

Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides Th_(1-chi)M_(chi)O_2 (M=U,Pu)

Guillaume Heisbourg

▶ **To cite this version:**

Guillaume Heisbourg. Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides Th_(1-chi)M_(chi)O_2 (M=U,Pu). Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00005511

HAL Id: tel-00005511

https://theses.hal.science/tel-00005511

Submitted on 2 Apr 2004

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.

UNIVERSITE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES DE
L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Guillaume HEISBOURG

Sujet : 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)

Soutenue le vendredi 12 décembre 2003 devant la Commission d'examen :

M. Francis ABRAHAM	Rapporteur
M. Michel GENET	Président
M. Bernd GRAMBOW	
M. Stéphane GRANDJEAN	
Mme Solange HUBERT	
M. Pierre TOULHOAT	Rapporteur

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Madame Solange Hubert pour m'avoir accueilli au sein du groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université Paris XI d'Orsay et pour avoir dirigé cette thèse durant ces trois années. Sa compétence, sa bonne humeur et tout particulièrement sa gentillesse ont su rendre ce travail passionnant et enrichissant. Je lui exprime toute ma reconnaissance et ma sympathie pour l'attention dont elle a toujours su faire preuve.

Je remercie également Monsieur Michel Genet pour m'avoir guidé vers le domaine de la Radiochimie et pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance de cette thèse.

Je souhaite remercier Messieurs Pierre Toulhoat et Francis Abraham pour avoir accepté d'être rapporteurs ainsi que Messieurs Bernd Grambow et Stéphane Grandjean pour avoir pris part à ce jury.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Nicolas Dacheux pour m'avoir activement et judicieusement conseillé lors de ce travail de recherche ainsi que lors de mon monitorat de l'Enseignement Supérieur. Son professionnalisme, son aide et sa patience m'ont été fort précieux et je voudrais qu'il sache à quel point je lui suis reconnaissant.

J'exprime également ma gratitude à toutes les personnes qui ont pu, par le biais de collaboration et surtout de ferveur scientifique, participer à ce travail. Je pense notamment à Monsieur Philippe Moisy du CEA de Marcoule pour la synthèse et la caractérisation de composés à base de plutonium, à Monsieur Jérôme Ritt de l'IRSN de Fontenay aux Roses pour les nombreux jours d'ICP-MS qu'il a pu m'accorder, à Monsieur Jacques Lambert du LCPME de Nancy pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de réaliser des expériences de spectrométrie de photo-électrons X, à Monsieur Juris Purans pour ses compétences en spectroscopie d'absorption X, à Messieurs Renaud Podor, Alain Köhler et Lionel Aranda de l'Université Henri Poincaré de Nancy pour leurs participations respectives aux expériences de microsonde électronique, de microscopie électronique à balayage et de dilatométrie, à Monsieur Jean Aupiais du CEA de Bruyères le Châtel pour les analyses par électrophorèse capillaire et à Monsieur Philippe Lecoustumer de l'Université de Bordeaux pour les expériences de microscopie électronique à transmission.

Je souhaite également associer à ces remerciements l'ensemble des chercheurs, ingénieurs et secrétaires du groupe de Radiochimie d'Orsay ainsi que les services de reprographie et du magasin pour leur sympathie et leur disponibilité. Que Mesdames Céline Cannes, Blandine Fourest, Claire Lenaour, Catherine Lindecker, Jocelyne Rue et Nicole Tourne et Messieurs Alexi Bessonov, Romuald Drot, Jean-Claude Krupa, Gérard Lagarde, Alexandre Maslennikov, Ahmet Özgümüs, Eric Simoni et Didier Trubert soient remerciés tant pour les qualités humaines que pour leurs compétences scientifiques.

Je tiens à remercier les thésards et les stagiaires que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années et qui ont contribuer grandement à la bonne humeur du laboratoire. Je pense tout particulièrement à Claire Tamain, Olivier Terra et Nicolas Clavier avec qui j'ai pu partager de grands moments ainsi que Claire Lomenech, Anne-Charlotte Thomas, Armelle Kowal, Johan Vandenborre, Pierrick Martinez et Erwan du Fou de Kerdaniel qui de part leur sympathie ont su me permettre d'allier travail et bonne humeur. J'ai une pensée particulière pour Charles Antoine « Mr Garisson » Monteil, Cédric « Goldfinger » Fauvel et Souffiane « Souflabouffe » Mekki qui, au cours de leurs stages, ont pu m'aider directement dans ce travail et ont toujours su faire preuve d'intérêt et de gaieté. J'espère tout simplement que cette expérience fut aussi enrichissante pour eux qu'elle le fut pour moi.

Enfin, je souhaiterais exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui partagent ma vie et qui ont contribué grandement à l'accomplissement de ce travail dans de parfaites conditions. Merci du fond du cœur à Audrey pour tout ce qu'elle représente à mes yeux, à Vincent, David et tous les autres pour leur amitié, à ma famille en région parisienne et en Gironde et à la belle-famille sur la Réunion.

Merci pour tout et bonne lecture !

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction 1

Techniques Expérimentales 7

Partie I : SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE ThO_2 ET $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu) 11

I. Synthèse et caractérisation du dioxyde de thorium, ThO_2 11

I.1. Structure cristallographique du dioxyde de thorium

I.2. Préparation du dioxyde de thorium à partir d'oxalate de thorium

I.2.1. Synthèse de l'oxalate de thorium

I.2.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse ThermoGravimétrique (ATG) sur l'oxalate de thorium

I.2.3. Synthèse du dioxyde de thorium

I.3. Caractérisation de ThO_2 par Diffraction des Rayons X

I.4. Caractérisation morphologique de ThO_2 par MEB

I.5. Caractérisation de surface de ThO_2 par XPS

I.6. Conclusion

II. Synthèse et caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ 25

II.1. Synthèse des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ à partir d'oxalates mixtes de thorium et d'uranium (IV)

II.1.1. Préparation des oxalates de thorium et d'uranium (IV)

II.1.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse ThermoGravimétrique (ATG) de $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, nH_2O$

II.1.3. Préparation des oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$

II.2. Analyse élémentaire et composition chimique des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par PIXE et MASE

II.3. Caractérisation structurale des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

II.3.1. Diffraction des rayons X par la poudre

II.3.2. Spectroscopie d'Absorption X (SAX)

II.3.3. Microscope Electronique à Transmission (MET)

II.4. Caractérisation morphologique des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par MEB

II.5. Caractérisation de surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

II.5.1. Raie O_{1s} des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

II.5.2. Raie U_{4f} des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

II.6. Conclusions concernant les expériences menées sur les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

III. Synthèse et caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}Pu_xO_2$ 47

III.1. Synthèse de $Th_{1-x}Pu_xO_2$

III.2. Analyses chimiques des solides $Th_{1-x}Pu_xO_2$

III.3. Caractérisation des solides $Th_{1-x}Pu_xO_2$

III.3.1. Diffraction des rayons X

III.3.2. Spectroscopie d'absorption X

Partie II : FRITTAGE DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}U_xO_2$ **57**

I. Généralités et mode opératoire **58**

II. Variation des surfaces spécifiques de ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ pulvérulents en fonction de la température de calcination **59**

III. Réalisation des frittés de ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ **61**

IV. Etude de la densification de ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la pression de pastillage et du temps de calcination **62**

IV.1. Détermination des densités apparentes et effectives de ThO_2
IV.2. Détermination des densités apparentes et effectives de $Th_{1-x}U_xO_2$
IV.3. Surface spécifique des frittés
IV.4. Observation des échantillons frittés par MEB
IV.5. Etude dilatométrique
IV.6. Frittage de ThO_2 avec modification des conditions opératoires : frittage en bogue

V. Conclusion **74**

Partie III : LIXIVIATION DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu), ASPECT CINETIQUE **76**

I. Rappels théoriques concernant la dissolution - Expression de la vitesse de dissolution d'un matériau – Données bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2 et UO_2 **78**

I.1. Théories sur la dissolution
I.1.1. Théories sur la dissolution contrôlée par des réactions de surface
I.1.1.1. Théorie de l'état de transition appliquée aux réactions de surface
I.1.1.2. Théorie basée sur la chimie de coordination
I.1.1.3. Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga
I.1.2. Théories sur la dissolution contrôlée par des phénomènes de diffusion
I.2. Définition de la vitesse de dissolution normalisée d'un solide
I.3. Influence du pH sur la vitesse de dissolution d'un matériau
I.4. Influence de la température sur la dissolution
I.5. Influence de la force ionique sur la dissolution
I.6. Allure générale d'une courbe relative à la dissolution d'un matériau
I.7. Rappels bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2 et d'UO_2
I.7.1 Rappels bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2
I.7.2 Rappels bibliographiques concernant la dissolution d'UO_2

II. Protocole expérimental relatifs aux tests de lixiviation **91**

II.1. Etape de lavage des solides
II.2. Mode opératoire des tests de lixiviation
II.2.1 Milieu nitrique
II.2.2 Milieu chlorhydrique
II.2.3 Milieu sulfurique
II.2.4 Milieux naturels

III. Résultats expérimentaux **96**

III.1. Influence du pH sur la dissolution de ThO_2 en milieu nitrique

III.2. Lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.1. Influence de la concentration en protons sur la dissolution de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu nitrique

III.2.2. Influence du taux de substitution du thorium par l'uranium, *x*, dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.3. Influence de la concentration en protons sur la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.3.1. Cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ où $x < 0,5$

III.2.3.2. Cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ où $x > 0,5$

III.2.4. Caractérisation de la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu nitrique par spectroscopie de photo-électrons X

III.2.5. Caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu nitrique par spectroscopie d'absorption X

III.2.6. Loi cinétique de la réaction de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.6.1. Cas où $[HNO_3] \leq 0,1M$ à force ionique constante

III.2.6.2. Cas où $[HNO_3] \geq 0,1M$ à force ionique variable

III.2.7. Influence de la température sur les vitesses de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.8. Discussion et Mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.3. Influence de l'électrolyte sur la dissolution de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$

III.3.1. Lixiviation de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

III.3.1.1. Influence du pH sur la dissolution de ThO_2 en milieu chlorhydrique

III.3.1.2. Influence du pH sur la dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

