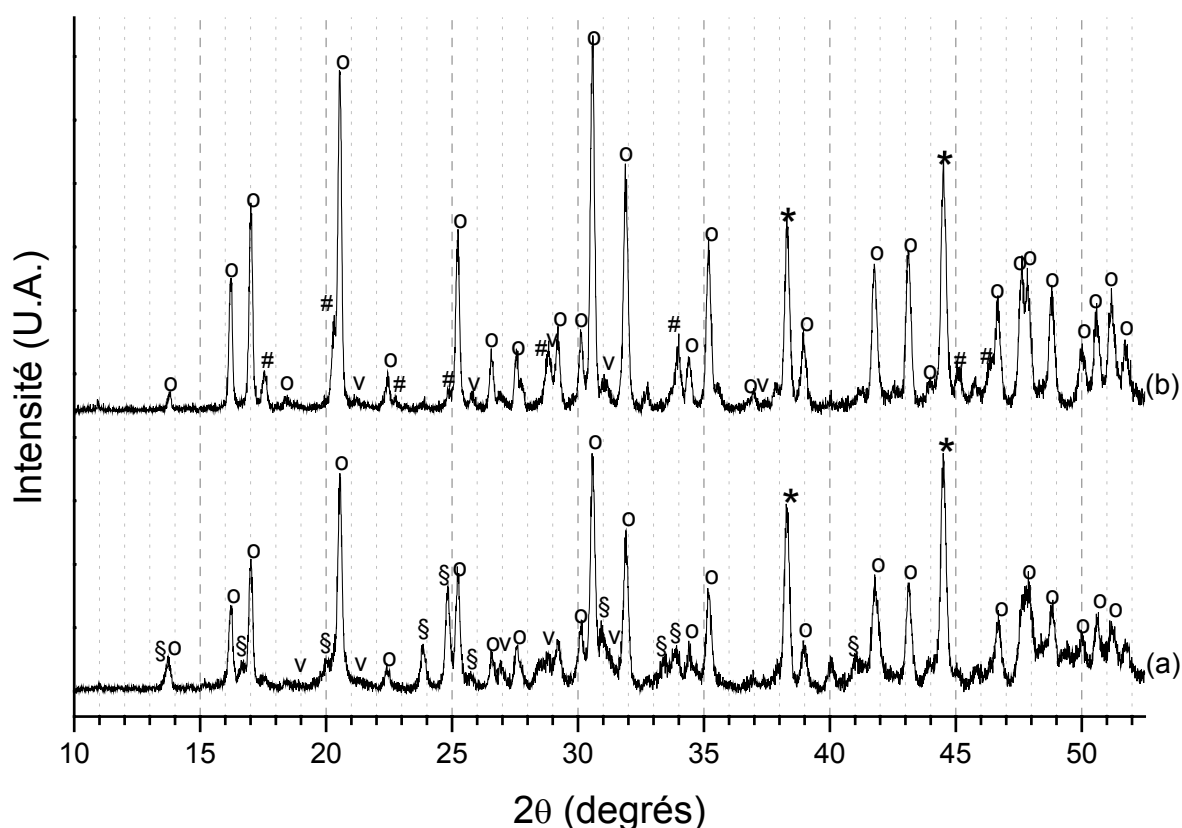


Figure 90. Diagrammes DRX des échantillons de " $\beta$ -PDTCe" calcinés à 900°C à partir des mélanges de réactifs : PHPTH +  $\text{CeO}_2$  +  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  (a), et PHPTH + PHPCeH (b). Raies caractéristiques de  $\beta$ -PDT (o) ; de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  (§) ; de  $\text{CePO}_4$  (v) ; de  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  (#) et du support (\*).

En se référant aux résultats de DRX (observation des raies caractéristiques de la monazite  $\text{CePO}_4$ ), une seconde fraction du cérium (IV) serait réduite au cours du traitement thermique (y compris en opérant sous air). Un recuit de cet échantillon à  $1250^\circ\text{C}$ , pendant 10 heures sous air, semble conduire à la réduction totale du cérium (IV) en cérium (III). En effet, après un tel traitement thermique, le solide préparé devient blanc tandis que le diagramme DRX correspondant révèle l'augmentation de l'intensité des raies DRX de la phase  $\text{CePO}_4$ . Les résultats obtenus pour l'échantillon préparé à partir de PHPCeH semblent indiquer les mêmes phénomènes. Afin d'évaluer la fraction de cérium (IV) éventuellement incorporée dans le  $\beta$ -PDT, les paramètres de maille ont été affinés pour chacune des trois phases majoritaires, à savoir le  $\beta$ -PDT,  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$  et  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  (Tableau 53).

**Tableau 53. Paramètres et volume de maille des échantillons de " $\beta$ -PDTCe" et des différentes phases mises en évidence.**

	Echantillon préparé à partir de $\text{CeO}_2^*$		Données reportées dans la littérature			Echantillon préparé à partir de PHPCeH **	
	Phase $\beta$ -PDT	Phase $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$	$\beta$ -PDT [23]	$\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [21]	$\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ [24]	Phase $\beta$ -PDT	Phase $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$
$a$ (Å)	10,424(2)	11,687(5)	10,437	11,678	8,721	10,4328(9)	8,761(2)
$b$ (Å)	12,849(2)	7,164(3)	12,865	7,171	-	12,854(1)	-
$c$ (Å)	7,061(1)	12,922(11)	7,068	12,925	-	7,0649(6)	-
$V$ (Å <sup>3</sup> )	945,6(4)	1081,9(1,8)	949,0	1082,4	663,3	947,4(3)	672,3(4)
$F_{20}$	24 (0,0071 ; 116)	---				38 (0,0044 ; 119)	---

\* : Echantillon préparé après calcination à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 heures d'un mélange constitué de PHPTH, de  $\text{CeO}_2$  et de  $\alpha$ - $\text{ThP}_2\text{O}_7$ .

\*\* : Echantillon préparé après calcination à  $900^\circ\text{C}$  pendant 10 heures d'un mélange constitué de PHPTH et de PHPCeH.

Comme cela a été rappelé dans la première partie de ce manuscrit, les paramètres de maille de solutions solides de  $\beta$ -PDTAn(IV) (An(IV) = U, Np, Pu) préparées par voie humide ont été reportés dans la littérature. Ainsi, en considérant les paramètres de maille affinés pour les deux échantillons contenant du cérium (IV), d'une part, et les rayons ioniques en coordinence VIII ( $r_{\text{Pu}}^{\text{VIII}, 4+} = 0,96 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Ce}}^{\text{VIII}, 4+} = 0,97 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Np}}^{\text{VIII}, 4+} = 0,98 \text{ \AA}$  [18]), il a été possible d'évaluer la fraction de cérium (IV) éventuellement incorporée au sein de la phase  $\beta$ -PDT. Sur la base des résultats obtenus pour l'échantillon préparé à partir de  $\text{CeO}_2$ , le taux de substitution du thorium par le cérium (IV) dans le  $\beta$ -PDT s'établit entre 0,17 et 0,18 (pour une valeur espérée de 0,6). Le même raisonnement mené sur le solide préparé à partir de PHPCeH conduit à l'incorporation de 0,1 atome de cérium par unité formulaire de  $\beta$ -PDT ce qui correspond à un taux d'incorporation massique de cérium voisin de 1,0 %, valeur nettement inférieure à celle attendue (5,9 %).

#### IV.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE

Afin d'évaluer les proportions de cérium (IV) incorporé au sein du  $\beta$ -PDT, des analyses MASE ont été réalisées sur l'échantillon préparé à partir du réactif  $\text{CeO}_2$  (Tableau 54). L'échantillon synthétisé à partir de PHPCeH présente des grains dont la taille, inférieure au micron, rend les analyses délicates et difficilement exploitables.

Tableau 54. Résultats de MASE des échantillons de " $\beta$ -PDTCe" synthétisés à partir du réactif  $\text{CeO}_2$ .

	Calc.	Expérimental
% mas.(O)	25,8	$27,0 \pm 0,6$
% mas.(P)	13,0	$13,9 \pm 0,5$
% mas.(Ce)	5,9	$5,9 \pm 0,9$
% mas.(Th)	55,3	$55,9 \pm 0,6$
Rapports molaires		
Ce/(Ce+Th)	0,15	$0,15 \pm 0,02$
(Ce+Th)/P	0,667	$0,63 \pm 0,03$

Ces résultats semblent montrer que l'incorporation du cérium est bien réalisée dans la phase  $\beta$ -PDT à des proportions très proches de celles souhaitées. Néanmoins, le rapport (Ce+Th)/P diffère sensiblement de 2/3, ce qui pourrait signifier que deux phases telles que ( $\text{CePO}_4$  et " $\beta$ -PDTCe") ont été analysées simultanément. Cela pourrait alors expliquer la bonne adéquation entre le rapport Ce/(Ce+Th) déterminé et celui attendu, contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude par DRX.

*L'élaboration d'échantillons de " $\beta$ -PDTCe" en utilisant un protocole de synthèse par voie sèche (vibro-broyage des réactifs PHPTH,  $\text{CeO}_2$  et  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ , à 30 Hz pendant 15 minutes, suivi d'une calcination à  $900^\circ\text{C}$  sous air pendant 10 heures) a révélé plusieurs points. En premier lieu, l'incorporation du cérium (IV) dans la phase  $\beta$ -PDT demeure partielle : le système obtenu est systématiquement constitué de " $\beta$ -PDTCe", de  $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$  et de monazite  $\text{CePO}_4$ , soulignant la réduction partielle du cérium (IV) en cérium (III). Néanmoins, l'incorporation du cérium tétravalent dans la phase  $\beta$ -PDT a bien lieu : la couleur jaune des composés en est la première indication. Ensuite, les paramètres de maille de la phase " $\beta$ -PDTCe" montrent qu'environ 0,17 à 0,18 atome de cérium est substitué au thorium au sein du matériau, conduisant ainsi à la contraction de la maille cristalline. Enfin les résultats de MASE semblent confirmer que le cérium est incorporé dans la phase  $\beta$ -PDT, mais également que les phases " $\beta$ -PDTCe" et  $\text{CePO}_4$  sont intimement mélangées.*

### **IV.3. Suivi des anciens échantillons de $\beta$ -PDT chargés en Np et Pu.**

Les échantillons de  $\beta$ -PDTPu et de  $\beta$ -PDTNp ont été synthétisés respectivement en 1996 et 1998 en collaboration avec le service Laboratoire de la COGEMA (Marcoule) et le CEA Cadarache selon un procédé de synthèse par voie humide : précipitation des ions thorium et neptunium ou plutonium en milieu nitrique par ajout d'acide phosphorique, évaporation puis calcination à 1000-1050°C sous air [12,13,25]. Ces échantillons ont été fortement chargés en  $^{239}\text{Pu}$  (10 % et 25 % du thorium substitué soit 6,4 % et 16,1 % en masse de plutonium) et en  $^{237}\text{Np}$  (10 %, 20 % et 40 % du thorium substitué soit 6,4 %, 12,8 % et 25,4 % massique de neptunium). Ces échantillons ont été caractérisés par DRX à plusieurs reprises depuis leur synthèse, et à nouveau en 2004 dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut des TransUranien (ITU) de Karlsruhe. Les études entreprises dans ce cadre ont été une nouvelle caractérisation par DRX pour les échantillons de  $\beta$ -PDTPu, afin de déterminer leur état de cristallinité après 8 ans de stockage. Pour les échantillons de  $\beta$ -PDTNp, des spectres Mössbauer ont aussi été enregistrés afin de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement du neptunium au sein des solides.

#### **IV.3.1. Caractérisation des solutions solides de $\beta$ -PDTNp par spectroscopie Mössbauer**

Les échantillons de  $\beta$ -PDTNp les plus chargés en neptunium ( $^{237}\text{Np}$ ) ( $\beta\text{-Th}_{2,4}\text{Np}_{1,6}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  soit 25,4 % en masse de  $^{237}\text{Np}$  et  $\beta\text{-Th}_{3,2}\text{Np}_{0,8}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  soit 12,8 % en masse de  $^{237}\text{Np}$ ) ont été caractérisés par spectroscopie Mössbauer. Les spectres Mössbauer des deux échantillons ont été enregistrés à 4,2 K en utilisant un spectromètre à transmission, étalonné avec l'absorbant standard  $\text{NpAl}_2$  (Figure 91).

Des spectres préliminaires ont été enregistrés avec une vitesse maximale de la source de 147 mm/s, puis celle-ci a été diminuée à 100 mm/s afin d'augmenter la résolution des spectres et tenter d'observer l'éclatement hyperfin. Bien que de longs temps de comptage aient permis d'obtenir une statistique satisfaisante, les propriétés intrinsèques des échantillons ont conduit à des spectres présentant une mauvaise résolution. En effet, même sur le spectre de l'échantillon de  $\beta\text{-Th}_{2,4}\text{Np}_{1,6}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Figure 91a), lequel présente pourtant une bonne statistique de comptage, les différentes raies du spectre Mössbauer ne sont pas observées. Ceci pourrait être dû à une relaxation paramagnétique lente, qui combinerait une interaction magnétique à l'interaction quadripolaire. Toutefois, dans cette hypothèse, les spectres devraient être asymétriques, ce qui ne semble pas être le cas. De plus, la forme des spectres pourrait également être attribuée à la présence de plusieurs sites pour le neptunium. Il existe deux sites cristallographiques pour le thorium dans le  $\beta$ -PDT, mais comme leur environnement est très proche, cette hypothèse apparaît peu plausible.

Les spectres expérimentaux ont été ajustés en supposant que le neptunium ne possède qu'un seul site, purement quadripolaire et présentant une largeur de raie élevée afin de rendre compte de la forme du spectre. Les résultats obtenus conduisent à des valeurs du paramètre d'interaction quadripolaire  $e^2qQ$  égales à 88 mm/s et à 100 mm/s respectivement pour les échantillons de  $\beta$ -Th<sub>2,4</sub>Np<sub>1,6</sub>(PO<sub>4</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de  $\beta$ -Th<sub>3,2</sub>Np<sub>0,8</sub>(PO<sub>4</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ces valeurs approximatives doivent être considérées avec précaution. Les largeurs de raies calculées sont élevées, ce qui reflète un phénomène difficile à identifier, lequel pourrait être une relaxation paramagnétique lente, comme cela a été évoqué précédemment. Pour  $\beta$ -Th<sub>2,4</sub>Np<sub>1,6</sub>(PO<sub>4</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, un ajustement du spectre a été réalisé en considérant deux sites pour le neptunium. Néanmoins, la mauvaise résolution du spectre ne permet pas d'opter pour l'existence d'un ou de deux sites, étant donné que les différentes raies ne sont pas visibles.

En résumé, la seule information fiable obtenue à partir de ces spectres concerne le déplacement isomérique qui apporte des informations sur l'état de charge du neptunium. Pour les échantillons de  $\beta$ -Th<sub>2,4</sub>Np<sub>1,6</sub>(PO<sub>4</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de  $\beta$ -Th<sub>3,2</sub>Np<sub>0,8</sub>(PO<sub>4</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, les déplacements isomériques sont respectivement égaux à -7,1 mm/s et -6,1 mm/s, par rapport à l'absorbant standard NpAl<sub>2</sub>. Ces valeurs sont à comparer avec la valeur obtenue pour NpF<sub>4</sub> égale à -9 mm/s. Les déplacements isomériques des échantillons  $\beta$ -PDTNp sont donc situés dans une gamme de valeurs du déplacement isomérique correspondant à la valence (IV) du neptunium. Il faut ajouter qu'entre un échantillon à fort caractère ionique tel que NpF<sub>4</sub> et un échantillon à caractère covalent, la valeur du déplacement isomérique augmente. Ainsi dans les échantillons de  $\beta$ -PDTNp, les liaisons Np-O présentent un léger caractère ionique.

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus par Tabuteau *et al.* [26] sur des échantillons de brabantite à base de neptunium, c'est-à-dire Ca<sub>0,5</sub>Np<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub>. Les données acquises ont conduit à un déplacement isomérique de -7,3 mm/s, valeur conforme à celles obtenues pour les échantillons de  $\beta$ -PDTNp. Le paramètre d'interaction quadripolaire est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour les échantillons de  $\beta$ -PDTNp ( $e^2qQ = 44$  mm/s). Enfin, comme dans le cas des échantillons de  $\beta$ -PDTNp, la largeur de raie des spectres de Ca<sub>0,5</sub>Np<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> est élevée, traduisant bien l'impossibilité d'observer les différentes raies du spectre Mössbauer.

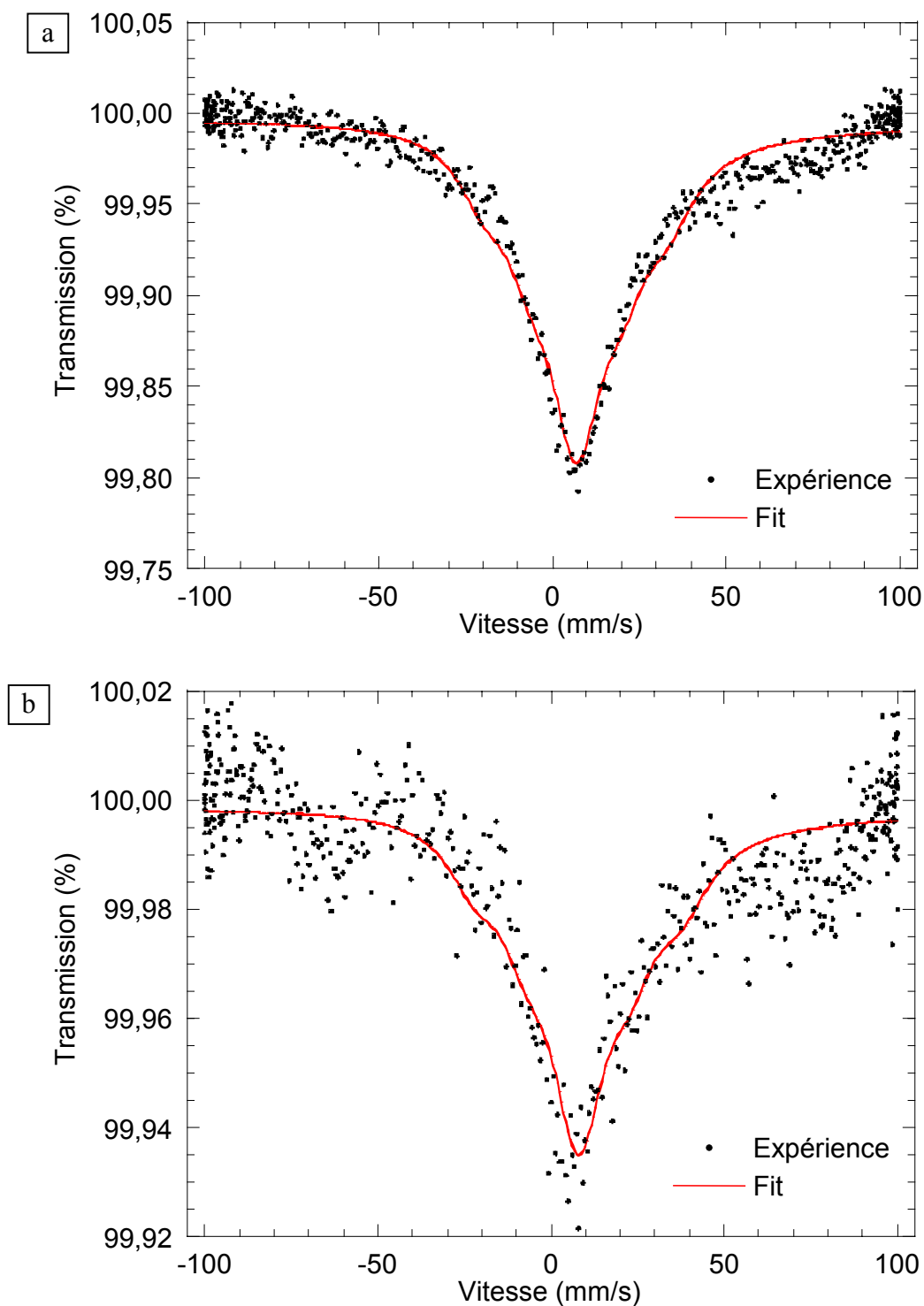


Figure 91. Spectres Mössbauer de  $\beta$ - $\text{Th}_{2,4}\text{Np}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$  (a) et  $\beta$ - $\text{Th}_{3,2}\text{Np}_{0,8}\text{P}_6\text{O}_{23}$  (b), enregistrés à 4,2K. Les vitesses indiquées ont pour référence l'américium métal. Les courbes reportées correspondent aux ajustements réalisés.



### IV.3.2. Caractérisation des solutions solides de $\beta$ -PDTPu par DRX

Les échantillons de  $\beta$ -Th<sub>3,6</sub><sup>239</sup>Pu<sub>0,4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et  $\beta$ -Th<sub>3</sub><sup>239</sup>Pu(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont été caractérisés par DRX. Les diagrammes reportés sur la Figure 92 permettent d'observer les raies caractéristiques de  $\beta$ -PDT sans phases secondaires. Il faut toutefois préciser que l'échantillon de  $\beta$ -Th<sub>3,6</sub>Pu<sub>0,4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aurait été contaminé très probablement par du silicium, généralement utilisé comme étalon interne (Si : structure de type diamant et de paramètre de maille  $a = 5,409$  (4) Å).