III.3.1.3. Caractérisation de la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu chlorhydrique par spectroscopie de photo-électrons X

III.3.1.4. Expression de la vitesse de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

III.3.1.5. Mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

III.3.2 Lixiviation de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

III.3.2.1. Dissolution de ThO_2 en milieu sulfurique

III.3.2.2. Dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

III.3.2.3. Caractérisation de la surface de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviée en milieu sulfurique par spectroscopie de photo-électrons X

III.3.2.4. Mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

III.4. Lixiviation de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans des eaux naturelles

III.5. Lixiviation de frittés de la solution solide $Th_{0,0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu nitrique

III.6. Lixiviation de la solution solide $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ en milieu nitrique

IV. Conclusion générale sur les expériences de lixiviation **159**

Partie IV : LIXIVIATION DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu), ASPECT THERMODYNAMIQUE 167

I. Rappels théoriques concernant la solubilité des matériaux 168
Définition du produit de solubilité
I.1. Définition du produit de solubilité
I.2. Détermination expérimentale du produit de solubilité

II. Synthèse et caractérisation de l'hydroxyde de thorium, $Th(OH)_4$ 170
II.1. Préparation de l'hydroxyde de thorium
II.2. Observations par microscopie électronique à balayage
II.3. Caractérisation par XPS

III. Analyses des courbes de dissolution obtenues 173
III.1. Mise en évidence de la saturation sur les courbes de dissolution
III.1.1. Dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 10^{-3}M et 10^{-4}M
III.1.2. Dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 10^{-1}M et 10^{-2}M
III.1.3. Récapitulatif des résultats expérimentaux
III.2. Spéciation des espèces présentes en solution

IV. Localisation des phases secondaires néoformées 181
IV.1. Interprétation des courbes de dissolution par la diffusion
IV.2. Expériences de sursaturation

V. Caractérisations physico-chimiques des phases secondaires néoformées 185
V.1. Diffraction des rayons X
V.2. Observations par microscopie électronique à balayage
V.3. Spectroscopie de photoélectrons X
V.4. Observations par microscopie électronique à transmission

VI. Calculs des produits de solubilité 189

VII. Conclusion 193

Conclusion générale 195

Annexes 200

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Actuellement, les centrales nucléaires du monde entier utilisent majoritairement un combustible à base de dioxyde d'uranium. La fabrication de ce combustible, son passage en réacteur ainsi que son retraitement sont des étapes particulièrement bien maîtrisées par l'industrie nucléaire.

Cependant, l'utilisation de ce combustible dans des réacteurs à neutrons thermiques, comme il est employé actuellement, peut conduire à un épuisement rapide des réserves mondiales d'uranium contrairement à une utilisation dans des réacteurs à neutrons rapides. Par ailleurs, si l'on considère le développement rapide des pays émergents et les risques liés à l'émission de gaz à effet de serre, la part du nucléaire dans le monde est amenée à augmenter, même si la part des énergies renouvelables doit, elle aussi, augmenter au cours du temps (celles ci ne pouvant permettre de satisfaire les besoins de la planète). Ainsi, l'énergie issue de la filière nucléaire continuera d'avoir une place importante parmi les sources d'énergies potentielles, et le développement de nouvelles générations de réacteurs et d'une nouvelle filière est actuellement envisagé.
La surgénération (réacteurs à neutrons rapides pour le combustible à base d'uranium) peut être envisagée car elle permet d'allonger considérablement la durée de vie des ressources en uranium et apparaît comme une solution viable pour un développement constant de tous les pays. Une autre solution envisageable serait la production d'énergie électrique grâce aux réactions de fusion nucléaire mais cette technologie n'est pas maîtrisée à l'heure actuelle. Enfin, le cycle au thorium peut aussi être une alternative intéressante dans la mesure où il répond à trois critères importants pour une acceptation de l'énergie nucléaire : la destruction des stocks d'actinides les plus radiotoxiques, l'utilisation d'un noyau fertile et abondant comme combustible, ^{232}Th, et la minimisation de la production d'actinides mineurs.
Le thorium peut être employé dans divers types de réacteurs **[Bou-98]** (à eau sous pression, à neutrons rapides, à eau lourde, à gaz, à sels fondus à spectres thermique ou rapide). Plusieurs pays ont expérimenté avec succès le combustible à base de thorium (USA **[Her-01]**, Inde **[Bal-91,Sun-98]**, Hollande **[Üna-00]**, Royaume-Uni **[Una-00]**, Allemagne **[Fac-97]**, Italie **[Sch-99]**) mais seule l'Inde a émis de réelles volontés pour un développement dans un avenir proche de la filière au thorium.
Les réserves de thorium sont réputées 3 à 4 fois supérieures à celles d'uranium ce qui représente environ 15 grammes par tonne dans l'écorce terrestre. De plus, ce radionucléide de faible activité spécifique (période de 14 milliards d'années) absorbe facilement les neutrons,

surtout lents, et produit du protactinium 233 qui décroît par désintégration β^- en uranium 233, élément fissible sous flux de neutrons selon la filiation :

$$^{232}\text{Th}\ (n,\ \gamma) \rightarrow\ ^{233}\text{Th}\ (\beta^-,\ 22{,}3\ \text{min}) \rightarrow\ ^{233}\text{Pa}\ (\beta^-,\ 27{,}0\ \text{jours}) \rightarrow\ ^{233}\text{U}$$

Le thorium 232 est donc un isotope fertile qui peut générer l'uranium 233, de manière identique à la formation du plutonium 239 à partir de l'uranium 238. L'uranium 233 est un isotope fissile dont les propriétés neutroniques se comparent favorablement à celles de l'uranium 235 (radionucléide naturel) et du plutonium 239 (radionucléide artificiel), dont les réactions de fission produisent dans nos réacteurs actuels l'énergie thermique permettant d'obtenir indirectement l'électricité. L'uranium 233 possède le meilleur rapport du nombre de neutrons émis par fission sur nombre de neutrons capturés en spectre thermique ce qui rend son utilisation possible dans les réacteurs actuels à eau légère [Bou-98]. Néanmoins, contrairement à l'uranium naturel qui comprend 0,7 % de son isotope 235 fissile, le thorium 232 ne peut soutenir une réaction en chaîne. Il nécessite donc l'ajout d'un élément fissile comme l'uranium 233 ou 235 ou le plutonium 239. Après cette étape, la production d'uranium 233 assure la réactivité nécessaire en réacteur si le gain de régénération est suffisant. Une autre possibilité serait de coupler un réacteur de type sous-critique à un accélérateur de particules permettant de créer des neutrons par réactions nucléaires de spallation sur des cibles métalliques (projet Rubbia [Her-01]). Dans ce cas, la réaction en chaîne n'est pas auto-entretenue, et le comportement en situation accidentelle est plus facile à gérer. Cependant, ces réacteurs doivent être couplés à un accélérateur de protons de haute intensité, pour former un réacteur hybride, ce qui représente un ensemble de défis technologiques de taille.

L'un des atouts majeurs du cycle au thorium est qu'il permet de produire beaucoup moins d'actinides à vie longue que le cycle à l'uranium, du fait du nombre de protons plus faibles pour le thorium par rapport à l'uranium, ce qui constitue un avantage significatif pour la réduction de la radiotoxicité des déchets nucléaires. Il permet également l'incinération du plutonium 239 sans créer de quantité trop importante de radionucléides à vie longue. Le combustible usé au thorium pourrait émettre jusqu'à 100 fois moins de neutrons car il contiendrait 100 fois moins de plutonium et pas ou peu d'actinides mineurs (américium, curium) par rapport au combustible à base d'uranium [Vap-96]. La manipulation du combustible usé s'en trouverait donc facilitée. Le seul actinide s'accumulant dans le combustible au thorium est l'uranium 232 (72 ans de période radioactive) se formant par capture neutronique sur le protactinium 231 (33000 ans de période radioactive), autre radionucléide formé dans ce combustible. Ces deux radionucléides sont responsables de la majorité de l'activité du combustible au thorium usé et ils sont formés d'après les réactions suivantes :

$$^{232}\text{Th}\ (n,\ 2n) \rightarrow\ ^{231}\text{Th}\ (\beta^-,\ 25{,}5\ \text{h}) \rightarrow\ ^{231}\text{Pa}\ (\alpha,\ 33000\ \text{ans})$$

$$^{231}\text{Pa}\ (n,\ \gamma) \rightarrow\ ^{232}\text{Pa}\ (\beta^-,\ 1{,}3\ \text{j}) \rightarrow\ ^{232}\text{U}\ (\alpha,\ 72\ \text{ans})$$

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le combustible à base de thorium peut accepter de fortes températures, la température de fusion de ThO_2 étant d'environ 3300°C (2600°C pour UO_2), ce qui permet de l'utiliser dans les réacteurs à haute température et donc d'obtenir un meilleur taux de combustion c'est à dire une puissance accrue **[Lun-98]**.

Enfin, le produit de solubilité du dioxyde de thorium ($\log K^0_{sp} = -53{,}2 \pm 0{,}4$ à force ionique nulle **[Nec-03]**) étant extrêmement faible, et le thorium ayant un seul degré d'oxydation stable (IV) en solution (contrairement à l'uranium), ce combustible peut constituer sa propre barrière de confinement et il peut être envisageable de le stocker directement dans un site géologique profond. Des gisements naturels de thorianite **[Moi-85]** et d'uranothorianite **[Moi-98]** existent, notamment à Madagascar, et prouvent que ces minéraux sont stables depuis plusieurs centaines de millions d'années en milieu naturel **[Bou-00]**.

Afin d'évaluer l'impact radiologique d'un combustible à base de thorium stocké en site géologique profond, comparativement à un combustible à base d'uranium, l'utilisation de codes de calcul géochimiques (par exemple le code MELODIE développé par l'IRSN) permet d'estimer le comportement à long terme des radionucléides qui peuvent être relâchés par le combustible. L'utilisation de ces codes exige la connaissance de données expérimentales telles que le produit de solubilité et la vitesse de dissolution du dioxyde de thorium dans les conditions des sites de stockage, ainsi que les solubilités des radionucléides formés dans le combustible (produits de fission, actinides majeurs et mineurs).
Dans une première approximation, il est généralement admis que le relâchement des actinides et des produits de fission est contrôlé par la dissolution de la matrice oxyde. Dans le cas de combustibles mixtes à base de thorium de type MOX, certains actinides introduits dans le combustible (uranium et plutonium) ou formés dans le combustible irradié (protactinium, uranium, neptunium, plutonium et américium) peuvent avoir des degrés d'oxydation différents de l'actinide majeur constituant le combustible ou peuvent changer de degré d'oxydation à l'interface solide-solution, sous une forme chimique plus soluble, au contact des milieux aqueux susceptibles d'être présents. Ces combustibles forment des solutions solides car ils peuvent contenir de 8 à 15% d'isotopes d'uranium ou de plutonium fissiles, susceptibles de se trouver sous une forme chimique oxydée plus soluble que l'actinide majoritaire. Une question importante qui se pose pour l'évaluation du comportement à long terme d'un combustible à base de thorium de type MOX concerne l'influence de l'introduction d'un actinide ayant un degré d'oxydation différent de l'actinide majoritaire

constituant le combustible sur la durabilité chimique du solide, particulièrement dans des conditions pénalisantes où l'actinide introduit peut être oxydé sous une forme plus soluble que la matrice primaire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail effectué dans ce mémoire. Dans le cas d'un combustible mixte ThO_2-UO_2, la grande capacité de l'uranium à être oxydé au contact de solutions aqueuses peut-elle influencer la vitesse de dissolution du combustible ? Les actinides de degrés d'oxydation différents sont-ils relâchés d'une solution solide de manière congruente ? Si de nombreuses études sur les processus de dissolution de composés purs ou irradiés UO_2 ont été réalisées dans divers milieux aqueux, peu d'études d'altération ont été effectuées sur ThO_2. Par ailleurs, aucune étude n'est mentionnée dans la littérature concernant les processus de dissolution de solutions solides de dioxydes mixtes d'actinides. Cette option de stockage direct d'un combustible mixte en site géologique profond nécessite une compréhension fondamentale des phénomènes de dissolution et de rétention des radionucléides pour éviter leur dissémination dans l'environnement par les eaux souterraines.

Le travail développé dans ce mémoire correspond à l'étude des propriétés d'incorporation et de rétention de certains actinides introduits en substitution au thorium dans des dioxydes mixtes ThO_2-MO_2, avec M = U, Pu, comparativement à la matrice pure ThO_2. L'uranium naturel constitué principalement de l'isotope U^{238} (période de $4{,}47.10^9$ années) et le plutonium issu du retraitement, et principalement constitué de l'isotope Pu^{239} (période de 24500 ans), ont été les deux actinides considérés car ils correspondent aux éléments susceptibles d'être incorporés dans les combustibles à base de dioxyde de thorium.

La première partie de ce travail sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ formées par substitution du thorium par l'uranium ou le plutonium. Plusieurs compositions ont été synthétisées par voie humide en coprécipitant les actinides dissous sous forme d'oxalate, avec des fractions molaires d'actinides introduits variant de 0,1 à 0,9. Chacun des composés $Th_{1-x}U_xO_2$ et $Th_{1-x}Pu_xO_2$ a été caractérisé en utilisant plusieurs techniques de caractérisation structurale (DRX, EXAFS, MET, PIXE, MASE), morphologique (MEB) et surfacique (BET, XPS).

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés dans la deuxième partie de ce travail à la mise au point des conditions de frittage de ThO_2 et des solutions solides formées avec l'uranium. Les propriétés de densification de plusieurs échantillons ont également été étudiées. Le frittage non réactif des solides pulvérulents a été réalisé pour plusieurs pressions de pastillage et différentes températures de calcination. Des expériences de dilatométrie, des mesures de densités relatives effectives et apparentes et des observations par microscopie électronique à

balayage ont alors permis d'améliorer les conditions de frittage conduisant à la préparation de pastilles frittées de faible porosité.

L'étude de la rétention des radioéléments relâchés par ThO_2, UO_2 et par les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ et $Th_{1-x}Pu_xO_2$ fait l'objet de la troisième partie de ce travail en considérant plus particulièrement l'aspect cinétique de la dissolution de ces solides pulvérulents et frittés. Du fait de la très faible vitesse de dissolution de ThO_2, les expériences de lixiviation ont été réalisées dans des milieux fortement acides pour accélérer les mécanismes de dissolution, et en milieu peu complexant et oxydant tel que l'acide nitrique afin de comprendre et mettre en équation les processus de dissolution de solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ dans lesquelles l'actinide introduit, par exemple U(IV), peut être oxydé sous une forme plus soluble au contact avec le lixiviat. Ainsi, nous établirons l'expression de la vitesse de dissolution de ces matériaux après avoir étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que l'acidité, la force ionique et la température du lixiviat ainsi que la fraction molaire en uranium contenu dans les solides. Dans un deuxième temps, l'influence du sel de fond (contenant des espèces pouvant être rencontrées dans les sites de stockage telles que les anions Cl^- et SO_4^{2-}) sur la dissolution des solides a également été étudiée. Enfin, les vitesses de dissolution normalisées des solides ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ ont été déterminées dans des eaux naturelles de compositions différentes et comparées aux résultats obtenus par extrapolation linéaire à partir des courbes de dissolution en milieu nitrique, ainsi qu'aux valeurs de la littérature obtenues pour différentes matrices de conditionnement actuellement étudiées dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.

Enfin, dans la dernière partie du mémoire, les tests de lixiviation effectués sur les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ riches en uranium ont permis d'étudier l'aspect thermodynamique de la dissolution dès lors que la saturation du lixiviat est atteinte, la précipitation de phases secondaires étant alors observée. Les valeurs des produits de solubilité calculés pour les phases secondaires formées après lixiviation des différentes compositions de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ pour différentes valeurs de pH ainsi que la caractérisation des solides lixiviés permettront de discuter sur la nature de ces phases néoformées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Bal-91] : M.R. Balakrishnan, *Nuclear Engineering International*, **1991**, 50.

[Bou-98] : B. Bouquin, *"Qu'est-ce que le cycle du thorium ?", CLEFS CEA*, **1998**, n° 38.

[Bou-00] : P. Boulvais, S. Fourcade, B. Moine, G. Gruau, M. Cuney, *LITHOS*, **2000**, 53, 117.

[Fac-97] : J. Fachinger, H. Brücher, R. Duwe, *IAEA Technical Committee Meeting on Gas Cooled Reactor Decommissioning, Fuel Storage and Waste Disposal*, **1997**, Allemagne.

[Her-01] : J.S. Herring, P.E. MacDonald, K.D. Weaver, C. Kullberg, *Nuclear Engineering and Design*, **2001**, 203, 65.

[Lun-98] : M. Lung, O. Gremm, *Nuclear Engineering and Design*, **1998**, 180, 133.

[Moi-85] : B. Moine, C. Rakotondratsima, M. Cuney, *Bulletin de Minéralogie*, **1985**, 108, 325.

[Moi-98] : B. Moine, A. Ramambazafy, M. Rakotondrazafy, B. Ravololomiandrinarivo, M. Cuney, P. De Parseval, *Mineralogical Magazine*, **1998**, 62A, 999.

[Nec-03] : V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, 253.

[Sch-99] : J.P. Schapira, R.K. Singhal, *Nuclear Technology*, **1999**,128, 25.

[Sun-98] : A.R. Sundararajan, L.V. Krishnan, P. Rodriguez, *Progress in Nuclear Energy*, **1998**, 32, 289.

[Üna-00] : T. Ünak, *Progress in Nuclear Energy*, **2000**, 37, 137.

[Vap-96] : E.I. Vapirev, V.I. Dimitrov, T.J. Jordanov, I.D. Christoskov, *Nuclear Engineering and Design*, **1996**, 167, 105.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Techniques expérimentales

Les analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ont été effectuées à l'aide d'un dispositif SETARAM TG-DTA/DSC permettant d'obtenir les deux mesures simultanément. Le solide est chauffé dans un creuset en platine sous atmosphère inerte (hélium) entre 25 et 1000°C avec une rampe de montée en température de 5°C.mn^{-1}.
L'analyse thermique différentielle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et un creuset de référence. Dès qu'une réaction chimique ou qu'un changement d'état se produit, une certaine quantité de chaleur est échangée ce qui se traduit par l'apparition d'un pic endo- ou exothermique sur la courbe. L'analyse thermogravimétrique permet, quant à elle, de mesurer la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température.

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS PW 1050/70 en utilisant la raie $K_{\alpha\ (1+2)}$ du cuivre (λ=0,15418 nm) et un filtre de nickel. Ils ont été réalisés sur un domaine angulaire s'étendant de 5 à 60° avec une vitesse d'acquisition de 1°.min^{-1}. Afin de préciser les positions angulaires des pics de diffraction, l'utilisation de silicium métallique (fiche JCPDS n° 27-1402) en tant qu'étalon interne a été adoptée.

Les analyses PIXE ont été effectuées au moyen de l'accélérateur AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire) tandem de 4 MeV du LRMF du Musée du Louvre. Un flux d'ions délivré par un accélérateur permet d'exciter les couches profondes des atomes (éjection d'un électron) et peut ainsi conduire à l'émission de rayons X caractéristiques de l'atome (fluorescence X).
Les expériences ont été réalisées sur la ligne de faisceau équipée d'un dispositif permettant l'extraction du faisceau d'ions dans l'air. Deux détecteurs à semi-conducteur Si(Li) sont placés devant la cible, l'un sert à détecter les rayons X de faibles énergies (de 0,8 à 10 keV), l'autre les rayons X d'énergies plus élevées (> 4 keV). Les spectres X enregistrés à l'aide d'un analyseur multi-canaux sont transférés sur un ordinateur afin de procéder aux calculs. Pour l'analyse de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, des protons de 3 MeV ont été utilisés (un courant d'hélium entre la cible et les détecteurs permet d'éviter une trop grande absorption en rayons X de faible énergie).
La méthode PIXE est une méthode multi-élémentaire d'analyse (tous les éléments dont Z > 10 peuvent être détectés) ; la mesure de l'intensité des raies (après déconvolution) permet de

calculer les teneurs des éléments présents dans le solide, aucun standard n'étant nécessaire contrairement à un grand nombre de méthodes.