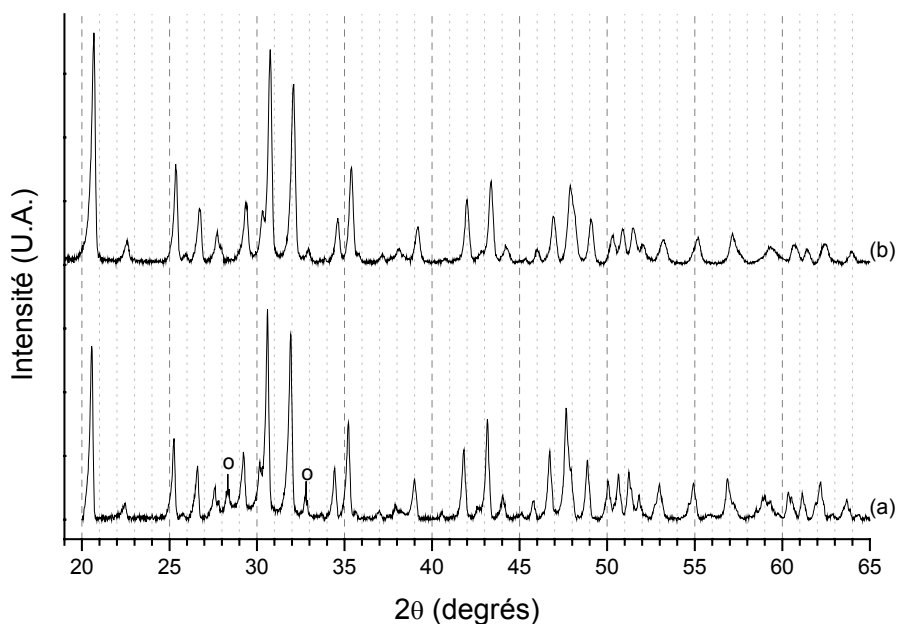


Figure 92. Diagrammes DRX des échantillons de  $\beta$ -PDTPu :  $x = 0,4$  (a) et  $x = 1$  (b). Raies de la phase de structure diamant (o).

Les paramètres de maille affinés par la méthode de Rietveld, à l'aide du programme Fullprof.2k [27] en considérant le groupe de symétrie *Pbcm* (Tableau 55), ont été comparés à ceux affinés en 1996, sur les mêmes échantillons. Aucune différence significative n'est observée entre les différentes valeurs, confirmant, d'une part, la formation de la solution solide de  $\beta$ -PDTPu et, d'autre part, que le solide n'a pas subi d'amorphisation au cours du temps. Néanmoins, pour confirmer avec certitude l'absence d'amorphisation, il aurait été intéressant de comparer les largeurs à mi-hauteur des raies des diagrammes enregistrés avec 8 ans d'intervalles : ceci n'a pas été possible en raison de la différence des appareils ayant permis l'acquisition.

Il est important de signaler que malgré environ 8 années de vieillissement des échantillons, et une dose accumulée voisine de  $10^{17}$  désintégrations  $\alpha$  et  $10^{17}$  désintégrations  $\beta$  par gramme de solide, les échantillons présentent toujours la même cristallinité. Cette

remarque justifie alors pleinement les études à entreprendre avec l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 87$  ans) qui délivrerait sur la même période, une dose accumulée près de 300 fois plus élevée.

**Tableau 55. Paramètres de maille des échantillons de  $\beta$ -PDTPu pour plusieurs compositions après la synthèse et après 8 années de vieillissement.**

	Paramètres	$\text{Th}_{3,6}\text{Pu}_{0,4}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Th}_3\text{Pu}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I)	$\text{Th}_3\text{Pu}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ (II)
1996	$a$ (Å)	10,412 (2)	10,375 (2)	10,373 (2)
	$b$ (Å)	12,824 (2)	12,776 (2)	12,772 (2)
	$c$ (Å)	7,051 (1)	7,027 (1)	7,026 (1)
2004	$a$ (Å)	10,412 (1)	10,380 (1)	10,389 (2)
	$b$ (Å)	12,831 (2)	12,778 (1)	12,793 (2)
	$c$ (Å)	7,051 (1)	7,0337 (7)	7,033 (1)

*Les études réalisées concernant l'incorporation des actinides tétravalents dans le  $\beta$ -PDT ont montré des résultats très satisfaisants. Tout d'abord, un procédé de synthèse par voie sèche similaire à celui développé pour les brabantites, a été développé à partir des réactifs PHPTH,  $UO_2$  et  $\alpha$ - $ThP_2O_7$  pour synthétiser le  $\beta$ -PDTU. Après vibro-broyage des réactifs, lors du traitement thermique, la phase  $\beta$ -PDT est formée à partir de  $850^\circ C$ , l'uranium n'étant incorporé dans le matériau qu'à partir de  $1000^\circ C$ , cette incorporation se révélant être partielle, même si aucune phase secondaire n'est observée en DRX après traitement thermique à  $1200^\circ C$ .*

*L'utilisation de cycles successifs de broyage mécanique (30 Hz, 15 minutes) et de calcination ( $\theta = 1200^\circ C$ ,  $t = 10$  heures) s'est avérée nécessaire pour améliorer la formation de  $\beta$ -PDTU. En effet, l'incorporation de l'uranium paraît incomplète après le premier cycle. En revanche, elle devient quantitative après un deuxième cycle même si le rapport molaire  $U/(Th+U)$  présente encore une forte dispersion autour de la valeur moyenne. Un troisième cycle permet alors de garantir une bonne homogénéité (spécialement en terme de distribution des cations au sein du solide) et d'atteindre la composition attendue. Ainsi, il a été possible de synthétiser des composés homogènes et monophasés de  $\beta$ - $Th_{4-x}U_x(PO_4)_4P_2O_7$  sur la plage de composition  $0 \leq x < 1$ , en réalisant trois cycles de vibro-broyage et de calcination.*

*Ce même protocole de synthèse transposé à l'élaboration d'échantillons de " $\beta$ -PDTCe" a révélé que l'incorporation du cérium dans la phase  $\beta$ -PDT est partielle à  $900^\circ C$ , avec formation d'un système polyphasé (" $\beta$ -PDTCe",  $Th_2(PO_4)(P_3O_{10})$  et monazite  $CePO_4$ ) soulignant la réduction du cérium (IV) en milieu phosphorique. Néanmoins, l'incorporation du cérium tétravalent dans la phase  $\beta$ -PDT a été confirmée à une valeur de  $x$  au moins égale à 0,18.*

*Ces résultats obtenus sur l'incorporation de l'uranium et du cérium dans le  $\beta$ -PDT, ainsi que les synthèses antérieures d'échantillons de  $\beta$ -PDTPu et  $\beta$ -PDTNp (obtenus par voie humide) montrent que la synthèse d'échantillons de  $\beta$ -PDT dopés avec l'isotope 238 du plutonium est tout à fait réalisable. Ces expériences sont d'autant plus nécessaires pour simuler les effets d'auto-irradiation, que les échantillons de  $\beta$ -PDT<sup>239</sup>Pu ont reçu une dose très insuffisante pour amorphiser le matériau : les paramètres de maille sont restés inchangés sur une période de 8 ans*

## Références bibliographiques

- [1] N. Dacheux, dans : "*Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95-04, **1995**.
- [2] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00-09, **2000**.
- [3] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.
- [4] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides.*", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud-11, IPNO T-02-03, **2002**.
- [5] N. Clavier, dans : "*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*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [6] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak, C. Berthier, *New J. Chem.*, 20, 301, **1996**.
- [7] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bul.*, soumis.
- [8] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [9] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°41-1422.
- [10] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°16-0230.
- [11] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [12] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [13] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. Alloys Compds*, 271, 236, **1998**.
- [14] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°83-0559.
- [15] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, 16, 3357, **2004**.
- [16] J. Rousselle, dans : "*Etude de la formation du PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-03, **2004**.
- [17] J. Rousselle, S. Grandjean, N. Dacheux, M. Genet, dans : "*Proceeding des 34<sup>èmes</sup> Journées des Actinides*", Heidelberg, 17-20 Avril **2004**.
- [18] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [19] V. Brandel, N. Clavier, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, accepté, **2004**.
- [20] C. Keller, K.H. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1253, **1965**.
- [21] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, 177, 4743, **2004**.
- [22] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°83-0652.
- [23] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n°51-0486.
- [24] A. Burdese, M.L. Borlera, *Ann. Chim. Roma*, 53, 333, **1963**.

- [25] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.
- [26] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, *J. Mat. Sc. Let.*, 7, 1315, **1988**.
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, “*Fullprof.2k : Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and neutron data*”, Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Saclay, France, **2001**.

## **CHAPITRE V :**

**Etudes concernant la durabilité chimique  
des matériaux céramiques**

## V. Etudes concernant la durabilité chimique des matériaux céramiques

Les études visant au stockage de colis de déchets radioactifs en formation géologique profonde reposent sur le concept multi-barrières. Le colis de déchets (incluant la matrice de conditionnement), la barrière ouvragée et le milieu géologique constituent les différentes barrières destinées à limiter la migration des radionucléides vers la biosphère. Dans un scénario accidentel, des eaux souterraines pourraient venir au contact du colis de déchets par infiltration. Celui-ci doit donc impérativement présenter de bonnes propriétés de résistance à l'altération par des solutions aqueuses.

L'étude de la dissolution d'échantillons frittés des trois matrices (britholite, monazite/brabantite et  $\beta$ -PDTU) a tout d'abord été entreprise d'un point de vue cinétique en utilisant deux types de tests de lixiviation : en conditions "statiques" (correspondant au faible renouvellement du lixiviat) et "dynamiques" (associées à un fort renouvellement du lixiviat). Les matrices étudiées étant peu solubles, les expériences ont été menées en milieu acide et à une température de 90°C de manière à obtenir une altération rapide et "observable" du solide.

La précipitation de phases néoformées à la surface des échantillons altérés ou à partir des ions présents dans le lixiviat correspond au phénomène assurant, à long terme, le contrôle thermodynamique des concentrations des éléments en solution. Celles-ci ont donc ensuite fait l'objet d'études particulières.

### V.1. Généralités concernant la dissolution des matériaux

De manière à permettre une comparaison directe des divers matériaux étudiés de caractéristiques physico-chimiques différentes, les pertes de masse et les vitesses de dissolution déterminées d'après les concentrations d'éléments présents dans le lixiviat sont généralement normalisées par rapport à la surface de contact entre le solide et la solution et à la fraction massique de l'élément considéré au sein du matériau. La perte de masse normalisée,  $N_L(i)$  (exprimée en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) rend compte du passage d'un élément  $i$  en solution [1,2]. Elle est définie par l'équation suivante :

$$N_L(i) = \frac{m_i}{x_i \times S} \quad (21)$$

où  $x_i$  est la fraction massique de l'élément  $i$  au sein du solide ;  
 $S$ , la surface réelle de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ) ;  
 $m_i$ , la masse de l'élément  $i$  mesurée en solution (g) soit :

$$m_i = C_i \times V \times M_i \quad (22)$$

où  $C_i$  est la concentration de l'élément  $i$  en solution (M),  $V$  le volume de solution (L) et  $M_i$  la masse molaire de l'élément  $i$  considéré ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La vitesse de dissolution normalisée d'un matériau, aussi appelée taux de lixiviation normalisé,  $R_L(i)$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ), correspond alors à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps :

$$R_L(i) = \frac{d N_L(i)}{d t} = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d m_i}{d t} \quad (23)$$

Elle peut être, par conséquent, déterminée en étudiant l'évolution de  $N_L(i)$  et correspond alors à la pente de la droite obtenue sur le graphique. En considérant l'ensemble des éléments constitutifs du matériau étudié, la perte de masse totale s'exprime selon :

$$N_L = \frac{m}{S} = \sum_i N_L(i) \times x_i \quad (24)$$

où  $m$  est la masse totale de solide dissous. Il est alors nécessaire de définir plusieurs termes permettant de décrire le comportement du solide lors de la dissolution. Une dissolution sera dite *stœchiométrique* si tous les éléments  $i$  constitutifs du matériau sont relâchés à la même vitesse. A l'inverse, si certains éléments quittent le solide plus rapidement (par exemple le fluor dans certaines apatites), la dissolution sera qualifiée de *sélective*. Par ailleurs, la dissolution sera dite *congruente* lorsque les rapports molaires entre les différents éléments constitutifs du matériau sont identiques en solution et dans le solide initial (dans ce cas, toutes les valeurs de  $N_L(i)$  sont égales). En revanche, elle sera appelée *incongruente* si un (ou plusieurs) élément(s) précipite(nt) au sein de phases néoformées en aval de la réaction initiale de dissolution.

D'après les équations énoncées ci-dessus, l'évolution de la perte de masse normalisée doit présenter une partie linéaire dès les premiers jours de lixiviation. Dans la pratique, une valeur initiale du taux de lixiviation normalisé plus élevée est souvent observée. Ce phénomène est généralement interprété de deux manières selon les conditions expérimentales retenues. En l'absence de phase néoformée, cette augmentation est principalement liée à des problèmes de lavage du solide. La présence de phases minoritaires à la surface de l'échantillon, plus solubles que le matériau lui-même, entraîne alors une altération initiale plus rapide. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la vitesse de dissolution du matériau étudié est faible. Par ailleurs, si une phase néoformée précipite à la surface du solide, celle-ci peut jouer le rôle de barrière de diffusion (donc de couche protectrice) pour le matériau. L'établissement de mécanismes diffusifs peut alors conduire à une diminution du taux de



lixiviation normalisée. D'une manière générale, le processus de dissolution peut donc être schématisé comme indiqué sur la Figure 93.

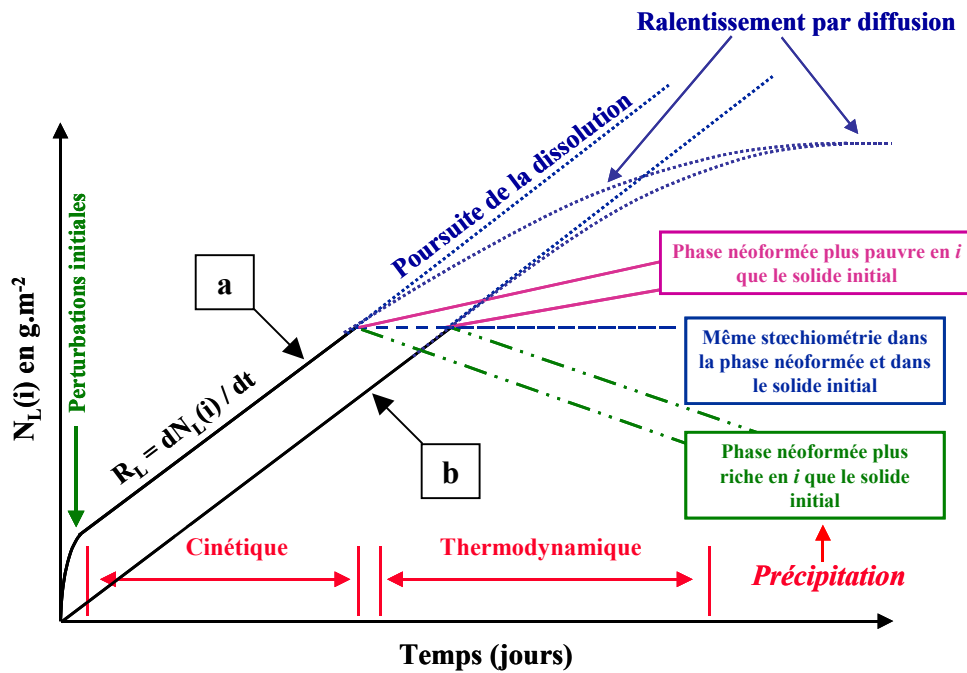


Figure 93. Evolution de la perte de masse normalisée  $N_L(i)$  d'un solide peu soluble non lavé (a) et lavé (b) [2].

## **V.2. Dissolution des échantillons frittés des trois matrices : aspect cinétique**

Comme cela a précédemment été mentionné, la durabilité chimique des échantillons frittés des trois matrices a été évaluée en considérant deux types de tests de lixiviation et en procédant à la normalisation des données expérimentales par rapport à la surface BET. Lors d'expériences réalisées dans des conditions dites "statiques", un faible volume de lixiviat (de 100 à 200  $\mu\text{L}$ ) est prélevé à intervalles réguliers afin de déterminer les concentrations des éléments en solution, puis renouvelé. L'ensemble des concentrations ayant permis la détermination des vitesses de dissolution normalisées des matériaux est reporté en annexe A7. Au cours de ces expériences, en supposant que le système solide-solution est peu perturbé par le prélèvement, il est possible de considérer un caractère "quasi-statique" à la lixiviation. En revanche, lors des tests entrepris dans des conditions dites "dynamiques", le lixiviat est renouvelé de manière continue. Au cours de cette étude, le débit a été fixé à une valeur voisine de 1 mL par heure (ce qui correspond au renouvellement quotidien de la totalité du lixiviat). Lors de ces expériences, l'évolution de la perte de masse normalisée révèle l'atteinte d'un plateau après seulement quelques jours de contact entre le solide et la solution ce qui permet d'accéder rapidement à une valeur du taux de lixiviation normalisé. De telles conditions expérimentales permettent donc d'accéder aux données caractéristiques de la résistance du matériau à l'altération tout en s'affranchissant de phénomènes de saturation ce qui correspond alors aux conditions les plus pénalisantes pour les solides.

### **V.2.1. Expériences de lixiviation en mode "statique"**

Les trois matrices (britholite-(Nd,Th) et britholite-(Nd,U), monazite/brabantite et  $\beta$ -PDTU) ont été altérées dans des conditions "statiques" ( $\text{HNO}_3$   $10^{-1}\text{M}$  et  $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ). Leur dissolution a été suivie en considérant l'évolution des pertes de masse normalisées des ions actinides (Th et U) ou des ions lanthanides (La, Nd) déterminées à partir des concentrations des ions dans le lixiviat (annexe A7.).

#### *V.2.1.1. Lixiviation d'échantillons frittés de britholites-(Nd,Th) et -(Nd,U)*

L'étude de l'altération des britholites  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$  a révélé une altération rapide des échantillons dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-1}\text{M}$  et à  $90^\circ\text{C}$  et un relâchement important des actinides U et Th dans les premiers jours de l'étude. Pour les mêmes échantillons altérés dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$  et à  $90^\circ\text{C}$ , l'évolution des pertes de masses normalisées déterminées à partir de la concentration de néodyme, de thorium ou d'uranium en solution est reportée sur la Figure 94.

Pour ces trois éléments, un comportement similaire est observé : un relâchement important des éléments constitutifs du matériau est observé pendant les 20 premiers jours d'altération puis la perte de masse normalisée diminue fortement traduisant la précipitation de phases néoformées à la surface des échantillons ou à partir des ions présents dans le lixiviat (point développé dans la paragraphe V.3).

Pour ces échantillons, il apparaît donc difficile de déterminer des valeurs fiables des taux de lixiviation normalisés à partir des concentrations de néodyme, de thorium ou d'uranium. En effet, le suivi du relâchement du calcium est certainement davantage représentatif de l'altération du matériau [3]. Malheureusement, sa concentration n'a pas pu être déterminée en utilisant les techniques d'analyses disponibles dans le cadre de notre étude (ICP-MS).

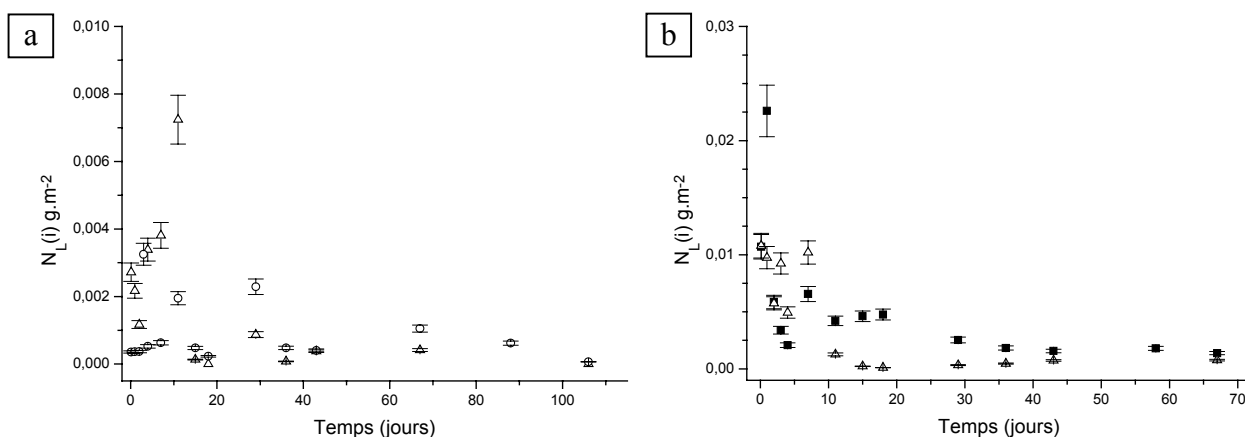


Figure 94. Evolution des pertes de masse normalisées  $N_L(Nd)$  ( $\Delta$ ),  $N_L(Th)$  ( $\circ$ ) et  $N_L(U)$  ( $\blacksquare$ ) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de britholite-(Nd,Th) (a) et de britholite-(Nd,U) (b), dans des conditions dites "statiques" ( $HNO_3$   $10^{-4}M$ ,  $\theta = 90^\circ C$ ).