Les expériences de microanalyse par sonde électronique (MASE) ont été effectuées à l'Université Henri Poincaré de Nancy en utilisant un appareil CAMECA SX50 fonctionnant avec une tension d'accélération de 15kV et une intensité de 10 nA. Un faisceau d'électrons fortement accélérés irradie une faible surface (1 μm^2) de l'échantillon à analyser. Le rayonnement émergent est analysé dans un spectromètre afin d'identifier les différentes radiations caractéristiques qui le composent et de connaître ainsi les éléments présents dans le faible volume concerné (1 μm^3) ; il est ainsi possible de quantifier ces informations en comparant les intensités des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence (les échantillons étalons utilisés étant, pour notre étude, le dioxyde de thorium (raie M_α du thorium) et le dioxyde d'uranium (raie M_β de l'uranium)).

Les analyses de spectroscopie de photoélectrons X, dont le principe est décrit en annexe 5, ont été réalisées au LCPME de Nancy sur un analyseur hémisphérique VSW HA150 en mode FAT (Fixed Analyser Transmission). Les expériences ont été effectuées en utilisant comme source de rayons X la raie K_α du magnésium, à 1253,6 eV, sous une tension de 15 kV et une intensité de 10 mA. Elles ont été réalisées sous vide (environ 10^{-9} mbar) sur les échantillons pulvérulents déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre. Les spectres obtenus ont été recalés à l'aide de l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone de contamination du fait d'un décalage entre les énergies de liaison mesurées et les énergies de liaison réelles provenant de la non-conductivité de nos échantillons. La déconvolution des pics a été effectuée avec le logiciel XPSPeak3.0.

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées à l'aide d'un appareil COULTER SA3100 selon la méthode BET décrite en Annexe 5. Préalablement à la mesure, un dégazage de l'échantillon est réalisé pendant 3 heures à 200°C pour ThO_2 et pendant 10 heures à 80°C pour $Th_{1-x}U_xO_2$ (ces solides présentant des risques d'oxydation à haute température). Les mesures ont été effectuées systématiquement 3 fois sur chaque échantillon.

Les analyses de spectrométrie d'absorption X dont le principe est décrit en Annexe 5 ont été effectuées sur la ligne « chaude » D44 du synchrotron LURE DCI (Orsay) sur les solides non lixiviés. Le faisceau monochromatique incident est obtenu au moyen d'un double cristal de germanium (400) et de deux chambres à ions contenant de l'argon.
Les analyses sur les solides lixiviés ont été réalisées sur la ligne ROBL du synchrotron ESRF (Grenoble) où le faisceau monochromatique est obtenu à l'aide de cristaux de silicium (111).

Les échantillons pulvérulents ont été finement broyés, mélangés à de la cellulose puis pastillés. L'épaisseur des pastilles a été choisie de telle manière à ce que les sauts d'adsorption (pic XANES) soient significatifs (compris entre 0,2 et 0,8). Entre trois et dix spectres ont été enregistrés puis moyennés pour chaque seuil et le dépouillement des spectres a été réalisé à partir du logiciel EDA.

La densité des échantillons frittés a été mesurée soit par pycnométrie à eau, par pesée directe, ce qui permet de déterminer les porosités ouverte et fermée des compacts de poudre, soit par pycnométrie à hélium, à l'aide d'un ultrapycnomètre 1000 QUANTACHROME, ce qui permet de déterminer la porosité fermée des compacts de poudre (l'hélium, contrairement à l'eau, ayant accès à la porosité ouverte des frittés). La densité mesurée a été calculée en moyennant au moins dix valeurs obtenues.

L'analyse des échantillons par MEB a été réalisée à l'Université Henri Poincaré de Nancy sur un microscope HITACHI S2500 (résolution maximale de 2,5 nm) muni d'un filament en hexaborure de lanthane et d'un système d'analyse EDS de type Kevex (résolution de 115 eV).

L'analyse des échantillons par MET a été réalisée à l'Université Paul Sabatier de Toulouse avec un appareil PHILIPS CM30 équipé d'une lentille objectif à haute résolution. Les échantillons ont été broyés dans l'éthanol dans un mortier en carbure de bore, puis déposés sur une grille en carbone.
Lors de l'analyse, un faisceau monocinétique parallèle d'électrons est focalisé sur un échantillon mince (épaisseur inférieure à 100 nm). Deux types de faisceaux d'électrons sont alors générés : un faisceau non dévié (transmis) et des faisceaux diffractés dans des directions discrètes de l'espace réciproque et obéissant à la relation de Bragg si le matériau est cristallisé. Ces faisceaux sont exploités par la lentille du MET pour former une image agrandie de la texture et de la structure de l'échantillon. Afin de caractériser les solides, plusieurs modes de la microscopie peuvent être utilisés :

- Fond Clair Contrasté (FCC) : le fond clair contrasté est obtenu en sélectionnant, à l'aide d'un diaphragme objectif, le faisceau transmis pour former une image de la texture de la zone traversée par le faisceau. Une image en contraste d'amplitude est alors obtenue.

- Fond Noir (FN) : en filtrant l'image par un petit diaphragme objectif que l'on maintient parallèlement à l'axe des lentilles tout en inclinant le faisceau incident, on peut sélectionner un faisceau diffracté correspondant à une famille de plans réticulaires hkl déterminée et obtenir une image brillante sur un fond sombre de la zone qui a émis le faisceau.

- Franges du Réseau (FR) : lorsque les faisceaux directs et indirects d'une même famille de faisceaux diffractés hkl passent à travers un diaphragme convenablement choisi, ils interfèrent et donnent une système de franges alternativement sombres et brillantes dont l'espacement et la direction reproduisent ceux des plans réticulaires hkl. Une image en contraste de phase est alors obtenue.

- Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS) : seule la surface de l'échantillon sélectionnée par le diaphragme génère une image de la structure dans l'espace réciproque si les domaines cohérents suivent la loi de Bragg.

Etant donné les faibles concentrations des prélèvements réalisés lors des tests de lixiviation, des mesures par ICP-MS effectuées sur un appareil FISONS Plasma Quad (IRSN - Fontenay aux Roses) ont été développées pour déterminer les concentrations en thorium et en uranium après dilution dans de l'acide nitrique 1 à 2 % volumique et ajout d'étalons internes (1 ppb de bismuth et de terbium). Les dilutions ont été effectuées de telle sorte que la concentration du sel de fond (KNO_3) reste constante afin d'éviter certains phénomènes liés à l'ionisation au sein du plasma et conduisant à des instabilités.

Le dosage de l'uranium pour les tests de lixiviation sur UO_2 a été effectué par scintillation liquide α PERALS. Le prélèvement de 100µL centrifugé à 13000 $tr.min^{-1}$ est alors dilué dans 5,9 mL d'acide nitrique 10^{-1}M puis une extraction liquide-liquide est effectuée par 1,5 mL de cocktail scintillant ALPHAEX. Enfin, 1 mL de phase organique est prélevé, après centrifugation à 2000 $tr.min^{-1}$ pendant 5 minutes ou décantation pendant une nuit, et l'activité de l'échantillon est mesurée, après que ce dernier ait été dégazé à l'aide d'argon, directement par scintillation.
De la même manière, le dosage du plutonium dissous lors des tests de lixiviation sur $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ a été réalisé par la technique PERALS mais après un cycle d'oxydo-réduction permettant de stabiliser la totalité du plutonium dissous au degré d'oxydation (IV). Après dilution dans l'acide nitrique 10^{-1}M, une faible masse d'acide ascorbique est ajoutée de manière à réduire la totalité du plutonium dissous au degré d'oxydation (III), puis du nitrite de sodium, $NaNO_2$, est ensuite ajouté ce qui permet d'oxyder Pu^{3+} en Pu^{4+}. Le plutonium est alors extrait quantitativement par le cocktail scintillant ALPHAEX. Les rendements d'extraction de l'uranium, (IV) et (VI), et du plutonium (IV) sont, dans ces conditions expérimentales, supérieurs à 95%.

CHAPITRE I : SYNTHESE ET CARACTERISATION

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

I. Synthèse et caractérisation du dioxyde de thorium : ThO_2

Les propriétés physico-chimiques ainsi que la vitesse de dissolution des solides synthétisés peuvent varier fortement en fonction de la voie de synthèse employée et du traitement thermique effectué car elles sont fortement dépendantes du degré de cristallinité et de la surface spécifique du matériau. Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour synthétiser le dioxyde de thorium.

Par voie sèche, le nitrate de thorium, de formule $Th(NO_3)_4$, nH_2O ($4 \leq n \leq 5$), peut être décomposé directement en dioxyde de thorium par traitement thermique à haute température (dès 500°C) [Kan-58,Pop-74,Pal-82,Pal-86]. L'avantage de cette technique est, avant tout, sa grande simplicité. Néanmoins, cette voie de synthèse entraîne une grande disparité dans la distribution de taille des particules de dioxyde de thorium obtenues.

L'obtention de solide ayant une distribution de taille de particules plus homogène est favorisée en procédant à une synthèse par voie humide. Les ions thorium, Th^{4+}, sont précipités par ajout d'anions tels que les ions carbonate [Kan-58], hydroxyde [Kan-58,Viv-69,Mit-83,Mit-83bis,Gan-89] ou oxalate [Eye-55,Kan-58,Pop-74,Whi-81,Okt-01]. Après filtration, lavage et séchage, le précipité est décomposé par traitement thermique à haute température en dioxyde de thorium. La morphologie et la taille des grains de dioxyde de thorium obtenues par voie humide, sont homogènes et, en grande partie, contrôlées par la réaction de précipitation. La vitesse de précipitation joue donc un rôle prépondérant et doit être relativement faible de manière à ce que les particules soient les plus fines possibles, de taille et de morphologie homogènes, ce qui est souhaitable si le produit pulvérulent est destiné à être fritté. En effet, les pastilles frittées posséderont une densification optimale dans ces conditions expérimentales du fait de la surface spécifique importante du produit pulvérulent initial.

Des études, ayant pour but de comparer la qualité finale de plusieurs échantillons de dioxyde de thorium issus de différents précurseurs, ont permis de conclure que les ions oxalate sont ceux qui conduisent, après traitement thermique à haute température, au dioxyde de thorium pulvérulent ayant des distributions de taille et de morphologie de grains les plus faibles ainsi qu'un meilleur degré de cristallinité [Kan-58,Bar-99].

C'est donc le procédé par précipitation en milieu oxalate qui a été choisi pour entreprendre la synthèse du dioxyde de thorium utilisé.

D'autres procédés de synthèse, permettant d'obtenir des solides de granulométrie plus faible et de meilleure homogénéité, existent mais nécessitent des équipements particuliers.
C'est le cas, par exemple, de l'utilisation d'une agitation par ultrasons en substitution d'une agitation mécanique lors de l'étape de précipitation qui permet d'obtenir des solides de plus forte surface spécifique et ce proportionnellement à la fréquence des ultrasons, et ayant une température de décomposition par traitement thermique plus faible dans le cas de la précipitation oxalique **[Okt-01]**.

De même, le procédé de synthèse SOL-GEL est idéalement adapté à la réalisation de dioxyde de thorium pulvérulent et destiné à être fritté **[Haa-72,Yam-84,Bal-94,Yam-94]**. Ce procédé consiste à réaliser une solution colloïdale de dioxyde de thorium, par dénitration en conditions hydrothermales d'une solution de nitrate de thorium, puis à disperser cette solution dans un fluide organique en fines gouttelettes ce qui a pour effet d'éliminer l'eau et d'obtenir des particules solides colloïdales. Ces particules sont ensuite séchées puis traitées à haute température ce qui conduit à l'obtention de microsphères de dioxyde de thorium parfaitement sphériques de taille nanométrique.

I.1. Structure cristallographique du dioxyde de thorium

Le dioxyde de thorium cristallise dans un système Cubique Faces Centrées (groupe d'espace Fm3m), de type CaF_2, dont le paramètre de maille est : a = (5,5975 ± 0,0002) Å **[Coh-66]**.
La maille de la structure cristalline est représentée sur la Figure 1. Les atomes de thorium occupent les sites situés aux sommets ainsi qu'au centre de chaque face de la maille tandis que les atomes d'oxygène occupent les sites situés au centre des huit cubes formant la maille. L'empilement des ions Th^{4+} délimite ainsi des cavités tétraédriques occupées par les ions O^{2-}. Par conséquent, la coordinence du thorium dans cette structure est égale à VIII.

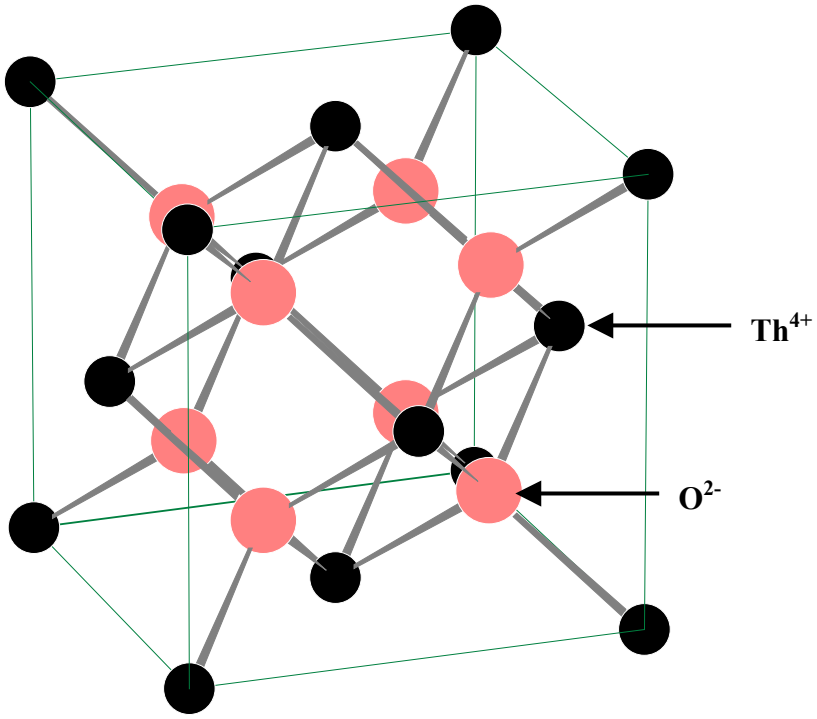


Figure 1 : Représentation de la structure cristalline du dioxyde de thorium.

I.2. Préparation du dioxyde de thorium à partir d'oxalate de thorium

La synthèse de ThO_2 est réalisée par voie humide par précipitation du thorium dissous sous forme d'oxalate de thorium. Le précipité obtenu est alors traité à haute température, ce qui conduit à la décomposition de l'oxalate de thorium en dioxyde de thorium.

I.2.1. Synthèse de l'oxalate de thorium

Pour effectuer la synthèse de l'oxalate de thorium, le nitrate de thorium, $Th(NO_3)_4$, $5H_2O$, est dissous dans l'eau déionisée à raison de 100 $g.L^{-1}$ (0,175 M). Une solution d'acide oxalique est préparée par dissolution de $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ dans l'eau déionisée à raison de 60 $g.L^{-1}$ (0,476 M). Les deux solutions de même volume sont alors mélangées lentement à l'aide d'une pompe péristaltique (60 $mL.h^{-1}$). L'excès d'ions oxalate permet d'assurer la précipitation quantitative du thorium en raison du très faible produit de solubilité de l'oxalate de thorium (K_s ($Th(C_2O_4)_2$, nH_2O) = $10^{-24,96}$ à I =0 [Iup]). Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'aide d'eau déionisée, filtré sur verre fritté, séché sous vide, puis broyé manuellement dans un mortier en porcelaine.

La réaction de précipitation peut s'écrire :

$$Th^{4+} + 2\,H_2C_2O_4 + n\,H_2O \longrightarrow Th(C_2O_4)_2, nH_2O \downarrow + 4\,H^+ \qquad (1)$$

I.2.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse ThermoGravimétrique (ATG) sur l'oxalate de thorium

Des analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ont été effectuées sur l'oxalate de thorium fraîchement synthétisé, $Th(C_2O_4)_2$, nH_2O ($m_{initiale}$ = 32,2mg). Les courbes ATD/ATG enregistrées pour ce solide sont présentées sur la Figure 2.

Le couplage de ces deux mesures nous informe sur la nature des transformations chimiques se produisant lors de la calcination de l'oxalate de thorium hydraté et d'appréhender les mécanismes de décomposition des groupements oxalate en groupements oxyde par traitement thermique.

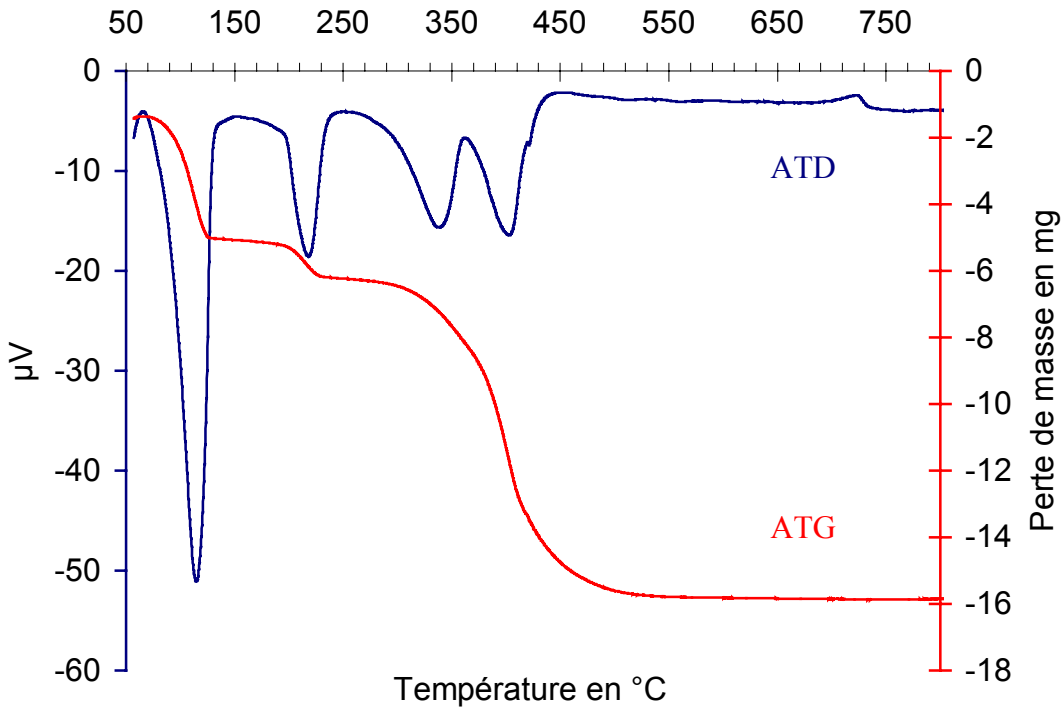


Figure 2 : Courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétrique de $Th(C_2O_4)_2$, nH_2O.

La courbe d'ATG montre une perte de masse relative finale d'environ 45% après obtention du dioxyde de thorium. Sur la base de cette valeur et compte tenu des matières volatiles éliminées, l'oxalate de thorium préparé est tétrahydraté : $Th(C_2O_4)_2$, 4 H_2O.

Quatre pics endothermiques localisés à 100°C, 200°C, 310°C et 380°C sont observés sur la courbe d'ATD. D'après la littérature, le premier pic peut être attribué au départ de l'eau constitutionnelle faiblement liée tandis que le deuxième pic correspond à la perte de l'eau constitutionnelle plus fortement liée [Hei-66,Guy-73]. Les troisième et quatrième pics endothermiques correspondent à la décomposition des groupements oxalate par élimination de monoxyde et de dioxyde de carbone. Cette décomposition s'effectue donc certainement en deux étapes.

Une perte de masse d'environ 11 % a pu être observée pour le premier pic endothermique, ce qui correspond au départ de trois molécules d'eau, tandis que pour le second pic endothermique, la perte de masse de l'échantillon de près de 4 % est en bon accord avec le départ de la molécule d'eau restante.