Les résultats relatifs à l'évolution des pertes de masse normalisées  $N_L(Nd)$  et  $N_L(Th)$  relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites-(Nd,Th) conduisent au cours des 10 premiers jours de lixiviation à des vitesses de dissolution normalisées  $R_L(Nd)$  et  $R_L(Th)$  respectivement égales à  $4.10^{-4}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> et  $1,3.10^{-4}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  et à  $90^\circ C$ . Ces valeurs apparaissent très nettement inférieures à celles reportées lors de tests de lixiviation d'échantillons de britholite-Nd effectués à  $90^\circ C$  dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  ( $R_L(Ca) = 3.10^{-1}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) [4,5]. Comme cela vient d'être mentionné, il est donc probable que les deux éléments étudiés soient déjà précipités dans ces conditions expérimentales, ce qui a été confirmé lors des observations par MEB (paragraphe V.3).

La comparaison de ces résultats avec ceux relevés pour un élément plus mobile (car oxydable) tel que l'uranium ( $R_L(U) = 2.10^{-2}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) semble valider cette hypothèse. Toutefois, il convient d'être prudent sur l'analyse de cette dernière vitesse de dissolution

normalisée puisque la présence de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  à la surface de l'échantillon est possible malgré les étapes initiales de polissage puis de lavage des échantillons. Dans ces conditions, une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée liée à la présence de cette phase ne peut pas être totalement exclue. Néanmoins, la comparaison des vitesses de dissolution normalisées déterminées sur les échantillons synthétiques de britholite-(Nd,U) et celles obtenues sur des échantillons naturels [4] ne paraît pas indiquer que l'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  corresponde à une phase rédhibitoire pour ce qui concerne la durabilité chimique des échantillons de britholite-(Nd,U).

#### *V.2.1.2. Lixiviation des échantillons frittés de monazite/brabantite*

L'étude de l'altération des solutions solides de monazite/brabantite a plus particulièrement porté sur celle des échantillons de brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$  et d'une solution solide de formulation  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ . Les évolutions des pertes de masses normalisées  $N_L(\text{La})$ ,  $N_L(\text{Th})$  et  $N_L(\text{U})$  obtenues lors des tests de lixiviation entrepris dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-1}\text{M}$  et à  $90^\circ\text{C}$  en conditions "statiques" sont respectivement reportées sur les Figures 95a et 95b pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$  et  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ .

Les vitesses de dissolution normalisées associées s'établissent à  $R_L(\text{U}) = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$  et à  $R_L(\text{La}) = (9,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $R_L(\text{U}) = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ . Ainsi, la résistance à l'altération des solutions solides de monazite/brabantite ne semble pas différer significativement de celle des monazites ou des brabantites lors des premiers jours de lixiviation.

En revanche, la nature de la dissolution paraît fortement dépendante des éléments constitutifs du matériau. C'est ainsi que la dissolution de la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$  apparaît nettement incongruente puisque le thorium est quantitativement précipité dès les premiers jours de lixiviation ce qui affecte fortement la valeur de la vitesse de dissolution normalisée associée  $R_L(\text{Th})$  ( $(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Dans ces conditions, le rapport  $R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$  qui s'établit à 760 confirme le caractère incongruent de la dissolution. Comme cela a déjà été mis en évidence dans le cas de la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de  $\beta$ -PDTU [6], la précipitation du thorium intervient très probablement à la surface du solide. Cette phase peut alors agir comme une barrière de diffusion pour l'uranium, conduisant alors à la diminution significative de la vitesse de dissolution normalisée associée  $R_L(\text{U}) = (3,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ .

*A contrario*, ce phénomène n'est pas observé lors de la dissolution d'échantillons de  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$  ne contenant pas de thorium. En effet, les vitesses de dissolution relevées pour le lanthane ( $R_L(\text{La}) = (9,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  initialement puis  $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  au-delà de 15 jours) et pour l'uranium ( $R_L(\text{U}) = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  initialement puis

( $8,4 \pm 1,1$ ). $10^{-5}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> au-delà de 15 jours) confirment le caractère congruent de la dissolution ( $R_L(U)/R_L(La) = 1,6$  au cours des 15 premiers jours et 2,3 au-delà).

Afin de vérifier cette hypothèse, il conviendrait alors de procéder à des tests de lixiviation complémentaires sur des échantillons de solutions solides monazite/brabantite contenant du thorium tels que  $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25-x}U_xPO_4$ . Les résultats récents obtenus pour  $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4$  semblent confirmer une précipitation très rapide du thorium à la surface des échantillons [7].

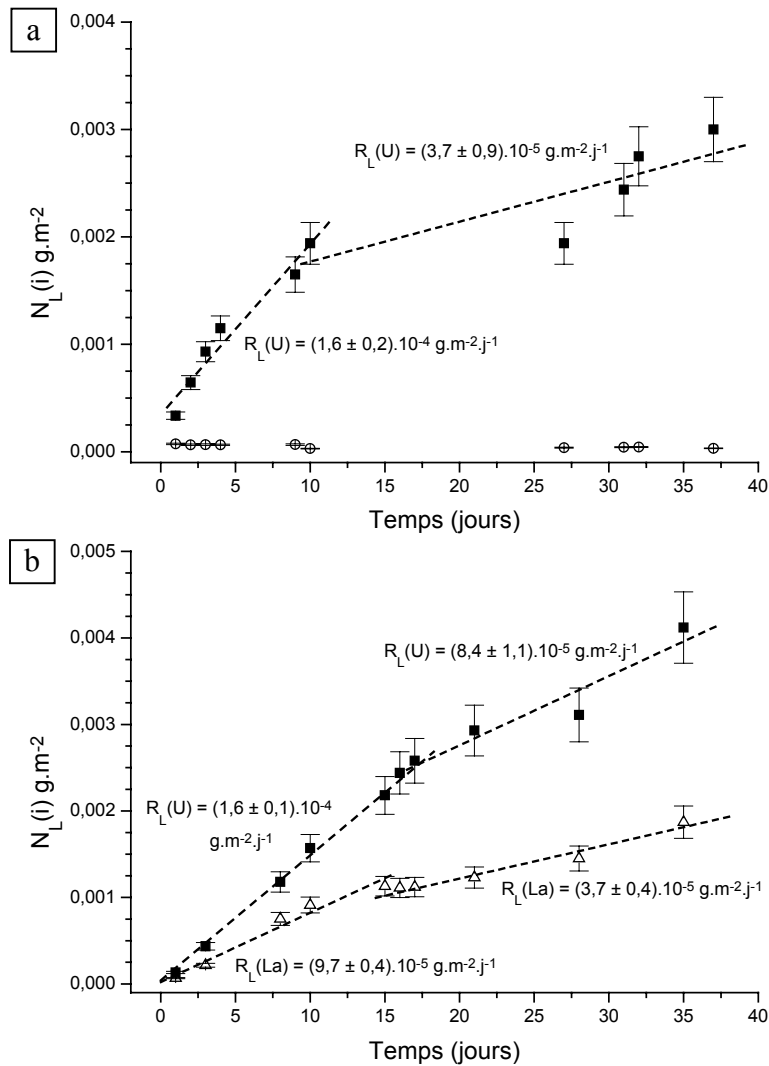


Figure 95. Evolution des pertes de masse normalisées  $N_L(La)$  ( $\Delta$ ),  $N_L(Th)$  ( $\circ$ ) et  $N_L(U)$  ( $\blacksquare$ ) lors de la dissolution d'un échantillon fritté de brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$  (a) et de monazite/brabantite  $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$  (b) dans des conditions dites "statiques" ( $HNO_3$   $10^{-1}M$ ,  $\theta = 90^\circ C$ ).

D'une manière générale, des vitesses de dissolution normalisées relevées pour les échantillons synthétiques de brabantite et de monazite/brabantite demeurent très faibles y compris en milieu très agressif ce qui atteste de la bonne durabilité chimique pressentie pour de tels matériaux. Par ailleurs, ces vitesses de dissolution normalisées paraissent en très bon accord avec celles reportées dans la littérature lors de la dissolution d'échantillons de monazites naturelles dans HCl  $10^{-2}$ M entre 70 et 120°C ( $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \leq R_L(\text{Ce}) \leq 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) [8]. Ainsi, le procédé d'élaboration développé au cours de ce travail ne paraît pas affecter de manière significative les bonnes propriétés de résistance à l'altération des solutions solides monazite/brabantite ce qui constituait une des contraintes initiales de cette étude.

#### *V.2.1.3. Lixiviation des échantillons frittés de solutions solides de $\beta$ -PDTU*

Deux études concernant la dissolution des solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) ont été menées dans HNO<sub>3</sub>  $10^{-1}$ M et  $10^{-4}$ M. Dans les deux milieux, la concentration en uranium augmente progressivement au cours du temps tandis que celle en thorium demeure très faible en raison de la précipitation rapide de cet élément, très probablement sous forme de PHPTH, comme cela a déjà été observé lors de la dissolution d'échantillons de  $\beta$ -PDTU préparés par voie humide. D'après ces études antérieures, cette précipitation intervient à la surface du solide plutôt qu'à partir des ions présents dans le lixiviat [6]. Ce phénomène est donc très probablement lié à l'existence d'une pellicule d'altération gélatineuse à la surface de l'échantillon comme cela a déjà été reporté pour le  $\beta$ -PDT [9,10], laquelle pourrait constituer un milieu propice à la précipitation de phases phosphatées cristallisées. En présence de cette phase, le relâchement des éléments dans le lixiviat intervient alors *via* des phénomènes de diffusion à travers la couche ainsi formée comme cela a été reporté lors de la dissolution des verres mais aussi de certains minéraux [6,11,12].

La vitesse de dissolution réelle du matériau correspond alors à celle déterminée lors des premiers jours de lixiviation. D'une manière générale, les valeurs des vitesses initiales de dissolution normalisées des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, déterminées à partir de la quantité d'uranium présente dans le lixiviat, s'établissent à  $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et  $(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  respectivement dans HNO<sub>3</sub>  $10^{-1}$ M et HNO<sub>3</sub>  $10^{-4}$ M (Figure 96). Ces deux valeurs apparaissent en très bon accord avec celles reportées dans la littérature pour des échantillons préparés par voie humide, à savoir  $R_L(\text{U}) = (8,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ( $\theta = 90^\circ\text{C}$ , HCl  $10^{-1}$ M) et  $R_L(\text{U}) = (2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ( $\theta = 90^\circ\text{C}$ , HCl  $10^{-4}$ M). Ainsi, comme cela a déjà été signalé pour les échantillons frittés de brabantites, le procédé d'élaboration développé au cours de ce travail n'engendre pas la formation de phases secondaires affectant significativement la durabilité chimique des solutions solides de  $\beta$ -PDTU.

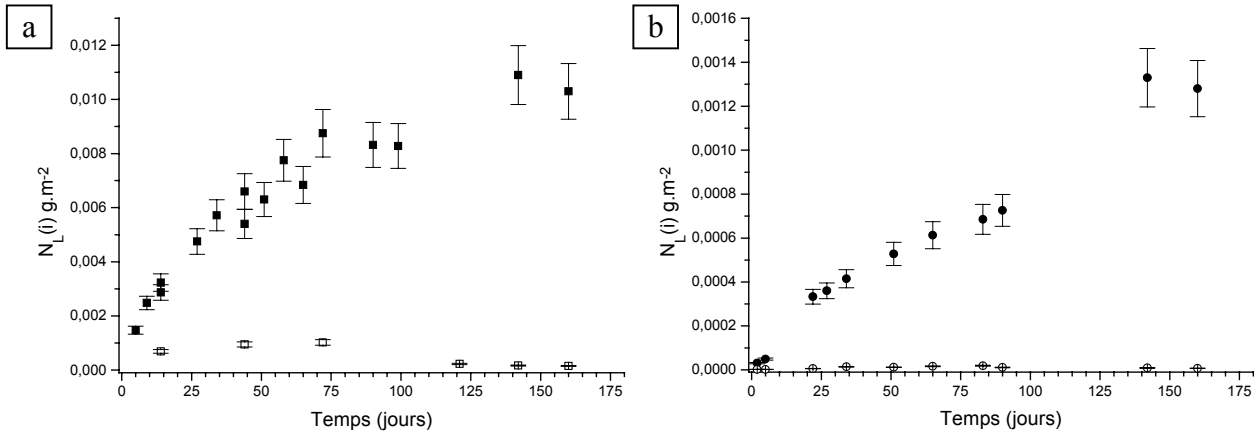


Figure 96. Evolution des pertes de masse normalisées  $N_L(U)$  (■) et  $N_L(Th)$  (○) lors de la dissolution d'échantillons de solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) dans  $HNO_3 10^{-1} M$  (a) ou  $HNO_3 10^{-4} M$  (b) en conditions dites "statiques" ( $\theta = 90^\circ C$ ).

Afin de mettre en évidence un tel phénomène de diffusion de l'uranium au sein de la phase altérée présente à la surface du solide, la perte de masse normalisée a été reportée en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation (Figure 97).

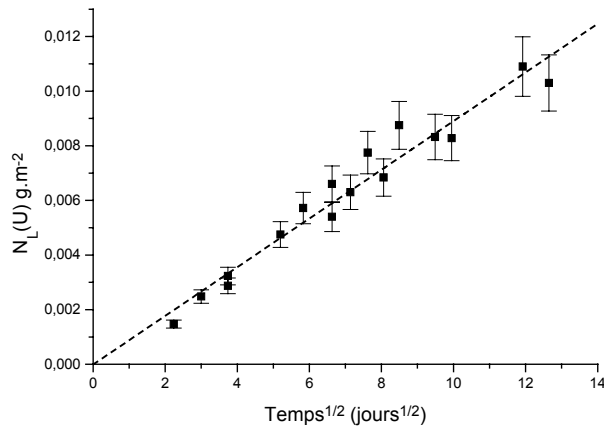


Figure 97. Variation de la perte de masse normalisée  $N_L(U)$  en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation lors de l'altération d'échantillons frittés de solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) ( $HNO_3 10^{-1} M$ ,  $\theta = 90^\circ C$ ).

Cette représentation traduit clairement un comportement linéaire de la perte de masse normalisée  $N_L(U)$  en fonction de la racine carrée de la durée de la lixiviation ce qui est caractéristique de phénomènes diffusifs au sein de courbes d'altération de surface [12].

### V.2.2. Expériences de lixiviation en mode "dynamique"

Afin de minimiser les problèmes de saturation liés à la formation de phases de précipitation pressenties pour les trois matrices étudiées lors des expériences de dissolution en mode "statique", des tests ont été entrepris simultanément en mode "dynamique" (donc en considérant un fort renouvellement du lixiviat) pour les solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$  ;  $\text{HNO}_3$   $10^{-1}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ , Figure 98a) et la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  ( $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ , Figure 99). Dans de telles conditions expérimentales, la vitesse de dissolution normalisée  $R_L(i)$  est obtenue à partir de la perte de masse normalisée  $N_L(i)$  en considérant l'équation suivante :

$$R_L(i) = \frac{N_L(i) \times d}{V} \quad (25)$$

où  $d$  est le débit du lixiviat ( $\text{mL.j}^{-1}$ ) et  $V$  le volume du réacteur ( $\text{mL}$ ).

Dans le cas de la dissolution des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, les valeurs de  $R_L(\text{Th})$  et de  $R_L(\text{U})$  s'établissent respectivement à  $(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  et  $(7,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  ce qui conduit à un rapport  $R_L(\text{Th})/R_L(\text{U}) = 1,8$  et traduit une dissolution de nature congruente. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux reportés récemment par Clavier [6] puisque l'incongruence de la dissolution (c'est à dire la précipitation du thorium) n'a été observée en conditions "dynamiques" que pour des milieux de pH supérieurs à 3 (Figure 98b).

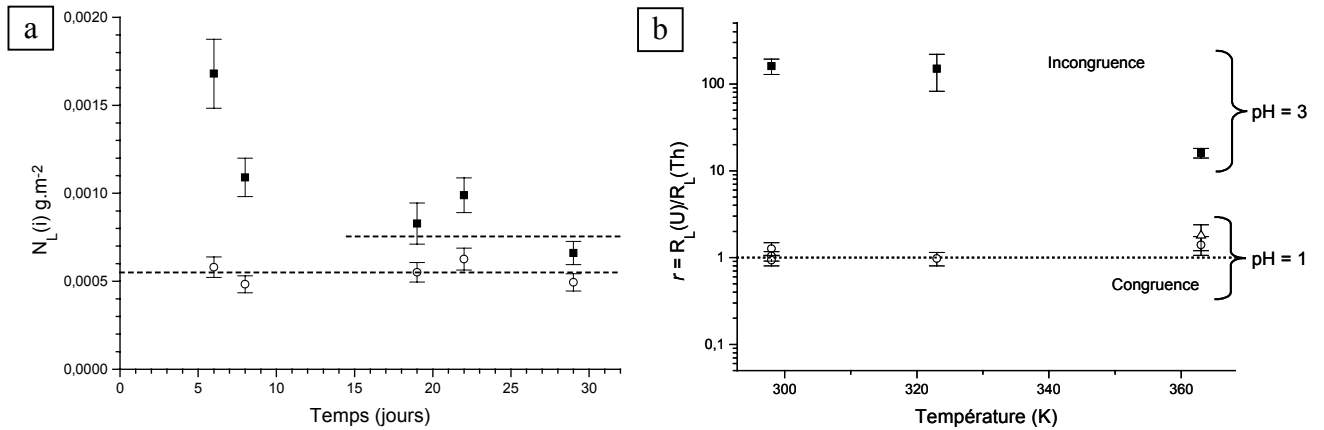


Figure 98. Evolution des pertes de masse normalisées  $N_L(\text{Th})$  ( $\circ$ ) et  $N_L(\text{U})$  ( $\blacksquare$ ), lors de la dissolution de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) en conditions "dynamiques" ( $\text{HNO}_3$   $10^{-1}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ) (a). Variation du rapport  $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$  en fonction de la température de lixiviation à  $\text{pH} = 1$  (symboles ouverts) et à  $\text{pH} = 3$  (symboles fermés) [6] et résultats obtenus lors de cette étude ( $\triangle$ ) (b).



Les premiers résultats de lixiviation d'échantillons de brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$  et à  $90^\circ\text{C}$  (Figure 99) conduisent à une vitesse de dissolution normalisée  $R_L(\text{Th})$  voisine de  $(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . Cette valeur demeure supérieure à celles reportées dans la littérature pour  $\text{GdPO}_4$  en conditions "statiques" ( $R_L(\text{Gd}) = (4,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) ce qui semble confirmer la précipitation de  $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  initialement pressentie en présence d'un faible renouvellement du lixiviat.

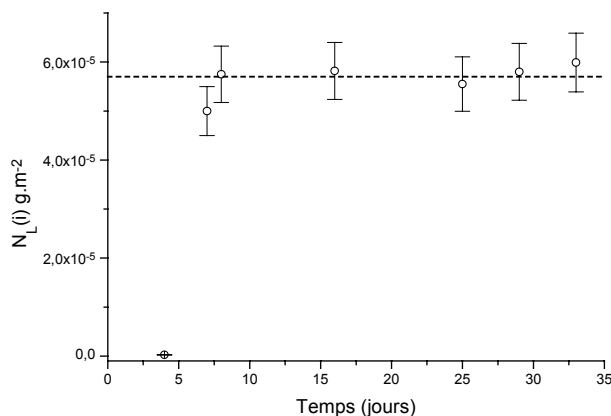


Figure 99. Evolution de la perte de masse normalisée  $N_L(\text{Th})$  ( $\circ$ ) lors de la dissolution de la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  en conditions "dynamiques" ( $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ).

Ainsi, l'ensemble des valeurs de taux de lixiviation normalisés déterminés au cours de ces études (Tableau 56) confirme la très grande résistance des deux matrices brabantites et  $\beta$ -PDTU à l'altération. Par ailleurs, cette résistance ne paraît pas modifiée par le procédé d'élaboration retenu dans le cadre de cette étude (synthèse en phase solide).

Tableau 56. Taux de lixiviation normalisés  $R_L(i)$  (en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) mesurés pour les différentes matrices et pour plusieurs conditions d'altération ( $\text{HNO}_3$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ).

Mode	pH	"Statique"		"Dynamique"	
		1	4	1	4
$\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$	Th	N.D.	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	N.D.	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$	U	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	N.D.	N.D.	N.D.
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$	U	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	N.D.	N.D.	N.D.
Monazite naturelle [8]	Ce	$6,4 \cdot 10^{-5}{}^a$	-	$7,5 \cdot 10^{-5}{}^a / 3,8 \cdot 10^{-4}{}^b$	-
$\text{GdPO}_4$ [13]	Gd	$(3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	-	-
$\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ )	U	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(7,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$\beta$ -PDTU [6]	U	$(8,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}{}^c$

N.D. : Valeurs non déterminées

<sup>a</sup> : pH = 2 et  $\theta = 70^\circ\text{C}$

<sup>b</sup> : pH = 2 et  $\theta = 120^\circ\text{C}$

<sup>c</sup> : pH = 3 et  $\theta = 90^\circ\text{C}$

### **V.3. Caractérisation des phases néoformées lors de la dissolution des échantillons frittés des trois matrices**

Plusieurs des tests de lixiviation précédents ont suggéré la précipitation du thorium, quelle que soit la matrice hôte, mais également celle des ions terres rares. Dans le cas des britholites-(Nd,U), il est également apparu que l'uranium précipitait probablement à la surface des échantillons. Ainsi, afin de mettre en évidence la précipitation de telles phases à la surface des solides, les échantillons altérés ont été observés par MEB.