Les pertes de masse correspondants aux troisième et quatrième pics endothermiques ne sont pas clairement séparées mais peuvent être déconvoluées en deux fractions de, respectivement, 11 % et 19 %, ce qui doit vraisemblablement correspondre au départ de deux molécules de monoxyde de carbone puis à celui de deux molécules de dioxyde de carbone.

Ainsi, le mécanisme proposé de décomposition de l'oxalate de thorium tétrahydraté lors du traitement thermique peut s'écrire suivant les réactions chimiques ci-dessous :

$$\textit{1}^{\textit{ère}}\ \textit{étape} : \quad Th(C_2O_4)_2, 4\,H_2O \xrightarrow{\theta = 100°C} Th(C_2O_4)_2, H_2O + 3\,H_2O\uparrow \qquad \textbf{(2)}$$

$$\textit{2}^{\textit{ème}}\ \textit{étape} : \quad Th(C_2O_4)_2, H_2O \xrightarrow{\theta = 200°C} Th(C_2O_4)_2 + H_2O\uparrow \qquad \textbf{(3)}$$

$$\textit{3}^{\textit{ème}}\ \textit{étape} : \quad Th(C_2O_4)_2 \xrightarrow{\theta = 310°C} Th(CO_3)_2 + 2\,CO\uparrow \qquad \textbf{(4)}$$

$$\textit{4}^{\textit{ème}}\ \textit{étape} : \quad Th(CO_3)_2 \xrightarrow{\theta = 380°C} ThO_2 + 2\,CO_2\uparrow \qquad \textbf{(5)}$$

Au voisinage de 720°C, un pic exothermique de faible intensité peut être observé, ce qui pourrait être attribué à la cristallisation du dioxyde de thorium.

I.2.3. Synthèse du dioxyde de thorium

Par calcination à haute température, supérieure à 400 °C, l'oxalate de thorium conduit donc à la formation du dioxyde de thorium selon la réaction :

$$Th(C_2O_4)_2, 4H_2O \xrightarrow{\theta = 380°C} ThO_2 + 2\,CO_2\uparrow + 2\,CO\uparrow + 4\,H_2O\uparrow \qquad \textbf{(6)}$$

Cette étape de calcination est réalisée dans des creusets en alumine placés dans un four tubulaire sous atmosphère inerte (argon), ce qui permet d'une part de procéder à l'élimination efficace des matières volatiles et d'autre part, de se placer dans les mêmes conditions expérimentales que lors du traitement thermique des composés possédant de l'uranium tétravalent (voir chapitre suivant). Les solides obtenus peuvent être calcinés de nouveau sous air de manière à éliminer les traces de carbone résiduelles présentes dans le solide, provenant de la décomposition incomplète des groupements oxalate.

Les masses de dioxyde de thorium ainsi synthétisé ont varié entre 1 et 20 grammes. Plusieurs synthèses ont été effectuées à différentes températures de calcination. Le rendement de synthèse, dans ces conditions expérimentales, a toujours atteint des valeurs supérieures à 99%.

I.3. Caractérisation de ThO_2 par Diffraction des Rayons X

Les produits synthétisés ont d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X par la poudre, ce qui a permis d'identifier le composé en comparant la position des raies de diffraction observées aux données disponibles dans la littérature (fichiers JCPDS).
Ces diffractogrammes ont été enregistrés sur l'oxalate de thorium fraîchement synthétisé, sur l'oxalate de thorium chauffé à 100°C, 200°C et 300°C durant une heure, ainsi que sur le dioxyde de thorium traité à plus haute température durant une heure. Certains de ces diffractogrammes sont présentés sur la Figure 3.

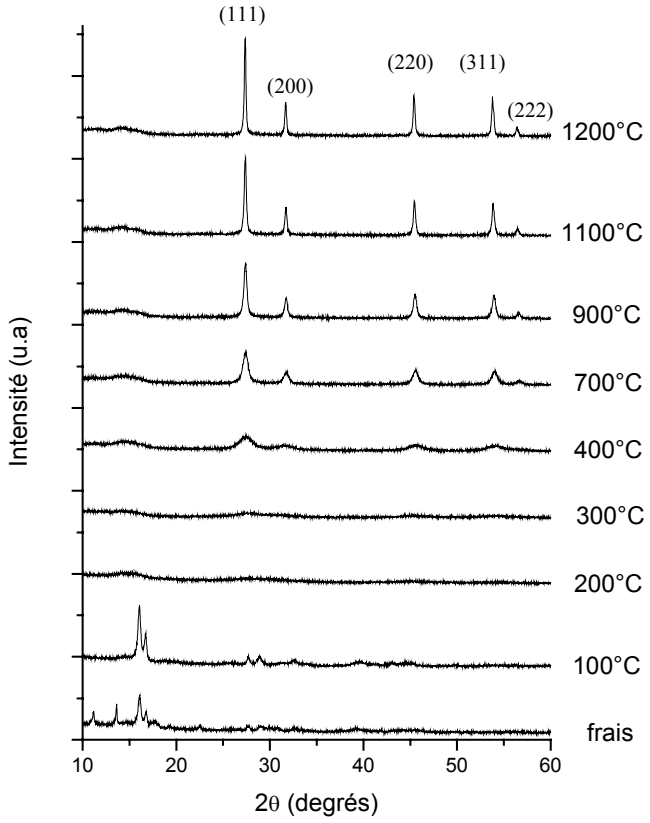


Figure 3 : Diagrammes de diffraction de $Th(C_2O_4)_2$, 4 H_2O « brut de synthèse » et calciné à différentes températures.

Le diagramme de diffraction X de l'oxalate de thorium frais indique que le solide synthétisé est en fait un mélange de deux formes d'oxalates de thorium hydratés : $Th(C_2O_4)_2$, 6 H_2O (raies de diffraction principales situées à 11,41° et 13,70° - fiche JCPDS n° 14-0816) et $Th(C_2O_4)_2$, 2 H_2O (raies de diffraction principales situées à 16,19°, 16,87° et 27,86% - fiche JCPDS n° 18-1365).

Contrairement à ce que les analyses d'ATD/ATG avaient pu mettre en évidence, après traitement thermique à 100°C, l'oxalate de thorium est uniquement présent sous la forme $Th(C_2O_4)_2$, 2 H_2O. Après traitement thermique à 200°C, cette forme est toujours observée mais la décomposition des groupements oxalate semble avoir débuté. La forme monohydrate de l'oxalate de thorium, $Th(C_2O_4)_2$, H_2O (fiche JCPDS n° 28-1367) n'est jamais observée sur le domaine de température étudié.

Après traitement thermique à 300°C, le solide obtenu est totalement amorphe alors qu'à partir d'une température de traitement thermique de 400°C, des raies de diffraction d'une structure cristallographique cubique de type CaF_2 apparaissent sur les diagrammes de diffraction : le solide obtenu correspond donc à du dioxyde de thorium cristallisé, ce que confirme les expériences d'ATD/ATG réalisées sur ce même composé. Plus la température de calcination augmente et meilleur est l'état de cristallisation du dioxyde de thorium puisque les raies de

diffraction s'affinent et leurs intensités respectives augmentent jusqu'à une température de traitement thermique de 1300°C.

Les diagrammes de diffraction montrent que les produits synthétisés sont bien cristallisés (raies fines) et monophasés pour des températures de traitement thermique supérieures à 1000°C. Aucune raie étrangère à celles de ThO_2 (fiche JCPDS n° 42-1462) n'est observée.
Afin d'observer la variation de la cristallisation du dioxyde de thorium selon la température de traitement thermique, les largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction de ces solides ont été mesurées. La valeur moyenne des largeurs à mi-hauteur des 5 raies de diffraction (27,63° (111), 32,01° (200), 45,90° (220), 54,42° (311) et 57,05° (222)) sont présentées en fonction de la température de traitement thermique sur la Figure 4 puis regroupées dans le Tableau 1.

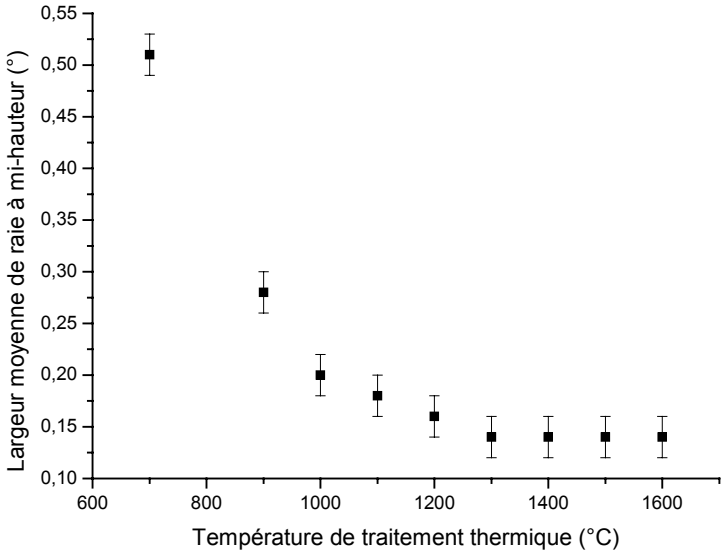


Figure 4 : Largeur des raies à mi-hauteur des diagrammes de diffraction X du dioxyde de thorium calciné à plusieurs températures.

Tableau 1 : Largeur des raies à mi-hauteur des diagrammes de diffraction X du dioxyde de thorium calciné à plusieurs températures.

Température de calcination (°C)	700	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Largeur moyenne de raie à mi-hauteur (°)	0,51	0,28	0,20	0,18	0,16	0,14	0,14	0,14	0,14

La largeur moyenne à mi-hauteur des raies de diffraction diminue lorsque la température de calcination augmente de 700 à 1300°C, puis atteint une valeur constante jusqu'à 1600°C. La cristallisation du dioxyde de thorium paraît donc optimale sur le domaine de température 1300°C-1600°C.

I.4. Caractérisation morphologique de ThO_2 par MEB

Les observations par MEB des cristaux d'oxalate de thorium, $Th(C_2O_4)_2$, $4H_2O$, fraîchement synthétisé et de dioxyde de thorium calciné à 650°C, 1000°C et 1300°C pendant 8 heures, sont présentées, respectivement, sur les Figures 5, 6, 7 et 8.