Dans le cas des solutions solides de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ), même si les pertes de masse normalisées du thorium et de l'uranium laissent présager une précipitation rapide du thorium, la présence de phases néoformées n'a pas été démontrée, contrairement à ce qui a été reporté par Clavier [6]. L'une des principales raisons réside vraisemblablement dans les différences de conditions d'altération (surtout en ce qui concerne la durée de lixiviation).

Dans le cas des brabantites  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ , seul un déchaussement des grains, caractéristique d'une altération préférentielle des joints de grains a été observé. Des études complémentaires sont actuellement en cours [7].

En revanche, l'observation de phases néoformées à la surface des échantillons a été menée avec succès lors de la dissolution de britholites-(Nd,Th) à différents stades de l'altération ( $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ) et a révélé des modifications importantes de la surface du solide par rapport aux échantillons sains (paragraphe II.4.2, Figure 50). Les clichés présentés sur la Figure 100 ont été corrélés aux différents stades de la dissolution du matériau.

Le cliché réalisé sur un solide altéré pendant 20 jours (Figure 100a) révèle un déchaussement des grains sur une profondeur d'environ 30 à 40  $\mu\text{m}$  par rapport à la surface de la pastille, le cœur de celle-ci étant peu modifié. Cette attaque préférentielle peut être directement corrélée à la plus grande fragilité des joints de grains par rapport aux grains eux même. Pour des durées de lixiviation plus longues, la précipitation de phases néoformées apparaît à la surface des pastilles (Figures 100b et 100c). Cette morphologie en forme d'aiguilles (de 5  $\mu\text{m}$  de longueur et de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) rappelle celle d'échantillons de rhabdophanes préparées dans des conditions de sur-saturation [13] et apparaît cohérente avec celle reportée par Lartigue lors de la dissolution d'échantillons de britholites-Nd [3,4].

D'abord discrète, cette phase précipitée semble recouvrir progressivement l'ensemble de la surface du matériau lorsque la durée des tests de lixiviation augmente. Les premiers résultats de MASE (Tableau 57) effectués sur ces aiguilles révèlent la présence simultanée de néodyme, de calcium et de thorium. Par ailleurs, le rapport molaire  $\text{P}/(\text{Ca}+\text{Nd}+\text{Th})$  est

voisin de 1 ce qui laisse suggérer la précipitation d'une phase de  $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  de structure rhabdophane. Les premiers résultats de DRX en mode rasant semblent confirmer une telle hypothèse [7].

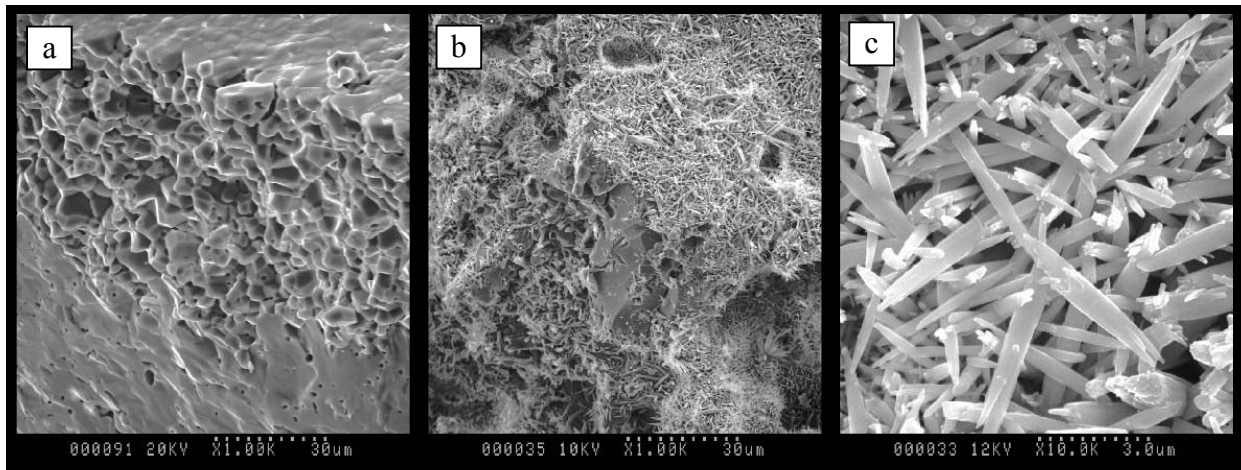


Figure 100. Observations par MEB d'échantillons frittés de britholite-(Nd,Th) altérés ( $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ) illustrant les différents stades de la dissolution du matériau : déchaussement des grains (a), et précipitation de la phase néoformée (b et c).

Tableau 57. Résultats de MASE de la phase précipitée à la surface des échantillons altérés de britholite-(Nd,Th).

% mas.(O)	$21,8 \pm 1,2$
% mas.(P)	$10,3 \pm 0,6$
% mas.(Ca)	$5,8 \pm 0,7$
% mas.(Nd)	$13,7 \pm 3,2$
% mas.(Th)	$29,1 \pm 6,1$
Rapport molaire	
P/(Ca+Nd+Th)	0,93

*L'ensemble des résultats acquis au cours de cette étude préliminaire sur les trois matrices céramiques, préparées par réaction en phase solide, a confirmé les bonnes propriétés de durabilité chimique des différents matériaux étudiés.*

*Tout d'abord, la lixiviation de britholites-(Nd,Th) en milieu acide ( $\text{HNO}_3$   $10^{-4}\text{M}$ ,  $\theta = 90^\circ\text{C}$ ) a révélé, conformément aux résultats reportés dans la littérature, une dissolution puis une précipitation du néodyme, du thorium, ainsi que d'une fraction de calcium dans une phase présentant la morphologie reportée pour les rhabdophanes. Des expériences visant à l'identification d'une telle phase sont actuellement en cours.*

*L'étude de l'altération de la matrice monazite/brabantite contenant du thorium et/ou de l'uranium a révélé deux points importants. D'une part, le taux de lixiviation normalisé calculé à partir de la concentration en uranium dans des conditions "statiques", ou à partir de la concentration en thorium dans des conditions "dynamiques", est conforme aux valeurs reportées dans la littérature pour des échantillons de monazites naturelles. D'autre part, il apparaît que le thorium et les ions terre rare précipitent rapidement, même si la mise en évidence de ce phénomène à la surface des échantillons n'a pas été possible au cours de ce travail.*

*Enfin, pour les échantillons de  $\beta$ -PDTU altérés, les évolutions des pertes de masse normalisées semblent indiquer la précipitation du thorium, ainsi que la diffusion de l'uranium à travers une phase d'altération présente à la surface du solide. Par ailleurs, les taux de lixiviation normalisés, calculés en modes "statique" et "dynamique", sont conformes aux valeurs reportées pour des échantillons de  $\beta$ -PDTU préparés via la précipitation de PHPTUH.*

*Ces résultats ne constituent que des approches préliminaires à une étude plus globale relative à l'étude de la durabilité chimique des matrices phosphatées, surtout en ce qui concerne la brabantite et dans une moindre mesure la britholite, il apparaît important de déterminer les mécanismes d'altération intervenant à la surface de ces matrices.*

## Références bibliographiques

- [1] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00-09, **2000**.
- [2] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides*", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud-11, IPNO T-02-03, **2002**.
- [3] F. Audubert, J-E. Lartigue, dans : "*Britholites pour le conditionnement d'actinides mineurs : étude du frittage et du comportement à l'altération par l'eau*", Document interne CEA, N.T. SEP 03/218, **2003**.
- [4] C. Chaïrat, Thèse de l'Université Paul-Sabatier Toulouse (en cours), **2004**.
- [5] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7, 1141, **2004**.
- [6] N. Clavier, dans : "*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*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [7] E. du Fou de Kerdaniel, *communication privée*, Thèse de l'Université Paris-Sud-11 (en cours) **2004**.
- [8] E.H. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**.
- [9] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, **2000**.
- [10] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [11] G. Heisbourg, dans : "*Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de  $ThO_2$  et des solutions solides  $Th_{1-x}M_xO_2$  ( $M=U, Pu$ )*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-03-09, **2003**.
- [12] A.C. Lasaga, dans : "*Kinetic theory in the earth science*", Eds Princeton University Press, **1998**.
- [13] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**



## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a concerné l'incorporation de trois éléments tétravalents (Th, U et Ce), dans trois matériaux phosphatés (britholite, solution solide monazite/brabantite et  $\beta$ -PDT), actuellement considérés comme matrices potentielles pour assurer le conditionnement spécifique des actinides mineurs (Am, Cm, Np), en vue de leur stockage éventuel en formation géologique profonde. Afin de simuler l'incorporation de  $\text{PuO}_2$  (réactif utilisé pour entreprendre les études d'auto-irradiation avec  $^{238}\text{Pu}$ ), les protocoles développés ont tous été basés sur des réactions en phase solide, en introduisant les actinides (ou le cérium) sous la forme d'oxydes pulvérulents.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'incorporation des actinides tétravalents au sein de la structure de la britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  et en premier lieu à celle du thorium. L'incorporation du thorium au sein de la structure britholite est effective quel que soit le réactif thorifère employé (oxyde, phosphate). Néanmoins, comme cela a déjà été mentionné, la forme oxyde a été privilégiée dans le cadre de ce travail. Les études visant à l'amélioration des conditions de synthèse, spécialement dans le but d'un gain en homogénéité, ont montré la nécessité d'améliorer l'étape de broyage utilisée antérieurement : broyage manuel dans l'acétone. Dans ce cadre, l'utilisation d'étape de vibro-broyage puis de calcination du mélange de réactifs initial permet de diminuer sensiblement la température d'incorporation du néodyme et du thorium au sein de la structure, très probablement en raison de l'augmentation significative de la surface spécifique (donc de la réactivité) du mélange initial. Dans ces conditions, l'incorporation du thorium au sein de ce matériau intervient dès  $1100^\circ\text{C}$ . Toutefois, l'obtention d'un solide homogène et monophasé requiert une calcination à une température voisine de  $1400^\circ\text{C}$  (pendant 6 heures).

L'utilisation d'une substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\Leftrightarrow$  ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) améliore nettement les conditions d'incorporation du thorium au sein du matériau. Ce type de substitution permet à la fois de réaliser la compensation de charge adéquate mais assure aussi une déformation de la structure nécessaire à l'incorporation effective du thorium jusqu'à hauteur de 20 % en masse d'actinide. Par ailleurs, l'utilisation d'une telle substitution couplée a permis de confirmer l'existence d'une solution solide entre  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Th}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ .

Dans ces conditions optimales de préparation, fixées à une étape de vibro-broyage du mélange initial de réactifs ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{ThO}_2$ ) (15 minutes, 30 Hz) suivie d'une étape de calcination (6 heures,  $\theta = 1400^\circ\text{C}$ ), les échantillons de britholites-(Nd,Th) sont apparus homogènes, monophasés et de composition attendue.



Les conditions d'élaboration de pastilles denses de britholite-(Nd,Th) ont également été définies. Ainsi, des pastilles densifiées à 94-97 % sont obtenues après plusieurs étapes initiales de vibro-broyage de la poudre de britholite-(Nd,Th) afin d'augmenter sa surface spécifique jusqu'à  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , puis de pastillage à température ambiante à 100-200 MPa et enfin de calcination à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

L'incorporation de l'uranium (IV) au sein de la britholite s'est avérée nettement plus délicate en raison, notamment, de la formation d'uranates de calcium  $\text{CaUO}_4$  puis  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , en tant qu'intermédiaires réactionnels. La phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , formée par réduction partielle de l'uranium à partir de  $\text{CaUO}_4$  présente une structure cubique (similaire à celle de  $\text{UO}_2$ ) et demeure présente au sein des échantillons préparés, y compris après traitement thermique au-delà de  $1200^\circ\text{C}$ . Toutefois, la réduction de l'uranium lors de la transformation de  $\text{CaUO}_4$  (vers  $1200^\circ\text{C}$ ) en  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  s'accompagne simultanément de l'incorporation partielle et progressive de l'uranium (IV) au sein de la structure de la britholite. Une température de calcination de  $1400^\circ\text{C}$  apparaît alors nécessaire pour améliorer l'incorporation de l'uranium (IV). Le pourcentage massique d'incorporation de l'uranium au sein de la britholite dépend essentiellement des conditions retenues pour effectuer les synthèses. Celui-ci est nettement amélioré par l'utilisation d'une étape préliminaire de vibro-broyage des réactifs (jusqu'à 7-8 % en masse d'uranium incorporé contre seulement 3,5 % en utilisant un broyage manuel du mélange réactionnel initial), une étape initiale de pastillage du mélange ou encore une prolongation de la durée de traitement thermique à haute température. En revanche, l'utilisation d'atmosphère inerte (Ar) ne paraît pas en mesure d'éviter l'oxydation initiale de l'uranium (c'est à dire la formation de  $\text{CaUO}_4$ ). D'après l'ensemble de ces résultats, ces problèmes d'incorporation de l'uranium proviennent très probablement de réactions d'oxydo-réduction plutôt que de problèmes d'ordre stérique comme aurait pu le suggérer la différence de rayon ionique entre l'uranium ( $r_{\text{U}^{4+}}^{\text{VII}} = 0,95 \text{ \AA}$ ) et le thorium ( $r_{\text{Th}^{4+}}^{\text{VII}} = 1,00 \text{ \AA}$ ).

L'élaboration d'échantillons pastillés de britholite-U, même si elle ne permet pas d'éliminer complètement la formation d'uranate de calcium, en réduit sensiblement la présence au sein du matériau. Celle-ci est alors principalement localisée à la surface des échantillons ce qui traduit soit l'importance de l'atmosphère régnant au dessus des échantillons lors du traitement thermique, soit l'augmentation des phénomènes de diffusion de l'uranium au sein de la phase britholite en raison d'un contact plus efficace entre les grains.

La dernière méthode ayant conduit à une réduction significative de la quantité de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a consisté à incorporer simultanément le thorium et l'uranium (IV) au sein du matériau en utilisant une solution solide de dioxyde de thorium et d'uranium (IV),  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  comme réactif urano-thorifère initial.

Le protocole de synthèse initialement développé dans le cadre de l'incorporation du thorium ou de l'uranium, a été appliqué avec succès à l'incorporation du cérium, en tant que troisième simulant du plutonium (aussi bien pour des raisons stériques que pour ses propriétés d'oxydo-réduction). Les études menées dans le cadre de ce travail ont montré le rôle prépondérant de l'atmosphère gazeuse sur le degré d'oxydation du cérium au sein du matériau. En effet, les synthèses entreprises sous atmosphère inerte ont généralement conduit à une réduction partielle du cérium (IV) en cérium (III) et à son incorporation simultanée sous les deux degrés d'oxydation : (III) et (IV). En revanche, lorsque la calcination est entreprise sous air, le cérium (IV) est incorporé quantitativement dans la structure de la britholite.

La deuxième partie de ce travail a porté sur l'incorporation d'actinides tétravalents au sein de la brabantite  $\text{Ca}_{0,5}\text{An}_{0,5}\text{PO}_4$  et de solutions solides de monazite/brabantite  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$ . Le protocole de synthèse, optimisé au cours de ce travail a conduit à l'obtention d'échantillons homogènes et monophasés par réaction en phase solide entre  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{CaO}$ ),  $\text{AnO}_2$  et  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Après vibro-broyage des réactifs (30 Hz, 10-15 minutes), étape nécessaire à l'amélioration de l'homogénéité du mélange et à l'augmentation de sa réactivité, celui-ci est calciné pendant 10 heures à  $1200^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte. Il ressort de cette étude que trois cycles successifs de vibro-broyage/calcination sont nécessaires pour assurer une bonne homogénéité des échantillons au niveau microscopique. Toutes les expériences visant à la caractérisation des échantillons (DRX, Raman, MASE) ont confirmé l'obtention d'échantillons homogènes et monophasés de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , mais aussi de solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ). Les études menées sur l'incorporation des deux actinides en fonction de la température de calcination ont révélé l'incorporation du thorium dans la structure brabantite à partir de  $750^\circ\text{C}$  alors que la cristallinité de la phase  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  s'améliore nettement à partir de  $1000^\circ\text{C}$ . En revanche, pour l'uranium, les températures correspondant aux mêmes phénomènes sont légèrement supérieures (respectivement de  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ ).

Dans les solutions solides  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ , la substitution du thorium par l'uranium (IV) au sein de la structure se traduit par une faible diminution des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ , et corrélativement par une légère augmentation de l'angle  $\beta$ , ce qui paraît en bon accord avec les rayons ioniques reportés pour ces deux actinides.

La transposition de ce procédé de préparation aux monazites  $\text{LnPO}_4$  puis aux solutions solides monazite/brabantite  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  a été réalisée avec succès. Tous les matériaux étudiés se sont révélés homogènes, monophasés et présentant les compositions attendues après traitement thermique à  $1200^\circ\text{C}$ . La diminution linéaire des paramètres de maille (à l'exception de l'angle  $\beta$ ) et du volume de maille correspondant, en fonction du rayon

ionique des cations présents au sein du solide, pour l'ensemble des solides préparés a confirmé sans équivoque la préparation de solutions solides entre les monazites et les brabantites, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats reportés dans la littérature.

Sur la base de ces résultats, des études de frittage ont été entreprises. Elles ont conduit à privilégier des expériences de frittage réactif pour l'ensemble des échantillons. Après une calcination préliminaire à 800-900°C du mélange de réactifs vibro-broyés, les solides obtenus ont été à nouveau vibro-broyés, puis pastillés à température ambiante (pastillage uniaxial, 100-200MPa) puis calcinés pendant 6 heures à 1200°C (pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ ) et à 1300°C (pour  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  et  $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ ). Pour ces deux derniers matériaux, les densités géométriques de l'ensemble des échantillons frittés se sont avérées comprises entre 90 et 95 % de la valeur calculée d'après les données cristallographiques ; ces densités étant associées à des valeurs de porosités ouverte et fermée, respectivement voisines de 1-5% et 4-5%. Dans le cas de  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ , les résultats préliminaires montrent une densification incomplète et nécessitent d'entreprendre des expériences complémentaires.

Compte tenu de la nature même du  $\beta$ -PDT (matrice contenant du thorium en tant qu'élément formateur de la structure), seule l'incorporation d'uranium ou de cérium tétravalent au sein du matériau a été étudiée. Le protocole de synthèse, similaire à celui développé dans le cadre de la préparation des britholites et des solutions solides de monazite/brabantite, a été employé dans le cas du  $\beta$ -PDT, en utilisant un mélange initial constitué de PHPTH ( $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ), de  $\text{UO}_2$  et de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ . Dans de telles conditions, l'uranium n'est incorporé dans le matériau qu'à partir de 1000°C alors que la phase  $\beta$ -PDT est formée à partir de 850°C. Par ailleurs, les échantillons paraissent homogènes, monophasés et de composition désirée pour des températures de calcination supérieures à 1100°C.

Comme pour les deux matrices précédentes, l'utilisation de cycles successifs de broyage mécanique (30 Hz, 15 minutes) et de calcination ( $\theta = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  heures) s'est révélée capitale. Ainsi, l'incorporation de l'uranium paraît incomplète après le premier cycle. En revanche, elle devient quantitative après un deuxième cycle même si le rapport molaire  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  présente encore une forte dispersion autour de la valeur moyenne. Un troisième cycle permet alors de garantir une bonne homogénéité (spécialement en terme de distribution des cations au sein du solide) et d'atteindre la composition attendue. Plusieurs solutions solides  $\beta\text{-Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  de compositions variées ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été préparées de cette manière à l'état pulvérulent mais aussi sous forme d'échantillons frittés, en tant que phases pures.

Les différentes expériences menées lors de l'étude du frittage des solutions solides de  $\beta$ -PDTU, élaborées par réaction en phase solide, ont montré la difficulté relative de densification des échantillons par rapport à d'autres voies de synthèse existantes, notamment celles basées sur l'utilisation de précurseurs cristallisés tels que les solutions solides de PHPTUH. En effet, malgré des étapes de broyage préliminaire de solutions solides de  $\beta$ -PDTU (ayant pour objectif d'augmenter la réactivité des poudres), la densification des échantillons de  $\beta$ -PDTU demeure moins bonne que celle couramment constatée pour ce matériau, y compris après 10 heures de calcination à 1250°C (densité géométrique relative de 80 %).