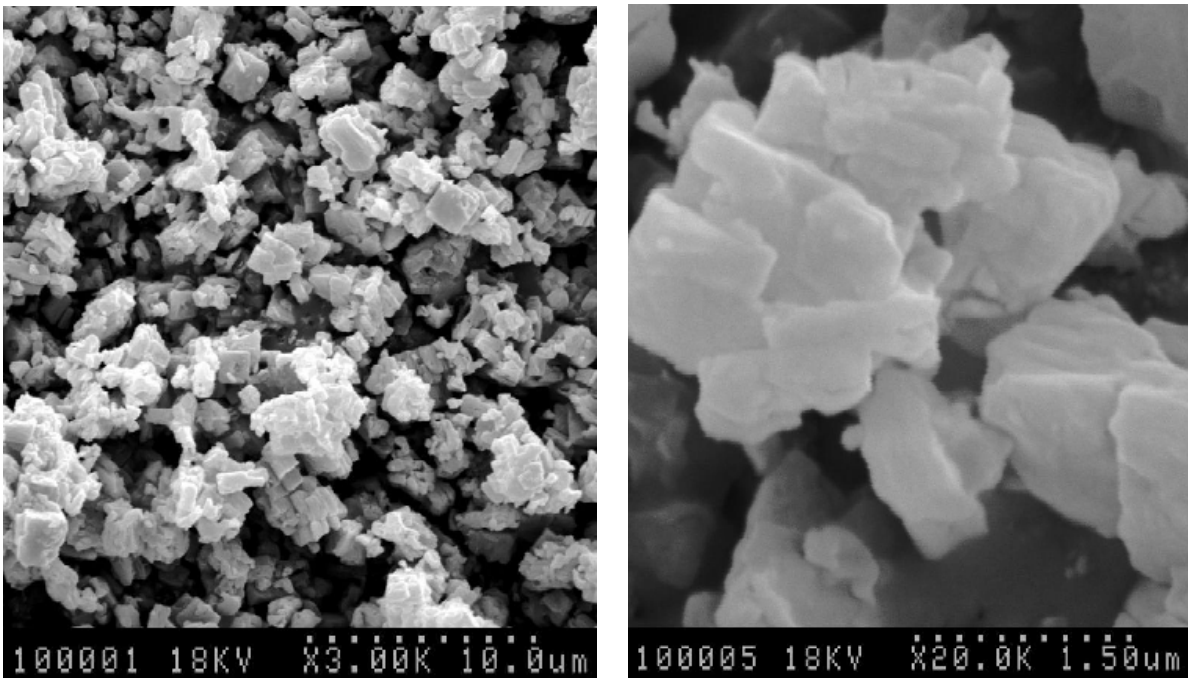


Figure 5 : Observation par MEB de $Th(C_2O_4)_2$, $4H_2O$.

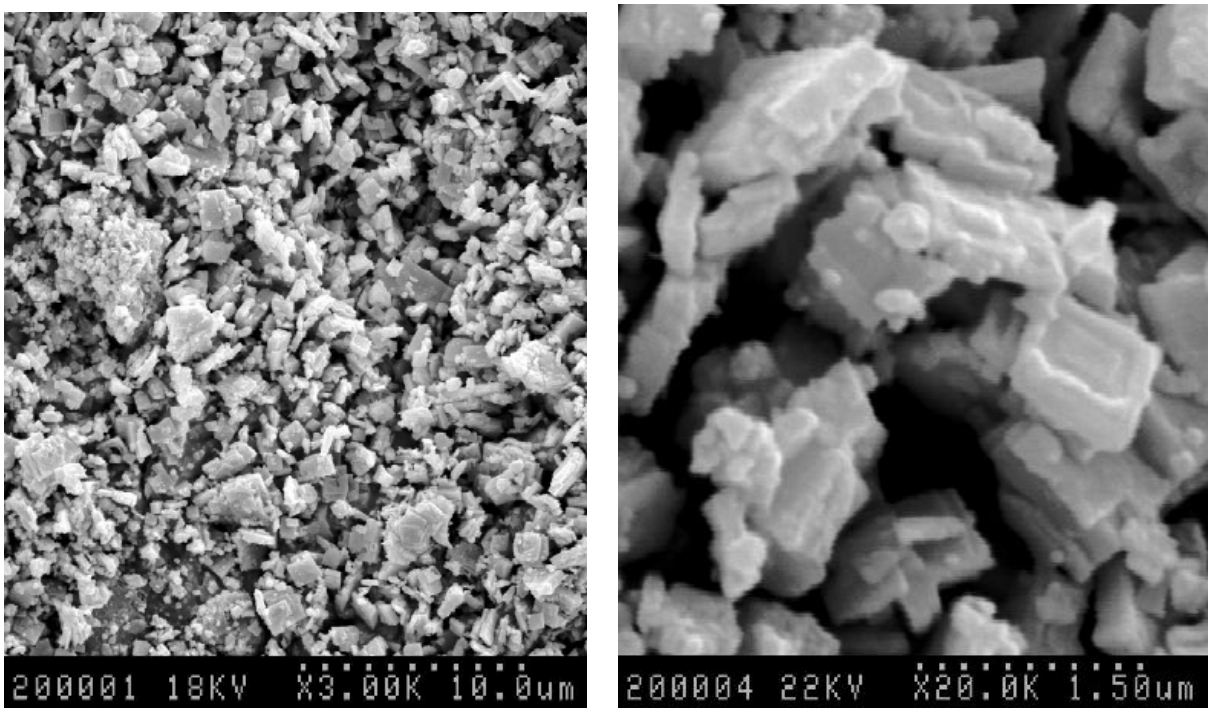


Figure 6 : Observation par MEB de ThO_2 calciné à 650°C.

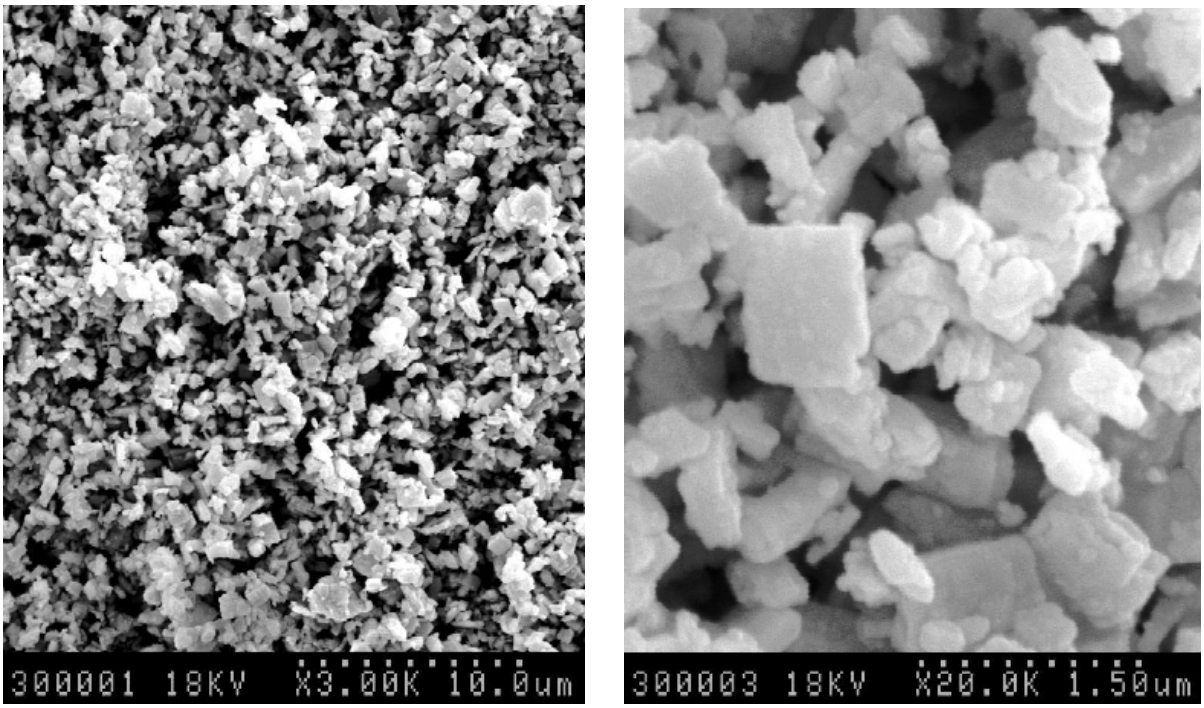


Figure 7 : Observation par MEB de ThO_2 calciné à 1000°C.

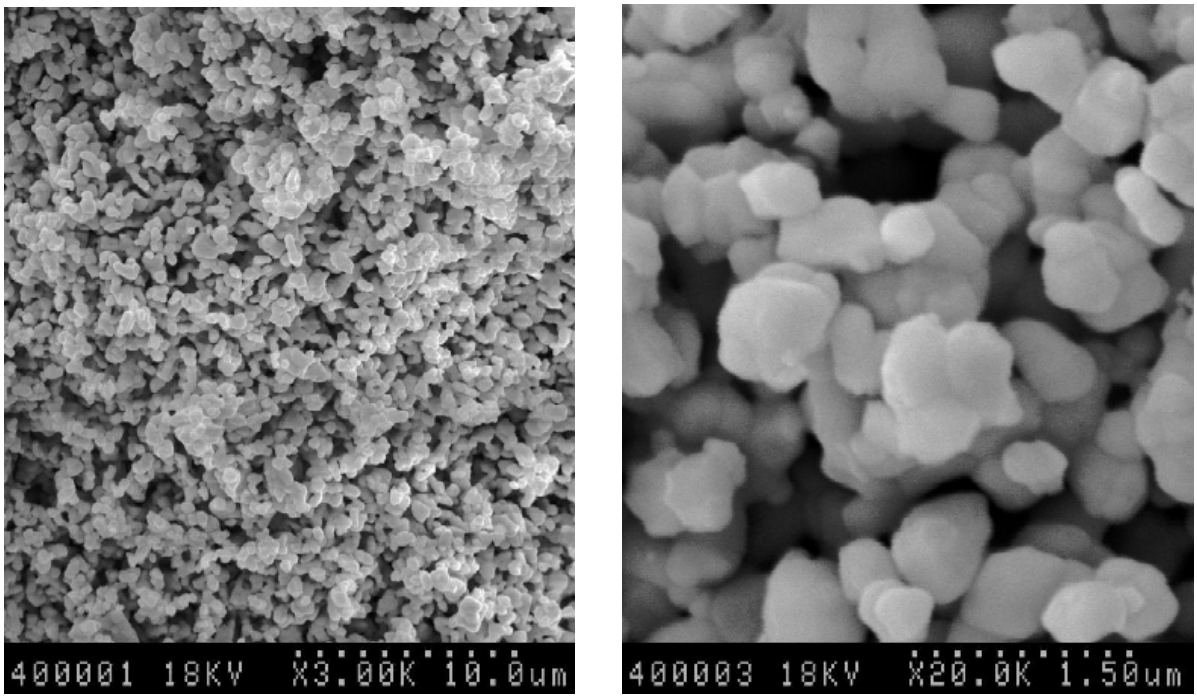


Figure 8 : Observation par MEB de ThO_2 calciné à 1300°C.