Dans le but d'améliorer la densité des pastilles, des expériences basées sur le frittage réactif de ce matériau ont été entreprises. La première série d'expériences a consisté à utiliser un mélange initial de PHPTH, de  $UO_2$  et de  $\alpha-ThP_2O_7$ . Après vibro-broyage, pastillage puis traitement thermique, les valeurs des densités géométriques ont atteint environ 90% de la valeur calculée ; les porosités ouverte et fermée demeurant malgré tout assez importantes. Une troisième série d'expériences, utilisant un mélange initial de PHPTH et de  $\beta$ -PDTU a conduit à des résultats nettement meilleurs en terme de réduction de la porosité globale.

Ce même protocole de synthèse transposé à l'élaboration d'échantillons de " $\beta$ -PDTCe" a révélé que l'incorporation du cérium dans la phase  $\beta$ -PDT est partielle à 900°C, avec formation d'un système polyphasé " $\beta$ -PDTCe",  $Th_2(PO_4)(P_3O_{10})$  et monazite  $CePO_4$ ) soulignant la réduction du cérium (IV) en milieu phosphorique. Néanmoins, l'incorporation partielle du cérium (IV) dans la phase  $\beta$ -PDT a aussi été confirmée.

Des études complémentaires entreprises sur les échantillons de " $\beta$ -PDTCe" et  $\beta$ -PDTPu, synthétisés il y a respectivement 6 et 8 ans, *via* un procédé dit par "évaporation directe", ont, d'une part, confirmé l'incorporation du neptunium au degré d'oxydation (IV) au sein du solide (spectroscopie Mössbauer) et d'autre part, l'absence d'amorphisation des échantillons de  $\beta$ -PDT<sup>239</sup>Pu, y compris 8 ans après leur fabrication.

La comparaison des propriétés de résistance à l'altération de ces matériaux a montré que les procédés de synthèse employés n'avaient pas diminué les propriétés de rétention des actinides des différentes matrices. En effet, pour la brabantite, les valeurs des taux de lixiviation normalisés sont comparables à ceux reportés pour les monazites naturelles. Dans le cas de  $\beta$ -PDTU, les vitesses de dissolution normalisées sont également comparables à celles reportées dans la littérature. Pour les britholites-(Nd,Th), il apparaît que le thorium et le néodyme et également le calcium précipitent à la surface des échantillons dans une phase qui

pourrait être de la rhabdophane. Des études complémentaires seront nécessaires pour caractériser parfaitement cette phase.

En conclusion, pour les trois matériaux, il a été possible d'incorporer les actinides tétravalents Th et U à des teneurs au moins égales à 10 % en masse. Les protocoles de synthèse par voie sèche ont été optimisés et validés pour ces deux éléments, mais également pour le cérium dans le cas de la britholite. L'incorporation de l'isotope 238 du plutonium est donc l'étape suivante afin de pouvoir étudier la résistance à l'auto-irradiation de ces différentes matrices. En effet, il est envisagé de procéder à l'incorporation de <sup>238</sup>Pu dans la britholite et dans le β-PDT en collaboration avec l'ITU Karlsruhe. Ces expériences devraient être couplées à des études de lixiviation, afin d'évaluer l'influence de l'auto-irradiation sur la vitesse de relâchement du plutonium lors de l'altération de ces matrices par des solutions aqueuses.

# **ANNEXES**

## A1. Techniques expérimentales

### A1.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons

Les produits chimiques solides ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  ...) ou en solutions ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) utilisés lors des synthèses, des analyses et des tests de dissolution sont de qualité "pro-analysis" et ont été obtenus auprès de VWR, Sigma-Aldrich ou Merck. Les solutions de chlorure de thorium ont été préparées par dilution d'une solution mère obtenue à l'usine d'extraction des ions terres rares des minerais monazitiques Rhodia de La Rochelle. Les solutions de nitrate de thorium ont été obtenues par dissolution du sel  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide nitrique 1M. Les solutions d'uranium (IV) résultent de l'attaque chimique par  $\text{HCl}$  5M de copeaux provenant de l'usinage de barreaux d'uranium métallique. Les solutions d'actinides ont été dosées par colorimétrie suivant un dosage indirect.

Certains réactifs thorifères ou uranifères utilisés pour les synthèses ont été préparés à partir des solutions de thorium et d'uranium préparées précédemment.

Synthèse de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ : La solution de nitrate de thorium est mélangée avec une solution d'acide phosphorique (5M) en respectant un rapport  $\text{Th}/\text{PO}_4$  égal à 1/2. Après évaporation à sec du gel obtenu, la poudre est broyée manuellement puis calcinée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. La phase obtenue est contrôlée par DRX.

Synthèse de PHPTH ou PHPUH: La solution de nitrate de thorium ou de chlorure de thorium est mélangée avec une solution d'acide phosphorique (5M) en respectant un rapport  $\text{An}/\text{PO}_4$  égal à 2/3. Le mélange est placé dans un pot en téflon fermé hermétiquement sur un bain de sable à  $130^\circ\text{C}$  pendant 7 jours. La poudre obtenue est lavée à l'eau et à l'éthanol puis séchée : la phase PHPTH ou PHPUH obtenue est pure et bien cristallisée.

Synthèse de  $\beta\text{-PDT}$ : la poudre de PHPTH précédemment préparée est calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 12 heures sous air.

Synthèse des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ : Les solutions de chlorures de thorium et de chlorure d'uranium sont mélangées en respectant la stœchiométrie prévue. Puis ce mélange des deux actinides est ajouté goutte à goutte dans une solution d'acide oxalique en excès. Après précipitation de l'oxalate de thorium et d'uranium  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la poudre est lavée à l'eau puis à l'éthanol, puis calcinée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 10 heures sous atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{-}10\%$  (pour les composés contenant de l'uranium) ou sous argon (pour  $\text{ThO}_2$ ) [1].

*Synthèse de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$* : la poudre de  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est calcinée pendant 3 heures à  $1000^\circ\text{C}$  sous flux d'argon. La formation de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  est contrôlée par DRX.

Le broyage mécanique des poudres a été réalisé à l'aide d'un vibro-broyeur Retsch MM200 utilisant des jarres et des billes en zircone.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans des nacelles d'alumine, ou de platine dans le cas des britholites, sous air ou sous atmosphère inerte (argon) pour les échantillons contenant de l'uranium tétravalent. Pour des températures comprises entre  $1150$  et  $1400^\circ\text{C}$ , un four tubulaire PYROX HM 40 (sous argon) et un four à moufle PYROX MDB 15 (sous air) ont été utilisés. Pour des températures inférieures, des fours tubulaires Carbolite et PYROX MN 35/150 ont été employés sous atmosphère contrôlée. Les rampes de montée et de descente en température programmées pour ces traitements thermiques ont généralement varié entre  $5$  et  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## **A1.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons**

Les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres de type Röntgen, BRUKER AXS – D8 Advance et X'Pert-PRO – PW 3040/60, les deux systèmes utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les spectres ont généralement été enregistrés pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $10$  et  $60^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$  et des vitesses d'acquisition variant de  $0,15$  à  $2,4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . Les diagrammes enregistrés en température ont été réalisés grâce à une chambre Anton Parr HTK 1200. Pour tous les échantillons, les positions des raies de diffraction ont été déterminées à l'aide du logiciel EVA Application 8 fourni par la société SOCABIM [2]. L'affinement des paramètres de maille a été obtenu en utilisant le logiciel U-FIT [3]. Pour tous les diagrammes de diffraction des rayons X, les bases de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) ont été consultées en vue de l'identification des phases.

Afin vérifier la justesse des affinements de paramètres réalisés, deux critères de qualité ont été utilisés :  $D$  et  $F_N$ . Le facteur  $F_N$  permet de mieux rendre compte de la qualité des affinements et en particulier de la qualité des données expérimentales. Ils sont définis selon les relations :

$$D = \frac{\langle \Delta(2\theta) \rangle}{N}$$



$$F_N = \frac{N}{\langle \Delta(2\theta) \rangle \times N_{\text{poss}}}$$

où :  $\langle \Delta(2\theta) \rangle$  est l'écart moyen entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{cal}}$ .

$N_{\text{poss}}$  est le nombre de raies calculées et théoriquement possibles jusqu'à la  $N^{\text{ième}}$  raie observée

$F_N$  s'écrit sous la forme  $F_N = \text{valeur}(\langle \Delta(2\theta) \rangle, N_{\text{poss}})$ . En général, le nombre de raies considérées est égal à 20 ou 30, et l'affinement est jugé correct si  $F_{20}$  ou  $F_{30}$  sont supérieurs à 20 [4].  $D$  doit être, quant à lui, le plus faible possible.

La pureté chimique et la composition des solides synthétisés ont été vérifiées au moyen de Micro-Analyses par Sonde Electronique (MASE). Les appareils CAMECA SX 50 et CAMECA SX 100 ont été employés en utilisant une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant de 10 nA. Le diamètre du faisceau résultant était d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Afin de rendre ces résultats quantitatifs, des échantillons de référence ont été considérés : le topaze  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$  (raie  $K_\alpha$  de fluor), l'orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (raie  $K_\alpha$  du silicium), le phosphate de lanthane  $\text{LaPO}_4$  (raie  $K_\alpha$  du phosphore et raie  $L_\alpha$  du lanthane), la wollastonite  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (raie  $K_\alpha$  du calcium), le phosphate de cérium  $\text{CePO}_4$  (raie  $L_\alpha$  du cérium), le phosphate de néodyme  $\text{NdPO}_4$  (raie  $L_\alpha$  du néodyme), le phosphate de gadolinium  $\text{GdPO}_4$  (raie  $L_\alpha$  du gadolinium), l'oxyde de thorium  $\text{ThO}_2$  (raie  $M_\alpha$  du thorium) et l'oxyde d'uranium (IV)  $\text{UO}_{2,12}$  (raie  $M_\beta$  de l'uranium). Des micrographies en mode X-EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) ont aussi été entreprises.

La surface spécifique des échantillons a été déterminée à l'aide d'un appareil COULTER SA 3100 selon la méthode BET impliquant un processus d'adsorption d'azote. Les échantillons ont tous été soumis à un dégazage à 100-120°C avant d'effectuer les mesures de manière à éliminer les traces d'eau adsorbée à la surface du solide.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre HITACHI I-2001 sur un domaine s'étendant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les solides ont été dispersés dans des pastilles de bromure de potassium anhydre (KBr) en considérant des teneurs massiques de 1 à 2 %. Les spectres Raman ont été enregistrés de 25 à 300°C à l'aide d'un microspectromètre LABRAM (Dilor – Jobin Yvon) utilisant un laser à argon (514,5 nm) et équipé d'un filtre Notch. Le laser, dont la puissance varie de 1 à 10 mW, a été positionné sur l'échantillon grâce à un microscope Olympus.

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM TG 92-16 sous atmosphère inerte (argon) en considérant une vitesse de chauffe de 2 à 5°C.min<sup>-1</sup>. La contraction de volume des échantillons lors des phases de frittage a été déterminée à l'aide d'un dilatomètre SETARAM TG 92-18. Les traitements thermiques ont été effectués sous atmosphère inerte (argon) avec une vitesse de 5 à 10°C.min<sup>-1</sup> à l'échauffement et de 20°C.min<sup>-1</sup> au refroidissement. Lors des expériences, deux palpeurs en alumine permettent de mesurer la contraction de volume de la pastille. Lors des mesures de dilatation d'échantillons de britholites, les plaquettes d'alumine ont été protégées par des disques en platine.

L'observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil HITACHI S2500. La tension d'accélération généralement utilisée lors des observations était de 15 kV. Par ailleurs, des analyses ponctuelles par X-EDS (X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) ont permis d'identifier les phases observées.

#### Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Parmi les méthodes d'analyse de surface, la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est l'une de celles qui fournit le plus d'information sur la surface de l'échantillon étudié. Elle permet l'analyse semi-quantitative des couches superficielles, l'accès à des informations sur la nature de la liaison dans laquelle l'élément est engagé, la caractérisation de la structure électronique.

Le principe de cette méthode est simple. L'échantillon à analyser est irradié en profondeur par un faisceau de photons X dont l'énergie est de l'ordre du keV. Cette énergie est dissipée par interactions inélastiques dans la matière ce qui provoque l'éjection d'un certain nombre d'électrons, appelés photoélectrons avec une énergie cinétique :  $E_{cin} = h\nu - E_l$ . Après photoémission, l'atome à l'état ionisé se désexcite soit par émission d'un photon X, soit par éjection d'un électron Auger dont l'énergie est indépendante de l'énergie du rayonnement incident.

Ce sont les photoélectrons d'énergie cinétique  $E_{cin}$  qui sont étudiés : ils sont caractérisés sur le spectre par un pic de photoémission dont l'intensité est proportionnelle à leur nombre. Le spectre est constitué, en plus de ces pics principaux, d'un bruit de fond continu en énergie et de structures secondaires (pics Auger ou pics satellites).

La résolution en profondeur de la spectroscopie XPS est bonne. Cependant, étant donné que le libre parcours moyen des électrons est faible, la profondeur d'analyse ne dépasse pas quelques dizaines de nm. De plus, du fait de l'utilisation d'un faisceau de photons X en tant que source excitatrice, plus difficile à focaliser qu'un faisceau d'électrons, la résolution

spatiale de cette technique n'est que de quelques mm. Enfin, sa sensibilité est relativement faible (de l'ordre de 0,5% atomique).

### Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer est basé sur un phénomène d'absorption résonnante de photons  $\gamma$  par un noyau sans excitation de phonons. Elle permet de déterminer les valeurs des interactions hyperfines et donc de déterminer le champ magnétique local et l'état de charge de l'ion étudié. De plus, l'échantillonnage est aisé et peu sensible aux impuretés éventuelles.

Soit un noyau présentant un niveau d'énergie fondamental  $E_f$  et un état excité  $E_e$ . Après absorption d'un photon  $\gamma$  d'énergie  $E_0 = E_e - E_f$ , le noyau se désexcite après une durée  $\tau_e$  en émettant un photon  $\gamma$  d'énergie  $E_0$ . En raison du principe d'incertitude d'Heisenberg, les raies d'absorption ou d'émission sont des fonctions lorentziennes de largeur  $\Gamma = \hbar/\tau_e$  centrée en  $E_0$ . Mais l'émission d'un photon par un noyau, s'accompagne du recul de ce noyau, qui possède alors une énergie cinétique de recul  $E_R$ . Dans un solide, aussi bien pour les noyaux émetteurs et que pour les noyaux récepteurs, l'énergie de recul est petite devant l'énergie de liaison du solide, conduisant ainsi au recul du solide entier :  $E_R$  devenant négligeable, la résonance est possible sans création de phonons.

Pour réaliser un spectre Mössbauer, il est nécessaire de posséder une source qui émet des photons gamma d'énergie  $E_\gamma$  dirigé vers un absorbant (l'échantillon). Les photons absorbés par l'échantillon sont réémis de manière isotrope (après un temps  $\tau_e$ ). Une fraction négligeable est réémise vers le détecteur : celui compte donc les photons non absorbés.

A la résonance, l'énergie des photons  $\gamma$  est égale à  $E_0$ , donc le taux de comptage du détecteur est minimal. Pour des énergies de photons comprises entre  $E_0 - \Gamma < E_\gamma < E_0 + \Gamma$ , la résonance est détruite et le taux de comptage est maximum. Il est donc nécessaire de faire varier l'énergie des photons incidents. La source est donc placée sur un vibreur qui se déplace à une vitesse  $v$  sinusoïdale. Un effet Doppler est alors observé pour les photons : leur énergie est donnée par  $E_\gamma = E_0 \times (1 + v/c)$ . Des valeurs de vitesse raisonnables sont comprises entre 10 et 100 mm.s<sup>-1</sup>.

L'un des problèmes de la spectroscopie Mössbauer réside dans le fait que la décroissance nucléaire est aléatoire : il existe une incertitude statistique intrinsèque voisine de  $\sqrt{N}/N$ . Ceci implique donc une dispersion des points expérimentaux. Le spectre sera d'autant plus précis que le temps et le taux de comptage seront importants (ce dernier dépendant de l'épaisseur de l'absorbant, de l'activité de la source et de l'appareillage).

### **A1.3. Techniques associées au frittage**

La mise en forme des échantillons pulvérulents à basse température a été effectuée entre 100 et 200 MPa au moyen d'une presse hydraulique Graseby / Specac fournie par Eurolab. De manière à obtenir des compacts cylindriques, des matrices en carbure de tungstène fournies par Siametir ont été employées.

La densité des échantillons frittés a été déterminée en utilisant des techniques de pycnométrie à eau. Les mesures dans l'eau ont été réalisées au moyen du module de pycnométrie équipant une balance METTLER-TOLEDO AX204 : la mesure donne accès aux valeurs de porosité ouverte et à celles correspondant à la porosité fermée, si l'échantillon a été dégazé dans l'eau. Pour les échantillons frittés, la densité géométrique moyenne a été déterminée d'après une série d'au moins 10 mesures des dimensions du compact au moyen d'un pied à coulisse de précision ROCH Digital 2.

### **A1.4. Techniques relevant de la dissolution des échantillons**

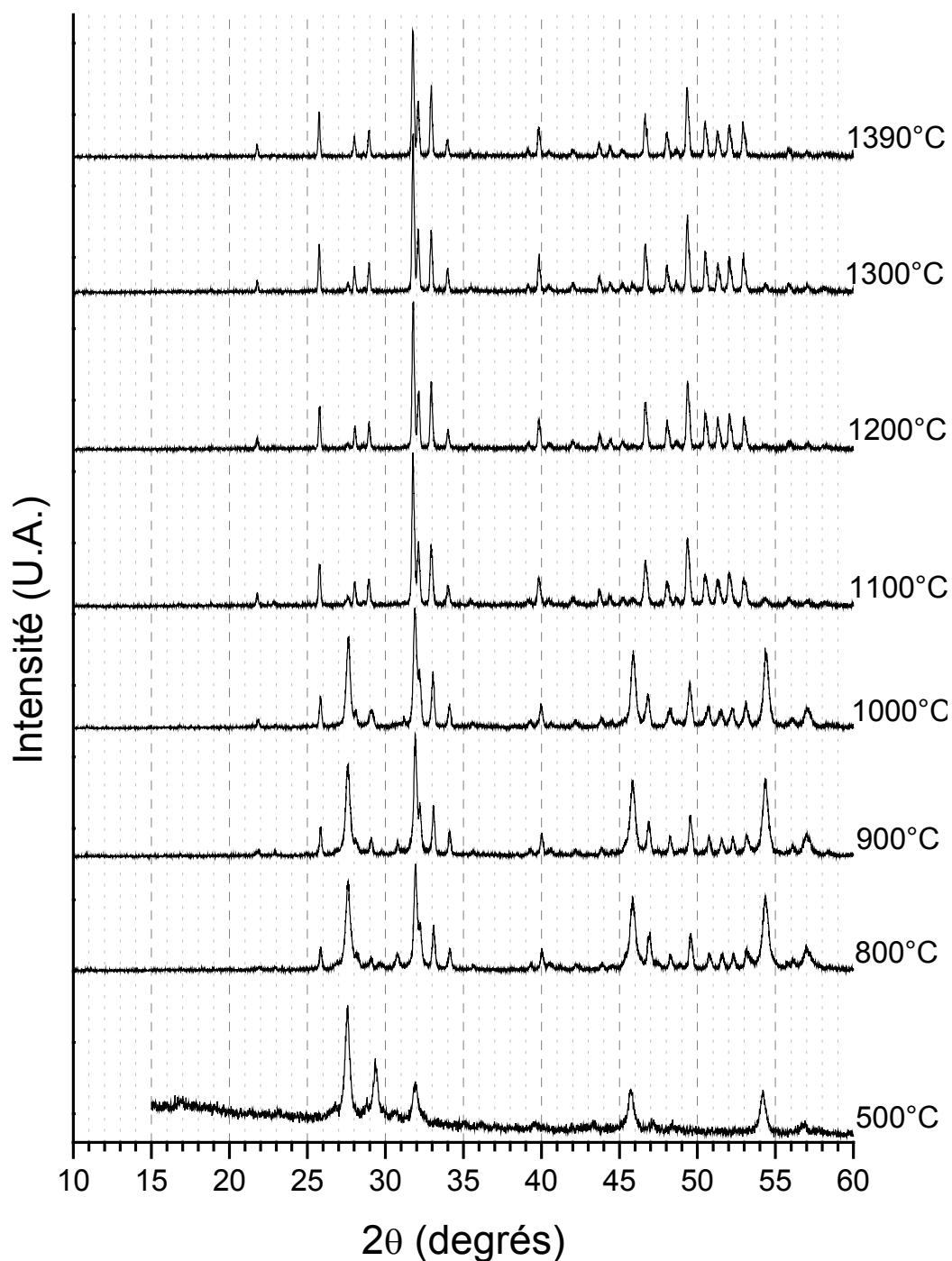
Les tests de lixiviation ont été réalisés dans des flacons en polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour les expériences menées à 90°C. Dans les conditions expérimentales retenues, moins de 1% des éléments présents en solution est adsorbé sur les parois de ces flacons.

La mesure des concentrations en solution a été réalisée par ICP-MS (Induce Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) sur un appareil FISIONS PLASMA QUAD. Afin d'éliminer tous les problèmes liés à l'instabilité du plasma et à la transmission du spectromètre, deux éléments ont été ajoutés aux échantillons en tant que standards internes, le terbium et le bismuth. Les concentrations obtenues ont été déterminées en considérant la moyenne d'au moins quatre mesures.

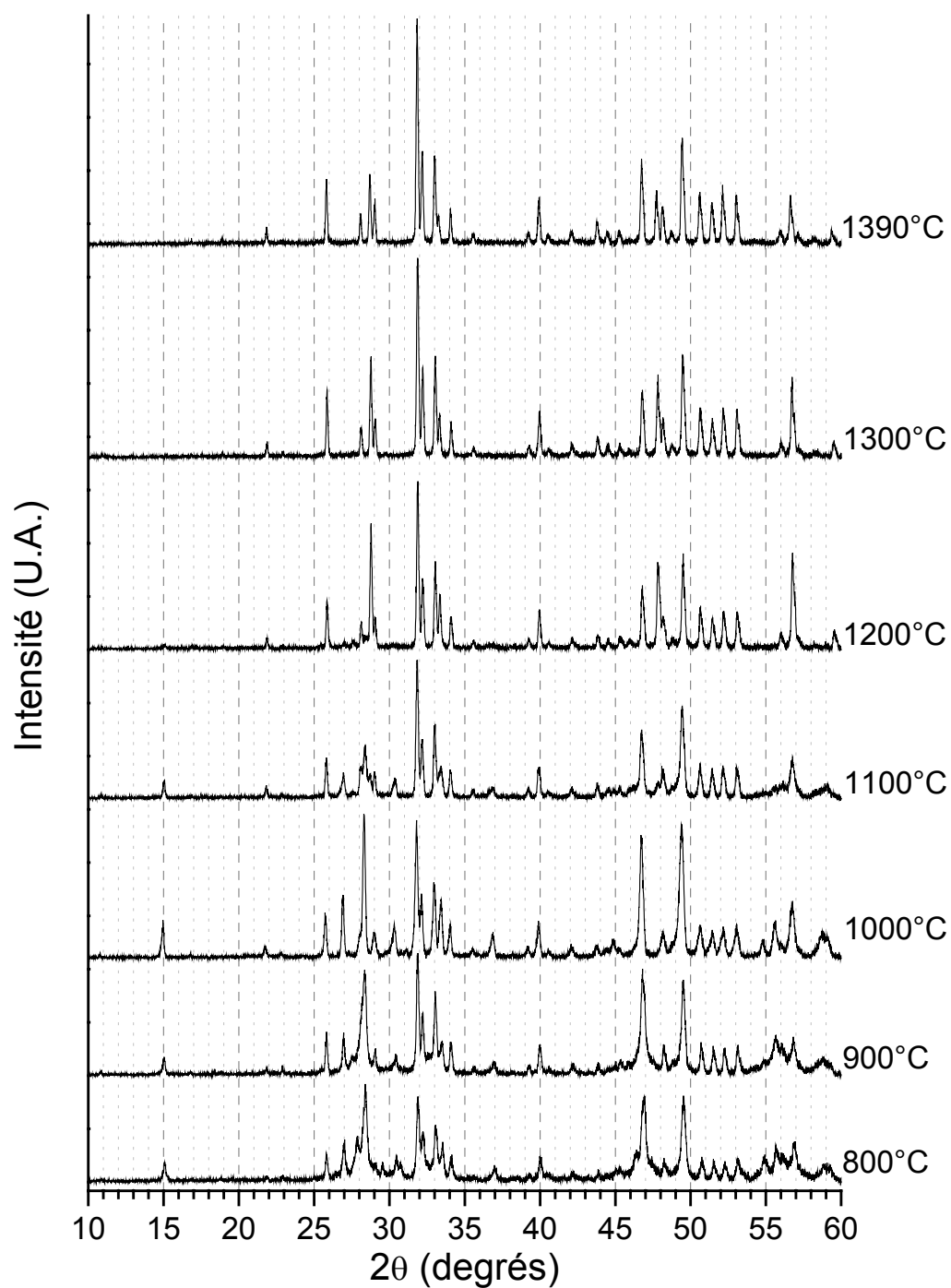
Pour l'uranium (IV), les concentrations présentes dans les lixiviats ont été déterminées par scintillation liquide  $\alpha$  de type PERALS dans certaines conditions expérimentales [5]. Le principal avantage de cette technique repose sur la discrimination temporelle entre les émissions  $\alpha$ , d'une part, et les émissions  $\beta$  et  $\gamma$ , d'autre part, ce qui permet de réduire de manière efficace le bruit de fond et d'améliorer ainsi la limite de détection [6]. L'extraction de l'uranium (sous sa forme ion moléculaire  $\text{UO}_2^{2+}$ ) a été réalisée en milieu nitrique 0,1 M à l'aide du cocktail extractant-scintillant ALPHAEX : ce dernier permet une extraction quasi-quantitative de l'actinide (98%) [5].

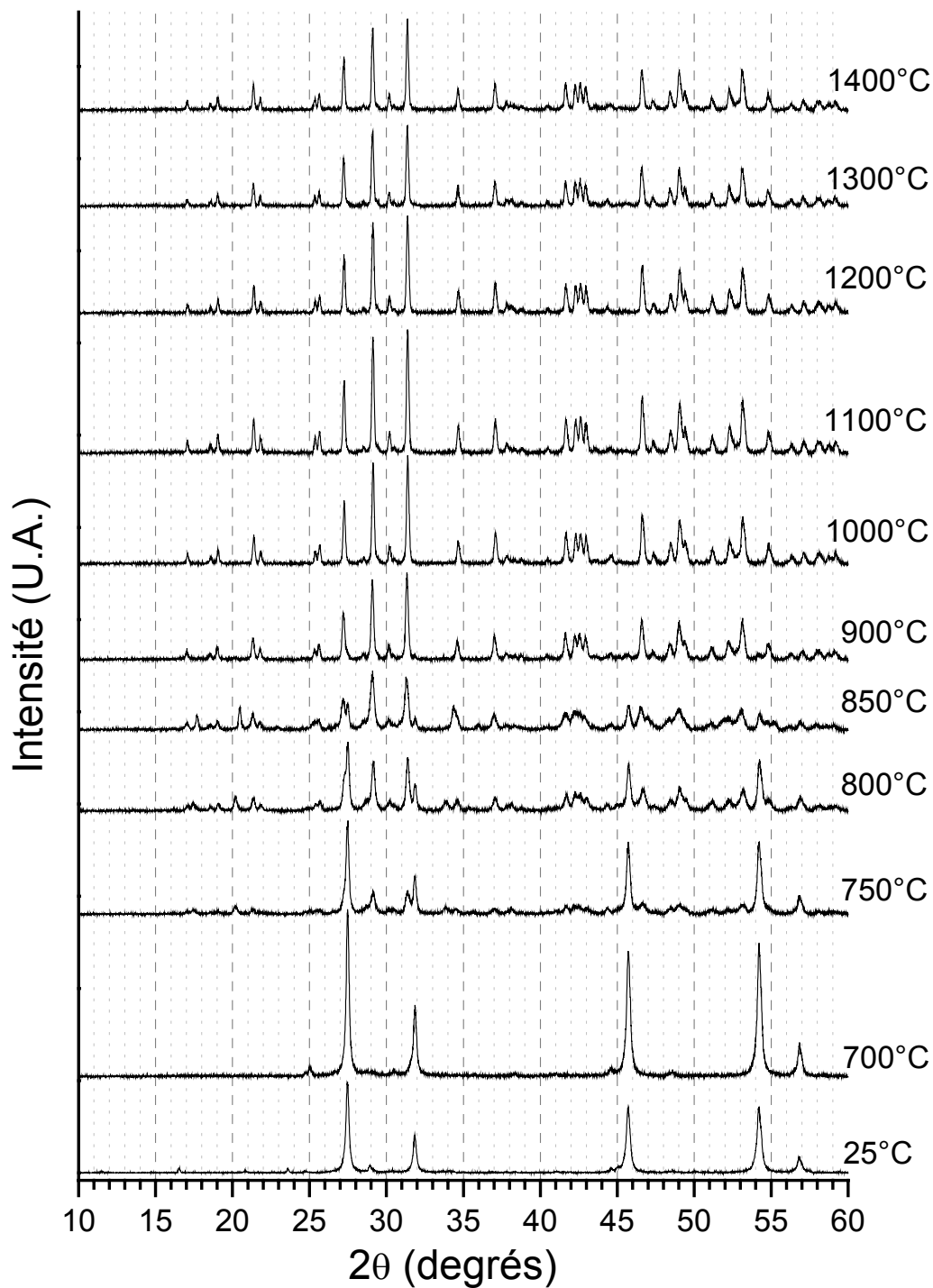
## A2. Diagrammes de diffraction des rayons X des différentes matrices en fonction de la température calcination

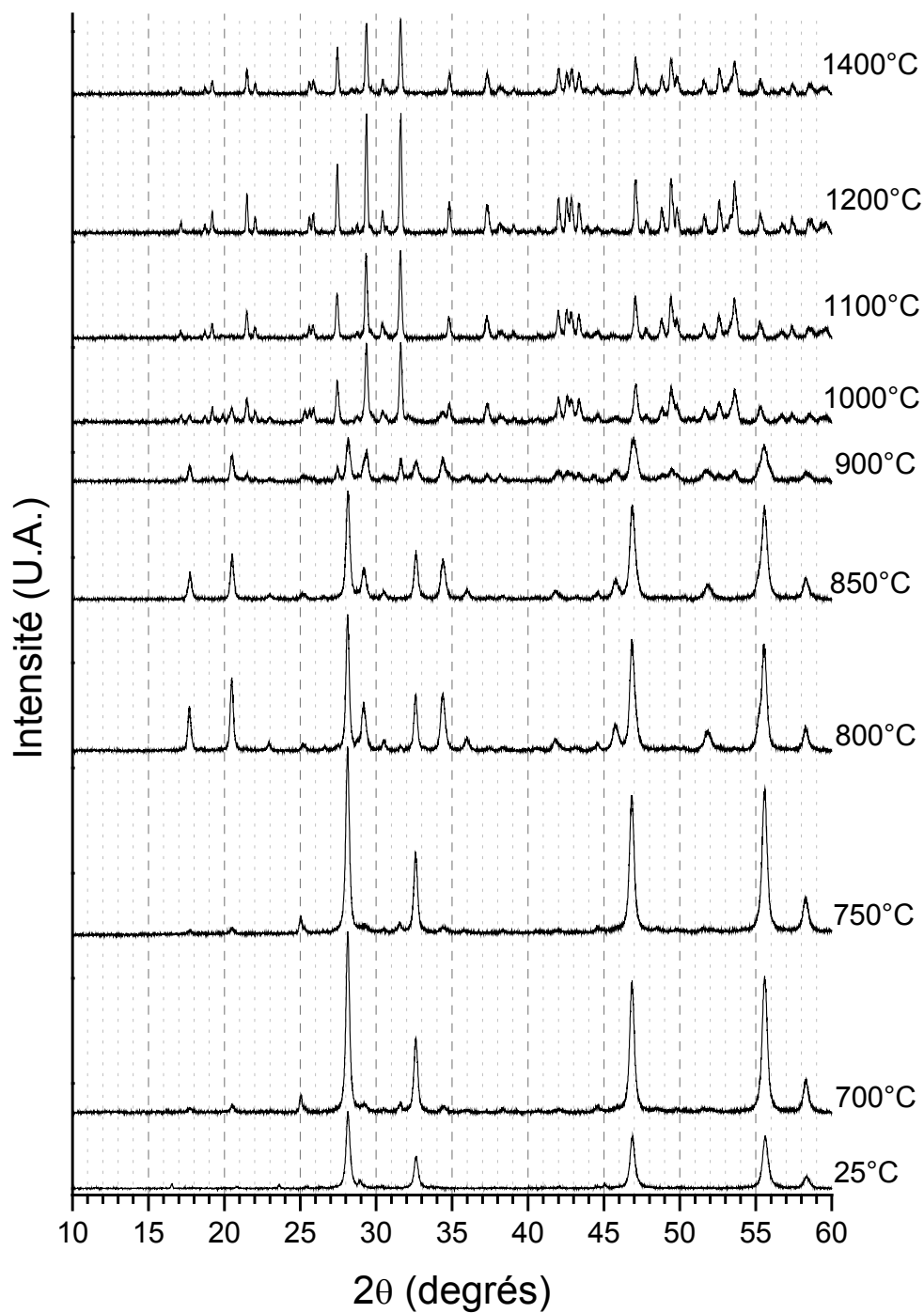
### A2.1. Britholite-(Nd,Th)



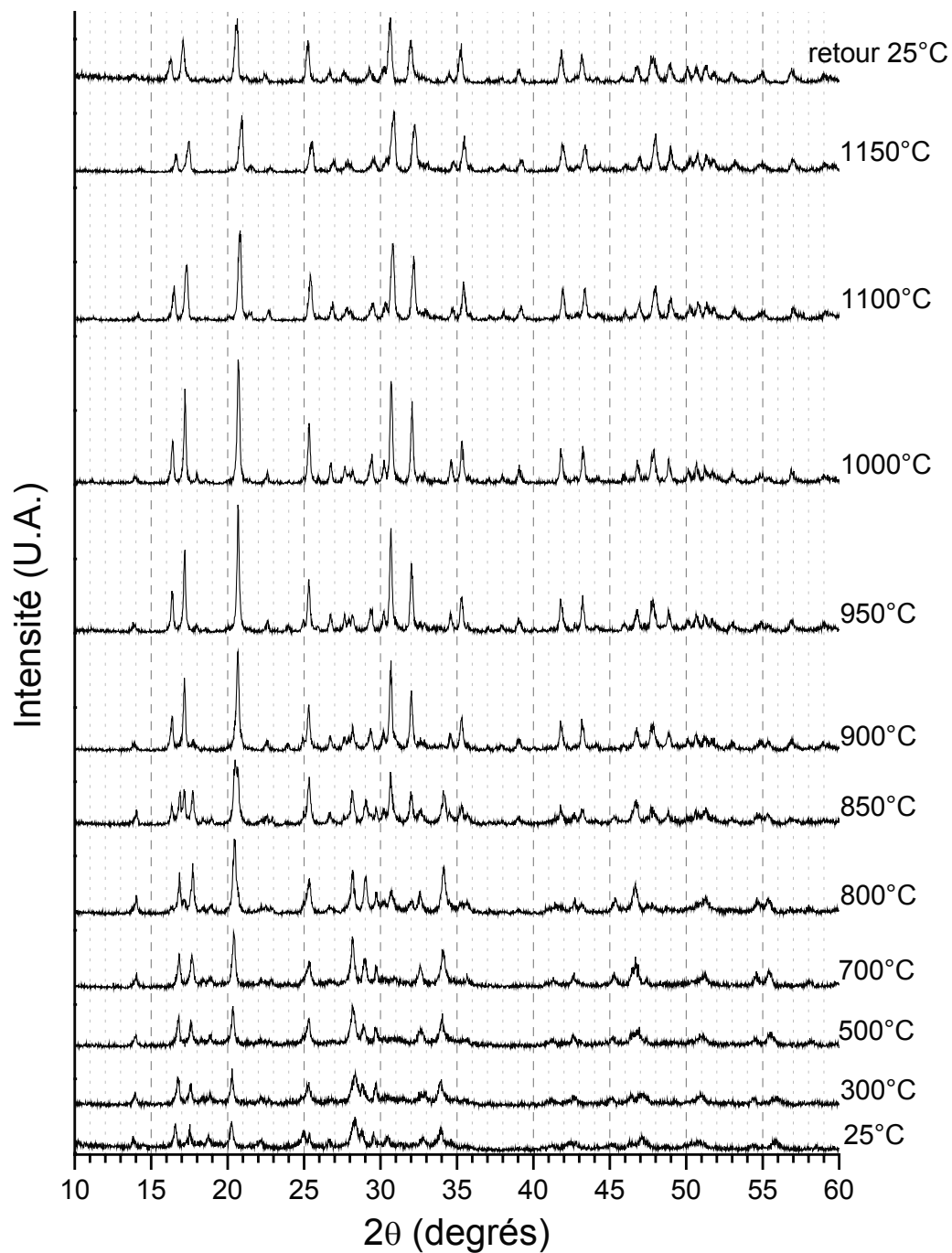
## A2.2. Britholite-(Nd,U)



A2.3.  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ 

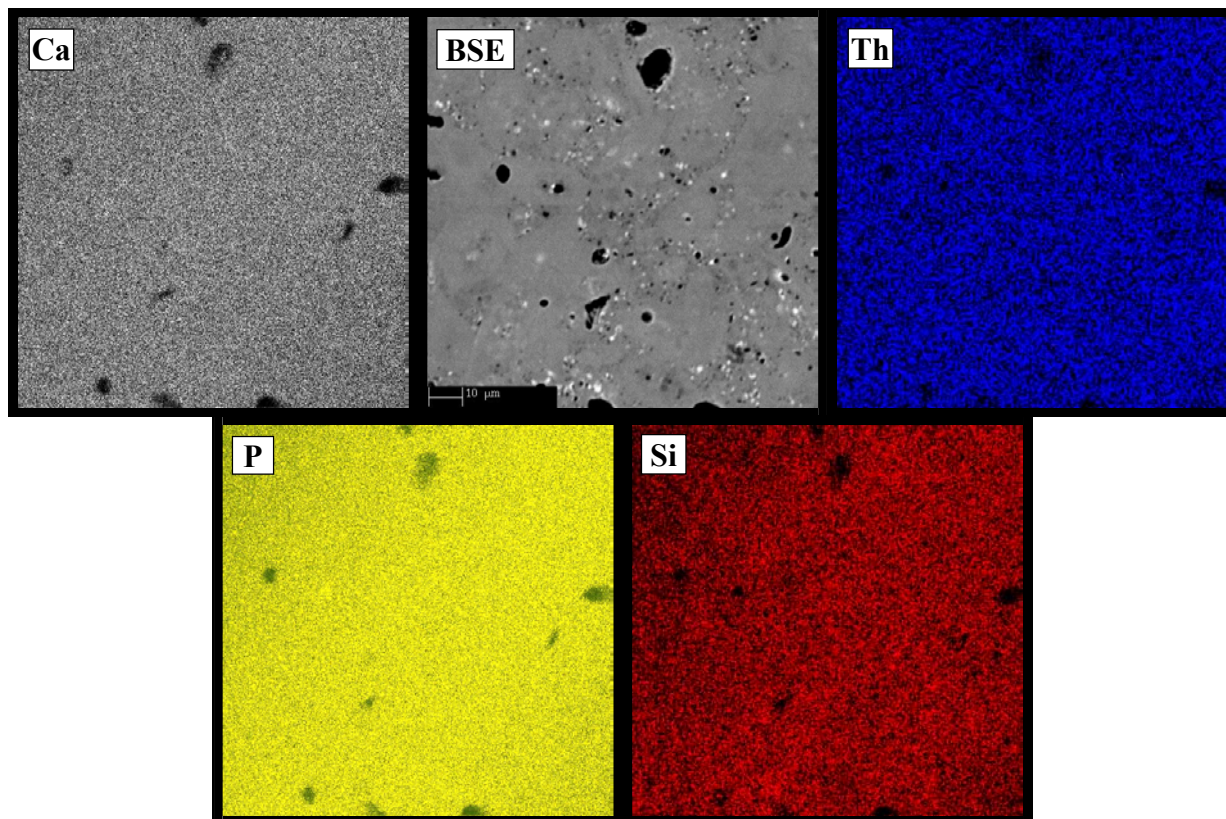
A2.4.  $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ 



A2.5. Solution solide de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ )

### A3. Cartographies en mode X-EDS des britholites

#### A3.1. Britholite-(Nd,Th) (réactifs vibro-broyés à 30 Hz)



*Figure A3.1. Observation en mode X-EDS d'un échantillon de britholite-(Nd,Th) pour lequel le thorium a été introduit sous forme de  $\text{ThO}_2$  et dont les réactifs ont été vibro-broyés à 30 Hz pendant 15 minutes.*

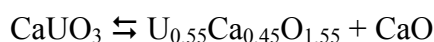
## A4. Etude spécifique concernant la formation de $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$

La phase secondaire  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a plus particulièrement été étudiée afin de comprendre sa formation et d'évaluer son importance dans la synthèse des britholites. Tout d'abord des rappels bibliographiques rendant compte de la formation d'une telle phase sont présentés. Puis, la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a été directement synthétisée et enfin caractérisée à travers de nombreuses méthodes physico-chimiques.

### *Etude bibliographique relative à la formation de l'uranate de calcium $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$*

La formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (ou  $\text{Ca}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{1,66+z}$ ) a déjà été décrite par Pialoux *et al.* lors de travaux relatifs au système pseudo-binaire  $\text{CaO-UO}_2$  (Figure A4.1) [7]. L'établissement de ce diagramme a permis de mettre en évidence la formation de plusieurs composés dans la gamme de températures retenues au cours de ce travail.

Plusieurs phases sont décrites selon la valeur du rapport  $r = \text{O}/(\text{Ca}+\text{U})$ . Ainsi, pour un rapport  $r = 1,5$ , le composé  $\text{CaUO}_3$  est stable jusqu'à  $1390^\circ\text{C}$ , température à laquelle intervient la réaction :



Pour  $1,5 \leq r \leq 1,75$ , un domaine biphasé constitué de la solution solide  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta}$  et de  $\text{CaUO}_3$  est obtenu pour des températures inférieures ou égales à  $1250^\circ\text{C}$ . Pour des valeurs de  $r$  supérieures à  $1,75$ , la solution solide  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta}$  de structure fluorine est préparée. Son existence est limitée par celle du système  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta} + \text{UO}_{2-x}$  pour  $1,84 \leq r \leq 1,95$ .

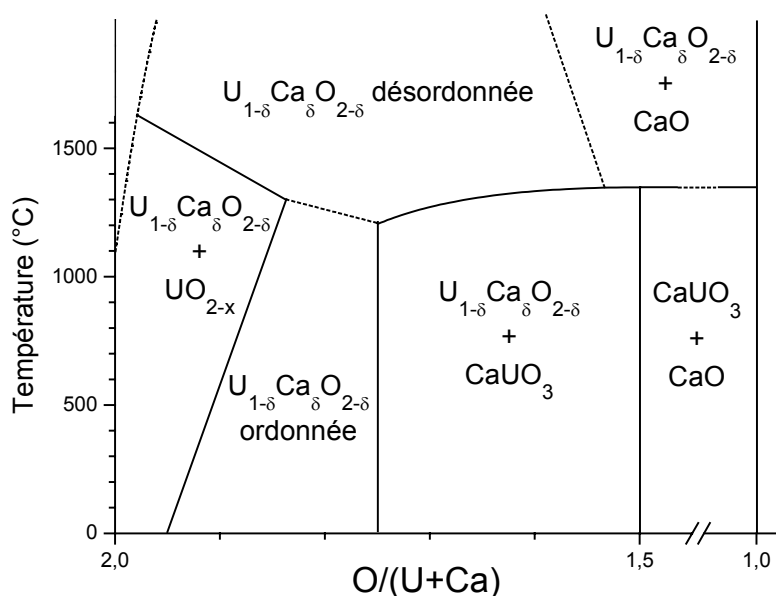


Figure A4.1. Diagramme de phases du système pseudo-binaire  $\text{UO}_2\text{-CaO}$  [7]

Pour une pastille réalisée par compaction des poudres d'un mélange équimolaire de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{UO}_2$ , puis traitée sous vide dans un four de graphite, Pialoux *et al.* ont observé :

- la transformation totale du carbonate de calcium (monoclinique) en  $\text{CaO}$  dès  $800^\circ\text{C}$  (aucune réaction ne semble alors intervenir avec  $\text{UO}_2$  entre  $800$  et  $1100^\circ\text{C}$ ) ;
- l'apparition de  $\text{CaUO}_4$  à partir de  $1100^\circ\text{C}$  et sa coexistence avec  $\text{CaO}$  et  $\text{UO}_2$  ;
- la formation de  $\text{CaUO}_3$  aux dépens de l'oxyde  $\text{CaUO}_4$  entre  $1200$  et  $1350^\circ\text{C}$  ;
- la transformation de  $\text{CaUO}_3$  et de  $\text{CaO}$  en solution solide  $\text{U}_{1-\delta}\text{Ca}_\delta\text{O}_{2-\delta}$  entre  $1400$  et  $1500^\circ\text{C}$ .

Les données thermodynamiques relatives à ces phases ( $\text{CaUO}_4$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{CaO}$ ) sont reportées dans le Tableau A4.1.

**Tableau A4.1. Données thermodynamiques des composés  $\text{CaUO}_4$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{CaO}$ .**

	$\text{CaUO}_4$ [8]	$\text{UO}_2$ [9]	$\text{CaO}$ [10]
$\Delta_f H_m^\circ(298,15\text{K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$-2002,3 \pm 2,3$	$-1085,0 \pm 1,0$	$-634,5$
$\Delta_f G_m^\circ(298,15\text{K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$-1888,7 \pm 2,4$	$-1031,8 \pm 1,0$	$-603,5$
$C_p^\circ m(298,15\text{K})$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$123,8 \pm 2,5$	$63,60 \pm 0,08$	$42,8$
$S_m^\circ(298,15\text{K})$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$121,1 \pm 2,5$	$77,03 \pm 0,20$	$39,7 \pm 0,8$

Vance *et al.* ont reporté des tentatives d'incorporation de l'uranium dans la structure apatitique dans le but de préparer la phase  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0,33}\text{U}_{0,33}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}$  [11]. Après calcination entre  $1300$  et  $1400^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte d'un mélange des réactifs, le système polyphasé obtenu est formé de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , d'un composé de structure fluorite  $(\text{U,Ca,Gd})\text{O}_{2-x}$  et de faibles quantités d'apatite contenant  $0,5$  atome d'uranium par unité formulaire [11]. La phase de structure fluorite incorporant simultanément l'uranium, le calcium et le gadolinium pourrait être identifiable à la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  mise en évidence au cours des travaux reportés dans ce manuscrit.

### **Caractérisation de $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ par DRX**

La phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a été préparée à partir d'un mélange de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dans le rapport molaire  $2/1$ , après broyage des poudres, puis traitement thermique à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $6$  heures sous atmosphère inerte (argon). Le diagramme DRX de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  est reporté sur la Figure A4.2.

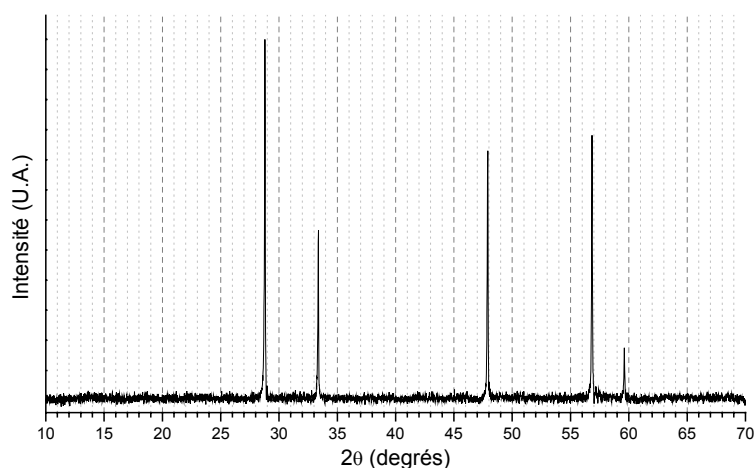


Figure.A4.2 Diagramme DRX de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  préparé à partir de  $\text{UO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$ .

Les paramètres de maille de l'uranate de calcium ont été affinés (Tableau A4.2) en considérant le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (groupe d'espace reporté dans la littérature pour  $\text{UO}_2$  [12]). A titre de comparaison, les valeurs des paramètres de maille de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ , reportées dans la littérature sont également présentées dans ce tableau.

Tableau A4.2. Indexation des raies DRX et paramètres de maille de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ .

	$\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$	$\text{UO}_2$	$\text{CaU}_2\text{O}_6$
Indexation	$2\theta$ (obs)	$2\theta$ (obs) [12]	[13]
111	28,785	28,281	28,724 *
200	33,369	32,741	33,288 *
220	47,899	46,968	47,790 *
311	56,838	55,754	56,715 *
222	59,612	58,428	59,484 *
$a$ (Å)	5,368(1)	5,467(4)	5,383
$V$ (Å <sup>3</sup> )	154,7(1)	163,40	155,98 *

\* : valeurs calculées à partir des données cristallographiques reportées dans la littérature.

Les résultats reportés par Pialoux *et al.* [26] relatifs à la solution solide  $\text{U}_{1-8}\text{Ca}_8\text{O}_{2-8}$  de type fluorine montrent qu'à 20°C, le paramètre cristallin varie entre 5,473 Å et 5,417 Å. Les résultats obtenus au cours de cette étude pour  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  sont très inférieurs à ces valeurs. Ils sont en meilleur accord avec les résultats reportés par Miake pour  $\text{CaU}_2\text{O}_6$  [13], composé dans lequel, l'uranium serait pentavalent. Dans ces conditions, la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a été caractérisée par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge, de manière à tenter de mettre en évidence (ou non) la présence d'ions moléculaires  $\text{UO}_2^{2+}$  ou  $\text{UO}_2^+$  au sein du solide.

### Caractérisation de $\text{CaUO}_4$ et de $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge

Les spectres de  $\text{CaUO}_4$  et de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  sont présentés sur la Figure A4.3. Y figure également celui de la phase analysée comme phase secondaire dans un échantillon de britholite-(Nd,U). La signature de l'ion moléculaire uranyle par spectroscopie Raman a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs [14-16] et est généralement associée à une bande de forte intensité vers  $870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ , Raman) et vers  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , infrarouge). Cette bande est absente sur les spectres Raman des deux composés mais aussi sur le spectre d'un échantillon de britholite-(Nd,U), ce qui semble donc exclure la présence d'ion moléculaire  $\text{UO}_2^{2+}$  dans les échantillons. Dans ces conditions, l'uranium est très probablement présent au sein du solide sous forme  $\text{U}^{6+}$  (voire  $\text{U}^{5+}$  même si cette hypothèse est nettement moins probable en raison de l'instabilité de ce degré d'oxydation de l'uranium en milieu phosphorique). Une proposition d'attribution des bandes observées sur les spectres Raman et d'absorption infrarouge est présentée dans le Tableau A4.3. La bande intense comprise entre  $680$  et  $690\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la liaison U-O par analogie avec la bande d'absorption observée entre  $720$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2$  [17].

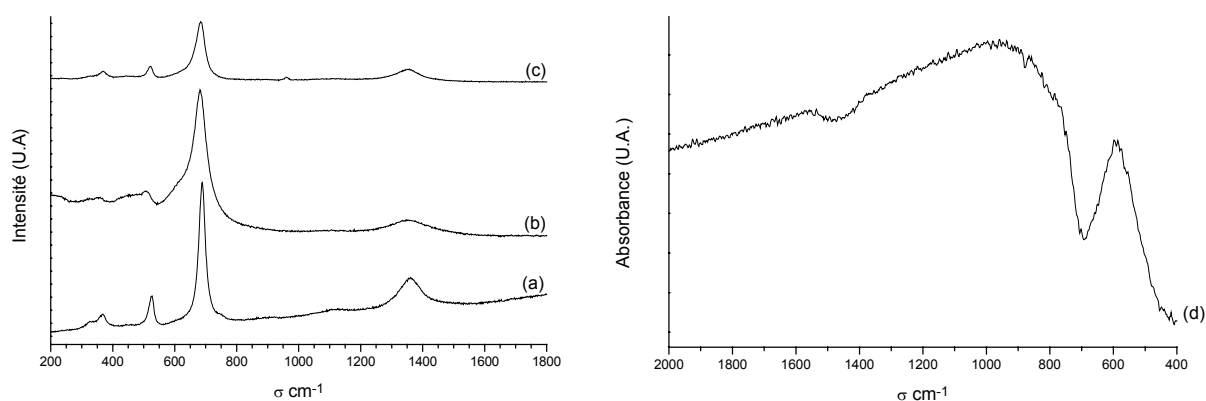


Figure A4.3. Spectres  $\mu$ -Raman de  $\text{CaUO}_4$  (a), de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (b) et de la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  présente dans une britholite-(Nd,U) (c) ; spectre d'absorption infrarouge de  $\text{CaUO}_4$  (d).

Tableau A4.3. Attribution des bandes observées sur les spectres Raman et infrarouge de  $\text{CaUO}_4$  et  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ .

$\text{CaUO}_4$		$\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$	$\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ dans britholite (Nd-U)		Modes de vibration
Raman	IR	Raman	Raman	IR	
326	-	-	335	-	Vibration de réseau
368	-	359	370	-	Vibration de réseau
527	-	509	523	-	Ca-O
689	692	682	684	686	U-O
-	-	-	960	-	$\nu_s(\text{PO}_4)$ (britholite)
1362	1450	1349	1357	-	Ca-O

### Caractérisation de $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ par MASE

L'uranate de calcium  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  a été analysé par MASE. Pour cette série d'expériences, la détermination de la teneur en oxygène a fait l'objet d'une procédure spécifique. Le dosage de cet élément étant difficile, il a donc été nécessaire d'utiliser un composé de référence de composition en oxygène parfaitement connue. Dans notre cas, cet étalonnage a été réalisé en considérant  $\text{ThO}_2$ .

L'analyse des résultats reportés dans le Tableau A4.4., révèle une certaine variabilité de la teneur en oxygène dans les divers échantillons analysés. En considérant la formule  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ , la valeur de  $y$  s'établit entre 0 et 1, ce qui confirme la présence simultanée de deux degrés d'oxydation de l'uranium au sein du solide : U(IV) et U(VI). Dans ces conditions, la tentative de quantification des proportions d'uranium (IV) et d'uranium (VI) a conduit aux résultats reportés dans le Tableau. La variabilité de la teneur en oxygène constatée dans la phase d'uranate de calcium pour les divers composés peut être liée à la variabilité de certains paramètres intervenant lors de la calcination des échantillons.

**Tableau A4.4. Résultats de MASE pour  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  observé dans différents composés de britholite-(Nd,U).**

	Calc	Exp. 1 "pôle pur"	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
% mas.(O)	13,4	15,2 ± 0,3	13,9 ± 0,3	14,3	14,5 ± 0,2	13,4 ± 0,2	16,3 ± 0,1
% mas.(Ca)	6,7	7,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1	5,3	6,0 ± 0,2	6,5 ± 0,3	6,3 ± 0,1
% mas.(U)	79,9	77,6 ± 0,3	79,0 ± 1,6	80,4	79,5 ± 0,6	80,1 ± 0,6	77,4 ± 1,7
Rapports molaires							
Ca/U	0,5	0,555 ± 0,004	0,535 ± 0,013	0,391	0,448 ± 0,019	0,481 ± 0,018	0,487 ± 0,003
O/(Ca+U)	1,67	1,881 ± 0,041	1,710 ± 0,008	1,894	1,867 ± 0,026	1,729 ± 0,107	2,102 ± 0,063
Formules proposées							
Ca	1	0,99	1,03	0,78	0,86	0,98	0,95
U	2	1,79	1,92	1,99	1,93	2,01	1,95
O	5	5,22	5,05	5,24	5,21	5,01	6,10
U(IV) (%)		63	84	75	75	100	37
U(VI) (%)		37	16	25	25	0	63

Il est très probable que la proportion d'uranium (VI) soit légèrement surestimée dans certains composés, en raison de l'incorporation d'une faible quantité de néodyme dans la phase  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$  (pourcentages atomiques voisins de 1 à 2 %).

## A5. Informations complémentaires sur les brabantites $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$

### A5.1. Résultats d'ATG-ATD de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$

Les courbes d'ATG et d'ATD sont reportées sur la Figure A5.1 pour le mélange de CaO, de  $\text{ThO}_2$  et de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Entre 140 et 230°C, la perte de masse s'établit à 10,7% environ. Les trois premiers pics endothermiques observés à 116, 160 et 176°C peuvent être attribués au départ de molécules d'eau présentes dans les réactifs initiaux. De plus, les deux pics endothermiques localisés à 204 et 280°C peuvent être associés à la décomposition de  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  se traduisant par l'élimination de molécules d'eau et d'ammoniac ce qui paraît en bon accord avec les résultats reportés par Bregiroux [18].

Aucune perte de masse supplémentaire n'est observée au-delà de 550°C. En revanche, sur la courbe d'ATD, trois accidents interviennent : un pic exothermique à 791°C, suivi de trois pics exothermiques, à 941, 975 et 1057°C. Les résultats obtenus par DRX pourraient expliquer l'origine de ces pics. Le pic exothermique obtenu à 791°C pourrait être attribué à la formation de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ . La décomposition de  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$  constatée vers 900°C par DRX, pourrait s'accompagner de la cristallisation de la brabantite expliquant la présence des pics exothermiques observés vers 941 et 975°C.

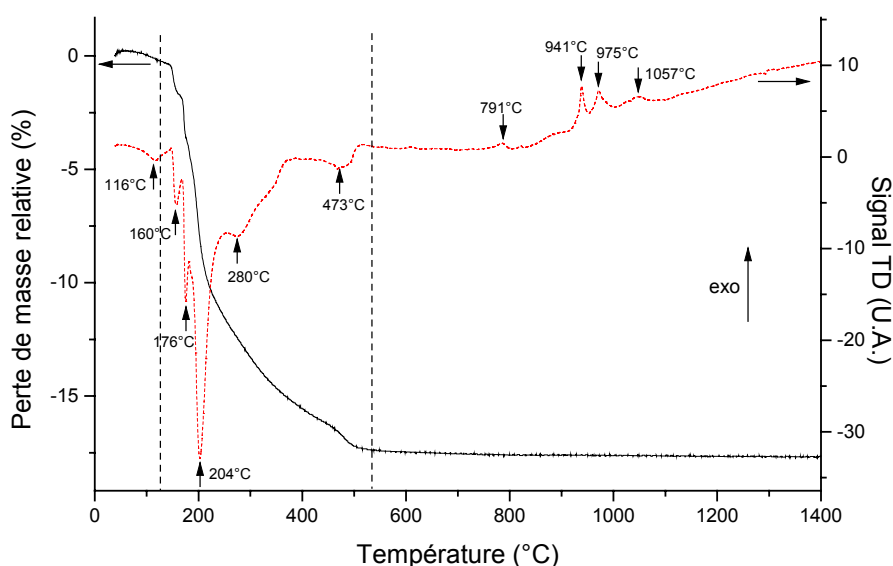


Figure A5.1. Résultats d'ATG-ATD enregistrés à partir du mélange de réactif :  $\text{CaO} + \text{ThO}_2 + (\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .



**A5.2. Paramètres et volume de maille des échantillons de formule  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) affinés après les premier et deuxième cycles de broyage/calcination**

Premier cycle						
$y_{\text{attendu}}$	$\bar{y}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	-	6,7117(4)	6,9169(5)	6,4176(5)	103,735 (6)	289,4 (5)
0,1	-	6,7045 (5)	6,9063 (6)	6,4108 (5)	103,780 (7)	288,3 (6)
0,2	-	6,6962 (5)	6,8953 (7)	6,4017 (6)	103,853 (8)	287,0 (7)
0,3	-	6,6895 (7)	6,8841 (9)	6,3959 (8)	103,91 (1)	285,9 (9)
0,4	-	6,6973 (5)	6,8960 (6)	6,4030 (5)	103,853 (7)	287,1 (5)
0,5	-	6,6725 (4)	6,8606 (5)	6,3764 (6)	104,045 (6)	283,2 (5)
0,5		6,6728 (4)	6,8605 (6)	6,3774 (6)	104,021 (8)	283,3 (6)

Deuxième cycle						
$y_{\text{attendu}}$	$\bar{y}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0	0,001 ± 0,001	6,7114 (8)	6,9157 (7)	6,4165 (7)	103,734 (6)	289,3 (3)
0	0,003 ± 0,003	6,7122 (5)	6,9135 (6)	6,4169 (5)	103,730 (7)	289,3 (6)
0,1	0,091 ± 0,006	6,7057 (4)	6,9043 (4)	6,4096 (4)	103,791 (6)	288,2 (4)
0,1	0,067 ± 0,008	6,7041 (4)	6,9058 (5)	6,4093 (4)	103,792 (6)	288,2 (4)
0,2	0,195 ± 0,007	6,6963 (7)	6,8935 (9)	6,4015 (8)	103,854 (6)	286,9 (6)
0,3	0,29 ± 0,01	6,6895 (3)	6,8835 (4)	6,3948 (4)	103,908 (6)	285,8 (4)
0,4	0,34 ± 0,03	6,6830 (7)	6,8750 (8)	6,3894 (7)	103,956 (7)	284,9 (5)
0,5	0,466 ± 0,008	6,6731 (5)	6,8606 (6)	6,3797 (6)	104,031 (9)	283,4 (7)
0,5	0,485 ± 0,007	6,6723 (3)	6,8577 (4)	6,3772 (5)	104,043 (7)	283,1 (5)
0,5	0,48 ± 0,01	6,6723 (4)	6,8613 (5)	6,3788 (6)	104,024 (7)	283,3 (6)

### A5.3. Résultats de MASE pour les solutions solides $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) en fonction du nombre de cycles de broyage/calcination

	$y = 0$				$y = 0,1$		
	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	27,7	27,4 ± 0,2	27,0 ± 0,3	27,8 ± 0,2	27,6	27,6 ± 0,1	27,8 ± 0,1
% mas.(P)	13,4	13,0 ± 0,1	12,6 ± 0,2	13,5 ± 0,2	13,4	13,3 ± 0,1	13,4 ± 0,1
% mas.(Ca)	8,7	9,0 ± 0,1	9,1 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,7	8,8 ± 0,1	8,8 ± 0,1
% mas.(Th)	50,2	50,6 ± 0,4	51,3 ± 0,4	50,1 ± 0,6	40,1	41,2 ± 0,5	40,7 ± 0,3
% mas.(U)	0	0	0	0	10,3	9,1 ± 0,5	9,3 ± 0,3
$\bar{x}$		0,494 ± 0,009	0,493 ± 0,009	0,501 ± 0,012		0,49 ± 0,04	0,49 ± 0,03
$\bar{y}$		0	0	0		0,087 ± 0,006	0,090 ± 0,004

	$y = 0,2$				$y = 0,3$		
	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	27,6	27,4 ± 0,5	27,2 ± 0,3	27,7 ± 0,6	27,5	27,5 ± 0,7	27,8 ± 0,1
% mas.(P)	13,3	13,0 ± 0,4	12,8 ± 0,2	13,2 ± 0,4	13,3	13,2 ± 0,4	13,3 ± 0,1
% mas.(Ca)	8,6	9,2 ± 0,1*	9,3 ± 0,2*	9,2 ± 0,2*	8,6	9,1 ± 0,3*	9,3 ± 0,2*
% mas.(Th)	30,0	29,7 ± 1,0	29,9 ± 0,5	30,1 ± 0,7	19,9	19,6 ± 0,6	19,8 ± 0,4
% mas.(U)	20,5	20,7 ± 1,1	20,8 ± 0,4	19,8 ± 0,7	30,7	30,6 ± 0,5	29,8 ± 0,4
$\bar{x}$		0,48 ± 0,05	0,48 ± 0,03	0,49 ± 0,04		0,48 ± 0,04	0,48 ± 0,03
$\bar{y}$		0,196 ± 0,017	0,195 ± 0,007	0,182 ± 0,011		0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01

	$y = 0,4$		$y = 0,5$		
	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	27,4	28,3 ± 0,2	27,3	27,2 ± 0,3	27,6 ± 0,2
% mas.(P)	13,3	13,7 ± 0,2	13,2	12,7 ± 0,1	13,2 ± 0,1
% mas.(Ca)	8,6	9,4 ± 0,1*	8,6	9,6 ± 0,3*	9,2 ± 0,1*
% mas.(Th)	9,9	9,8 ± 0,2	0	0	3,4 ± 1,2 **
% mas.(U)	40,8	40,8 ± 0,6	50,9	50,5 ± 0,9	46,6 ± 1,4
$\bar{x}$		0,48 ± 0,02		0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,19
$\bar{y}$		0,38 ± 0,01		0,466 ± 0,008	0,44 ± 0,17

\* : Interférence relevée entre l'uranium et le calcium, au cours des analyses, se traduisant par une surestimation du calcium.

\*\* : pollution en thorium lors de la dernière étape de vibro-broyage.

### A5.4. Résultats de MASE pour les solutions solides monazite/brabantite en fonction du nombre de cycles de broyage/calcination successifs.

$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,08}\text{U}_{0,02}\text{PO}_4$  (A) ;  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Th}_{0,16}\text{U}_{0,04}\text{PO}_4$  (B) ;  $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,3}\text{Th}_{0,24}\text{U}_{0,06}\text{PO}_4$  (C)

	A		B				C	
	Calc.	Cycle 3	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 3
% mas. (O)	27,4	27,9 ± 0,3	27,5	28,0 ± 0,2	27,9 ± 0,3	28,0 ± 0,2	27,5	28,1 ± 0,2
% mas. (P)	13,3	13,7 ± 0,3	13,3	13,7 ± 0,2	13,6 ± 0,2	13,7 ± 0,2	13,3	13,8 ± 0,1
% mas. (Ca)	1,7	1,6 ± 0,1	3,4	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,2	5,1 ± 0,1
% mas. (La)	47,6	47,1 ± 0,5	35,8	35,1 ± 0,5	35,1 ± 0,3	34,9 ± 0,2	23,9	24,0 ± 0,4
% mas. (Th)	8,0	7,6 ± 0,5	15,9	15,7 ± 0,5	15,7 ± 0,5	15,9 ± 0,4	23,9	23,0 ± 0,6
% mas. (U)	2,0	2,1 ± 0,3	4,1	4,1 ± 0,3	4,2 ± 0,2	4,1 ± 0,2	6,1	6,0 ± 0,3
U/(Th+U)	0,2	0,21 ± 0,02	0,2	0,205 ± 0,011	0,205 ± 0,009	0,201 ± 0,010	0,2	0,204 ± 0,009
(Th+U)/Ca	1	1,02 ± 0,03	1	0,997 ± 0,026	0,977 ± 0,028	0,995 ± 0,021	1	0,980 ± 0,025
La/(Ca+Th+U)	4	4,16 ± 0,27	1,5	1,49 ± 0,05	1,47 ± 0,04	1,47 ± 0,02	0,667	0,687 ± 0,019
P/(Ca+La+Th+U)	1	1,05 ± 0,02	1	1,05 ± 0,02	1,04 ± 0,02	1,05 ± 0,02	1	1,051 ± 0,013
$\bar{x}$	0,1	0,098 ± 0,028	0,2	0,20 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,3	0,29 ± 0,03
$\bar{y}$	0,02	0,021 ± 0,006	0,04	0,041 ± 0,006	0,041 ± 0,005	0,041 ± 0,004	0,06	0,060 ± 0,007

	$\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$				$\text{La}_{0,16}\text{Nd}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$			
	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
% mas. (O)	27,6	27,6 ± 0,3	27,6 ± 0,3	27,7 ± 0,7	27,5	25,8 ± 0,4	27,5 ± 0,4	27,3 ± 0,3
% mas. (P)	13,3	13,3 ± 0,2	13,2 ± 0,2	13,3 ± 0,4	13,3	14,1 ± 0,2	13,3 ± 0,2	13,1 ± 0,2
% mas. (Ca)	6,9	7,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,5 ± 0,1	6,9	7,1 ± 0,1	6,9 ± 0,2	6,8 ± 0,1
% mas. (La)	12,0	10,6 ± 0,2	10,6 ± 0,2	10,1 ± 0,3	9,6	9,8 ± 0,2	9,6 ± 0,2	9,7 ± 0,2
% mas. (Nd)	0	-	-	-	1,2	1,5 ± 0,3	1,6 ± 0,2	1,3 ± 0,4
% mas. (Gd)	0	-	-	-	1,4	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,3	1,9 ± 0,3
% mas. (Th)	32,0	32,7 ± 0,3	33,0 ± 0,3	33,5 ± 0,6	31,9	32,0 ± 0,9	31,8 ± 0,5	31,8 ± 0,5
% mas. (U)	8,2	8,4 ± 0,2	8,2 ± 0,1	7,9 ± 0,2	8,2	8,1 ± 0,4	7,6 ± 0,3	8,1 ± 0,2
U/(Th+U)	0,2	0,200 ± 0,005	0,194 ± 0,004	0,186 ± 0,004	0,2	0,197 ± 0,011	0,189 ± 0,006	0,198 ± 0,006
(Th+U)/Ca	1	0,959 ± 0,011	0,955 ± 0,008	0,950 ± 0,014	1	0,962 ± 0,016	0,988 ± 0,024	1,007 ± 0,014
$\text{Ln}^{\text{III}}/(\text{Ca}+\text{Th}+\text{U})$	0,25	0,212 ± 0,005	0,210 ± 0,004	0,200 ± 0,006	0,25	0,260 ± 0,008	0,265 ± 0,006	0,268 ± 0,008
$\text{P}/(\text{Ca}+\text{Ln}^{\text{III}}+\text{Th}+\text{U})$	1	0,98 ± 0,02	0,98 ± 0,02	0,98 ± 0,02	1	1,03 ± 0,02	1,00 ± 0,02	0,98 ± 0,02
$\bar{x}$	0,4	0,40 ± 0,03	0,40 ± 0,02	0,41 ± 0,04	0,4	0,39 ± 0,04	0,39 ± 0,04	0,40 ± 0,03
$\bar{y}$	0,08	0,081 ± 0,005	0,078 ± 0,004	0,076 ± 0,007	0,08	0,077 ± 0,008	0,074 ± 0,008	0,078 ± 0,006

### A6. Résultats de MASE obtenus pour les échantillons de $\beta$ -PDTU en fonction du nombre de cycles de broyage et de calcination.

	$x = 0$			$x = 1$		
	Calc.	Cycle 2	Cycle 3	Calc.	Cycle 2	Cycle 3
% mas.(O)	24,8	24,8 $\pm$ 0,1	24,4 $\pm$ 0,5	24,7	25,0 $\pm$ 0,3	24,9 $\pm$ 0,2
% mas.(P)	12,5	12,7 $\pm$ 0,1	12,1 $\pm$ 0,5	12,5	13,0 $\pm$ 0,3	13,0 $\pm$ 0,1
% mas.(Th)	62,6	61,5 $\pm$ 0,6	63,9 $\pm$ 1,2	46,8	47,6 $\pm$ 5,9	44,5 $\pm$ 0,8
% mas.(U)	0	0	0	16,0	12,1 $\pm$ 4,5	14,8 $\pm$ 0,8
Rapports molaires						
U/(Th+U)	0	0	0	0,25	0,20 $\pm$ 0,08	0,245 $\pm$ 0,013
(Th+U)/P	0,667	0,65 $\pm$ 0,01	0,71 $\pm$ 0,04	0,667	0,61 $\pm$ 0,03	0,607 $\pm$ 0,008
$\bar{x}_U$	0	0	0	1	0,79 $\pm$ 0,39	0,98 $\pm$ 0,07

## A7. Concentrations en actinides et en lanthanides mesurées lors des tests de lixiviation.

Tableau A7.1. Lixiviation de la britholite-(Nd,Th) dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique".  
( $S/V = 4,5\text{ cm}^{-1}$ )

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Nd}$ (M)	$C_{Th}$ (M)
0,13	$4,89.10^{-7}$	$7,00.10^{-8}$
0,96	$3,90.10^{-7}$	$7,14.10^{-8}$
2	$2,10.10^{-7}$	$7,25.10^{-8}$
3	---	$6,38.10^{-7}$
4	$6,10.10^{-7}$	$1,03.10^{-7}$
7	$6,85.10^{-7}$	$1,24.10^{-7}$
11	$1,30.10^{-6}$	$3,83.10^{-7}$
15	$2,39.10^{-8}$	$9,35.10^{-8}$
18	---	$4,52.10^{-8}$
29	$1,57.10^{-7}$	$4,50.10^{-7}$
36	$1,43.10^{-8}$	$9,40.10^{-8}$
43	$6,82.10^{-8}$	$7,93.10^{-8}$
58	$2,54.10^{-6}$	$6,37.10^{-7}$
67	$7,46.10^{-8}$	$2,05.10^{-7}$
88	< L.D.	$1,22.10^{-7}$
106	< L.D.	$1,31.10^{-8}$

L.D. : limite de détection

Tableau A7.2. Lixiviation de la britholite-(Nd,U) dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique".  
( $S/V = 1,6\text{ cm}^{-1}$ )

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Nd}$ (M)	$C_U$ (M)
0,13	$7,41.10^{-7}$	$6,93.10^{-7}$
0,96	$6,67.10^{-7}$	$1,33.10^{-6}$
2	$3,93.10^{-7}$	$4,37.10^{-7}$
3	$6,32.10^{-7}$	$3,05.10^{-7}$
4	$3,38.10^{-7}$	$2,35.10^{-7}$
7	$6,98.10^{-7}$	$4,74.10^{-7}$
11	$8,72.10^{-8}$	$3,48.10^{-7}$
15	$1,53.10^{-8}$	$3,70.10^{-7}$
18	---	$3,78.10^{-7}$
29	$2,26.10^{-8}$	$2,59.10^{-7}$
36	$3,18.10^{-8}$	$2,21.10^{-7}$
43	$5,09.10^{-8}$	$2,08.10^{-7}$
58	---	$2,20.10^{-7}$
67	$5,25.10^{-8}$	$1,98.10^{-7}$
88	$3,33.10^{-6}$	$8,28.10^{-7}$

**Tableau A7.3. Lixiviation de la brabantite  $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$  dans  $HNO_3$   $10^{-1}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique". ( $S/V = 390\text{ cm}^{-1}$ )**

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Th}$ (M)	$C_U$ (M)
1	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$8,21 \cdot 10^{-6}$
2	$6,55 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$
3	$6,64 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$
4	$6,53 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$
9	$6,72 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-5}$
10	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$
27	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$
31	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$5,96 \cdot 10^{-5}$
32	$4,44 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$
37	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$7,34 \cdot 10^{-5}$

**Tableau A7.4. Lixiviation de la brabantite  $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$  dans  $HNO_3$   $10^{-1}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique". ( $S/V = 385\text{ cm}^{-1}$ )**

Durée de lixiviation (jours)	$C_{La}$ (M)	$C_U$ (M)
1	$4,54 \cdot 10^{-6}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$
3	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
8	$5,02 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$
10	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$6,37 \cdot 10^{-5}$
15	$7,54 \cdot 10^{-5}$	$8,83 \cdot 10^{-5}$
16	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$
17	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
21	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
28	$9,70 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
35	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$

**Tableau A7.4. Lixiviation de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique". ( $S/V = 200\text{ cm}^{-1}$ )**

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Th}$ (M)	$C_U$ (M)
2	$9,74 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$
5	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$3,70 \cdot 10^{-7}$
22	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$
27	---	$2,69 \cdot 10^{-6}$
34	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$
51	$5,57 \cdot 10^{-7}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$
65	$7,48 \cdot 10^{-7}$	$4,59 \cdot 10^{-6}$
83	$8,74 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-6}$
90	$5,09 \cdot 10^{-7}$	$5,43 \cdot 10^{-6}$
142	$4,04 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-6}$
160	$3,20 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-6}$

**Tableau A7.5. Lixiviation de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) dans  $HNO_3$   $10^{-1}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "statique".**  
( $S/V = 195\text{ cm}^{-1}$ )

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Th}$ (M)	$C_U$ (M)
5	---	$1,08.10^{-5}$
9	---	$1,82.10^{-5}$
14	$3,09.10^{-5}$	$2,37.10^{-5}$
27	---	$3,49.10^{-5}$
34	---	$4,20.10^{-5}$
44	$4,24.10^{-5}$	$4,85.10^{-5}$
51	---	$4,62.10^{-5}$
58	---	$5,69.10^{-5}$
65	---	$5,02.10^{-5}$
72	$4,55.10^{-5}$	$6,42.10^{-5}$
90	---	$6,10.10^{-5}$
99	---	$6,08.10^{-5}$
112	---	$5,18.10^{-5}$
121	$1,02.10^{-5}$	---
142	$7,43.10^{-6}$	$8,04.10^{-5}$
160	$6,82.10^{-6}$	$7,53.10^{-5}$

**Tableau A7.6. Lixiviation de  $\beta$ -PDTU ( $x = 0,6$ ) dans  $HNO_3$   $10^{-1}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "dynamique".**  
( $S/V = 75\text{ cm}^{-1}$ )

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Th}$ (M)	$C_U$ (M)
6	$8,80.10^{-7}$	$4,18.10^{-7}$
8	$6,50.10^{-7}$	$2,69.10^{-7}$
19	$7,42.10^{-7}$	$2,05.10^{-7}$
22	$8,43.10^{-7}$	$2,18.10^{-7}$
29	$6,65.10^{-7}$	$1,64.10^{-7}$

**Tableau A7.7. Lixiviation de  $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$  dans  $HNO_3$   $10^{-4}M$  ( $\theta = 90^\circ C$ ) en mode "dynamique".**  
( $S/V = 105\text{ cm}^{-1}$ )

Durée de lixiviation (jours)	$C_{Th}$ (M)
4	$2,26.10^{-8}$
7	$4,30.10^{-6}$
8	$4,93.10^{-6}$
16	$4,99.10^{-6}$
25	$4,77.10^{-6}$
29	$4,98.10^{-6}$
33	$5,14.10^{-6}$

## Références bibliographiques

- [1] G. Heisbourg, dans : "*Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de  $ThO_2$  et des solutions solides  $Th_{1-x}M_xO_2$  ( $M = U, Pu$ )*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-03-09, **2004**.
- [2] Programme EVA Application 8,0,0,2 , *Socabim 1996-2001* **1996**.
- [3] M. Evain, dans : "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, **1992**.
- [4] N. Tancrét, dans : "*Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : application à quelques oxydes*", Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, n° 1570, **1995**.
- [5] N. Dacheux, J. Aupiais, *Anal. Chem.*, 69, 2275, **1997**.
- [6] J. Aupiais, C. Aubert, N. Dacheux, *Radiochim. Acta*, 91, 63, **2003**.
- [7] A. Pialoux, B. Touzelin, *J. Nucl. Mater.*, 255, 14, **1998**.
- [8] I. Grenthe, J. Fuger, R. J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, dans : "*Chemical thermodynamics of uranium*", Eds Hans Wanner et Isabelle Forest, OECD Nuclear Energy Agency, North Holland, 340, **1992**.
- [9] I. Grenthe, J. Fuger, R. J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, dans : "*Chemical thermodynamics of uranium*", Eds Hans Wanner et Isabelle Forest, OECD Nuclear Energy Agency, North Holland, 142, **1992**.
- [10] Section 5-23, dans : "*CRC Handbook of chemistry and Physics*", 72<sup>ème</sup> édition, Editor David R. Lide, CRC Press Inc , Boca Raton Ann Arbor Boston, **1991-1992**
- [11] E.R. Vance, M.L. Carter, B.D. Begg, R.A. Day, S.H.F. Leung, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds Smith, Shoemith, Vol 608, 431, **2000**.
- [12] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 41-1422.
- [13] C. Miake, T. Isobe, Y. Yoneda et S. Imoto, *Inorganica Chimica Acta*, 140, 137, **1987**.
- [14] K. Nakamoto, dans : "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Eds John Wiley & Sons, **1986**.
- [15] J.R. Bartlett, R.P. Cooney, *J. Mol. Struct.*, 193, 295, **1989**.
- [16] S.P. Mc Glynn, J.K. Smith, W.C. Neely, *J. Chem. Phys.*, 35, 105, **1961**.
- [17] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, , dans : "*Infrared spectra of inorganic compounds*", Academic Press, 230, **1971**.
- [18] D. Bregiroux, *communication privée*, Thèse de l'Université de Limoges (en cours), **2004**.



## Résumé

Dans le cadre de recherches relatives au conditionnement d'actinides mineurs (Np, Am, Cm) dans des matériaux de type céramique, ce travail de thèse a été dédié à l'incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : la britholite ( $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ ), la solution solide monazite/brabantite ( $\text{Ln}_{1-2x}^{\text{III}}\text{Ca}_x\text{An}_x^{\text{IV}}\text{PO}_4$ ) et le Phosphate-Diphosphate de Thorium  $\beta$ -PDT ( $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Dans l'optique d'une utilisation ultérieure de l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  (étude des effets d'auto-irradiation), les expériences ont donc été menées en utilisant le thorium, l'uranium (IV) et le cérium (IV) comme simulants du plutonium (IV). Pour tous les composés préparés, les synthèses par réaction en phase solide à partir d'oxydes  $\text{AnO}_2$  ont été privilégiées en procédant à des cycles de broyage mécanique/calcination (1200-1400°C) en vue de l'amélioration de l'homogénéité des échantillons.

Les études menées sur la britholite ont conduit à l'incorporation quantitative du thorium jusqu'à 20 % en masse grâce à la substitution couplée ( $\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-}$ ). En revanche, en raison de problèmes d'oxydo-réduction, l'incorporation de l'uranium y est limitée à 5 - 8 % en masse, et s'accompagne systématiquement de la formation de  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ .

Les travaux menés sur le  $\beta$ -PDTU et sur les brabantites à base de thorium et/ou d'uranium (IV) ont abouti pour les deux composés à la préparation de solutions solides homogènes après plusieurs cycles de broyage/calcination.

Pour les trois matériaux, des échantillons monolithiques denses ont été préparés pour tester leur résistance à l'altération. Les durabilités chimiques des brabantites et du  $\beta$ -PDTU se sont révélées proches de celles reportées dans la littérature. Par ailleurs, à la surface des échantillons de britholite-(Nd,Th), la formation de rhabdophane incorporant le thorium a été démontrée.

## Abstract

Three phosphate based ceramics were studied for the immobilization of tri- and tetravalent actinides: britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ , monazite/brabantite solid solutions  $\text{Ln}_{1-2x}^{\text{III}}\text{Ca}_x\text{An}_x^{\text{IV}}\text{PO}_4$  and Thorium Phosphate Diphosphate ( $\beta$ -TPD)  $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ . For each material, the incorporation of thorium and uranium (IV) was studied as a surrogate of plutonium. This work was the early beginning of the incorporation of  $^{239}\text{Pu}$  and/or  $^{238}\text{Pu}$  in order to evaluate the effects of  $\alpha$ -decay on the three crystallographic structures.

The incorporation of tetravalent cations was carried out by dry chemistry methods, using mechanical grinding to improve the reactivity of the initial mixture then the homogeneity of final solid prepared after calcination at high temperature (1200-1400°C).

For britholites, the thorium incorporation was complete for weight loading up to 20 wt.%, leading to the preparation of homogeneous and single phase solid solutions when using the coupled substitution  $(\text{Nd}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}) \Leftrightarrow (\text{Th}^{4+}, \text{SiO}_4^{4-})$ . Due to redox problems, the incorporation of uranium was limited to 5 to 8 wt.% and always led to a two-phase mixture of U-britholite and  $\text{CaU}_2\text{O}_{5+y}$ .

The preparation of homogeneous solid solutions of  $\beta$ -TUPD and of brabantites containing thorium and uranium samples was successfully obtained using three steps of mechanical grinding/calcination.

For each matrix, dense pellets were prepared prior to the study of their chemical behaviour during leaching tests. The chemical durability of brabantites and  $\beta$ -TUPD were found to be close to that reported in literature. The formation of neoformed phases was also evidenced onto the surface of Th-britholite samples.