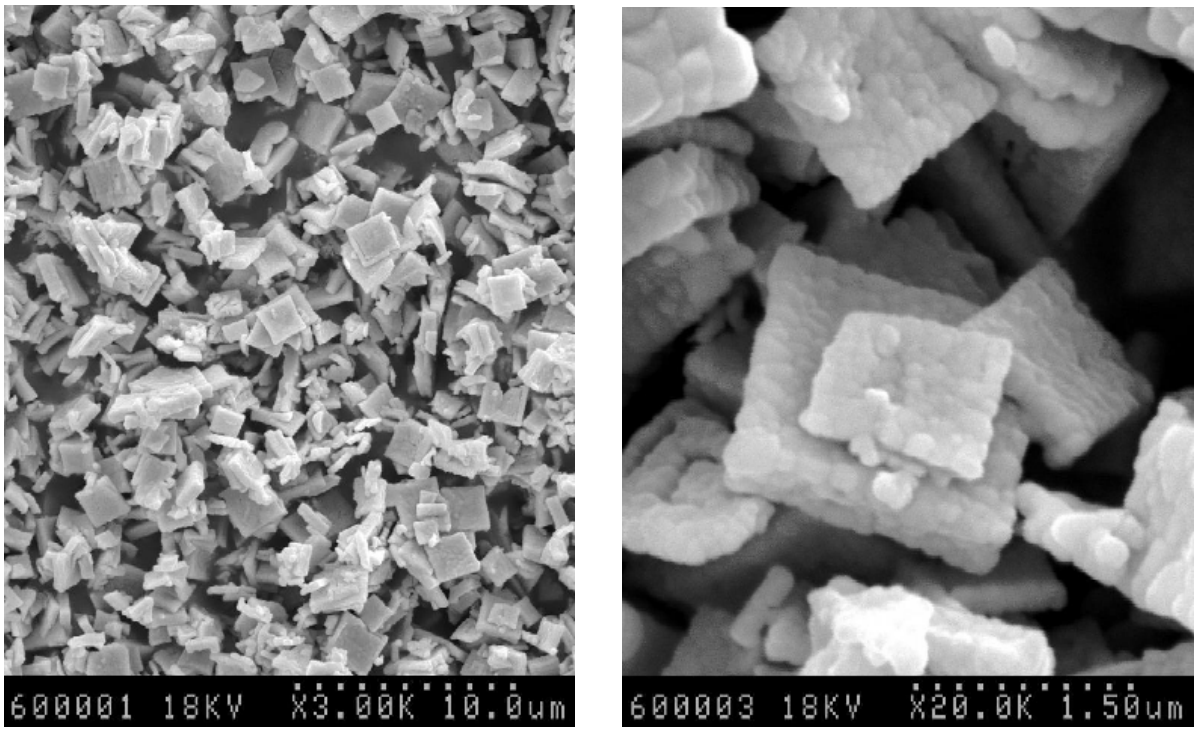


Figure 8bis : Observation par MEB de ThO_2 calciné à 1300°C.

L'oxalate de thorium « brut de synthèse » se présente sous forme d'agglomérats de taille comprise entre 1 et 3 µm et de morphologie non clairement définie. Après traitement thermique à 650°C (c'est à dire à une température suffisante permettant d'obtenir une décomposition complète de l'oxalate en oxyde), la poudre apparaît sous forme de grains de 0,1 à 3µm dont l'état de cristallisation demeure médiocre. Après calcination à 1000°C, cette distribution de taille s'établit entre 0,2 et 2µm et ce n'est qu'à partir de 1300°C que des changements significatifs sont observés. En effet, les grains apparaissent de taille et de morphologie homogène, sphériques, de diamètre compris entre 0,1 et 0,2 µm (Figure 8) et forment de façon non systématique des agrégats de forme carrée, de 1 à 1,5 µm de côté (Figure 8bis). La formation de joints de grains sur les solides pulvérulents calcinés à 1300°C est nettement observée sur ces clichés, ce qui peut laisser entrevoir de bonnes aptitudes au frittage.

Généralement, plus la température de calcination est importante et plus les grains sont gros puisque la coalescence des grains augmente avec la température. Dans notre cas, l'inverse est observé. En fait, les grains doivent être de si petites tailles qu'ils ne sont pas visibles par MEB pour des températures de calcination de 650°C et 1000°C. Seuls des amas de grains plus ou moins difformes sont observés. Une température de calcination de 1000°C ne semble donc pas suffisante pour obtenir des solides bien cristallisés et de granulométrie homogène alors qu'une température de calcination de 1300°C permet d'obtenir des solides bien définis.

I.5. Caractérisation de surface de ThO_2 par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée pour déterminer la stœchiométrie de la surface des échantillons de dioxyde de thorium. Le libre parcours moyen des photoélectrons étant faible dans la matière, cette technique expérimentale permet d'analyser le solide sur une profondeur n'excédant pas quelques dizaines de nanomètres.
Les pics de photoémission ont été ajustés grâce au logiciel XPSPeak3.0, après avoir été repositionnés à la bonne énergie de liaison de manière à corriger l'effet de charge et ce, à partir du décalage observé sur la position de la raie 1s du carbone (284,6 eV).
La Figure 9 présente le pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène (O_{1s}) d'un échantillon de ThO_2 calciné à 1300°C pendant 8 heures quelques jours après sa synthèse.

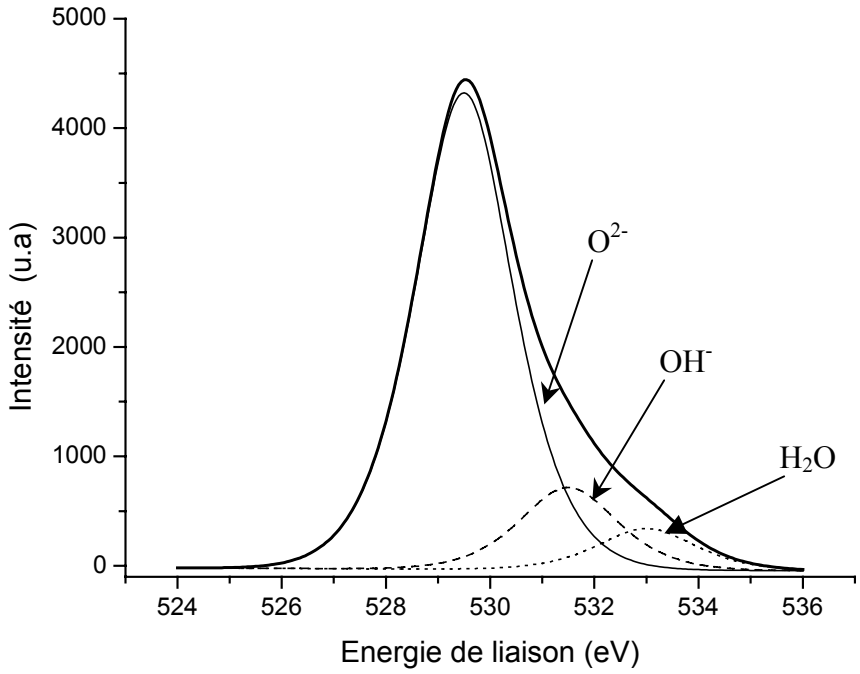


Figure 9 : Pic de photoémission de la raie O_{1s} de ThO_2 traité 8 heures à 1300°C.

La raie O_{1s} peut être déconvoluée en trois composantes dont la largeur à mi-hauteur est de 2,2 eV (distribution 60% lorentzienne et 40% gaussienne).

- la première, localisée à 529,5 ± 0,2 eV, correspondant à la valeur d'un niveau où l'oxygène est lié au thorium sous forme d'oxyde (Th–O),
- la seconde, localisée à 531,5 ± 0,2 eV, correspondant à la valeur d'un niveau où l'oxygène est engagé dans une liaison O-H tout en étant lié au thorium,
- la troisième, localisée à 533,0 ± 0,2 eV, correspondant à la valeur d'un niveau où l'oxygène appartient à une molécule d'eau et est lié au thorium.

Ces valeurs sont conformes à celles déjà observées sur différents oxydes [Bri-83].

Cette analyse a également été effectuée sur un échantillon, âgé de deux ans (conservation sous air). Le spectre obtenu est identique en tous points, ce qui prouve que cet état d'hydratation de surface correspond à un l'équilibre et est assez rapide. Néanmoins, ce caractère hygroscopique n'affecte que quelques couches d'atomes présents à la surface du solide.

I.6. Conclusion

Ces expériences de caractérisation ont permis d'optimiser les conditions de synthèse en vue de préparer des solides pulvérulents présentant un bon état de cristallisation.
La calcination doit être effectuée par paliers successifs pour permettre à toutes les transformations chimiques de s'effectuer progressivement. Les dégagements gazeux devront notamment être achevés avant que la cristallisation ne commence.
Après avoir été filtré sous vide, l'oxalate de thorium fraîchement synthétisé est séché sous vide ou dans une étuve (80°C) puis broyé manuellement dans un mortier en porcelaine. L'oxalate de thorium est ensuite traité à 220°C pendant 1 heure (montée en température de 1°C.min^{-1}) de manière à éliminer l'eau constitutionnelle puis calciné à 650°C pendant 4 heures (montée en température de 2°C.min^{-1}) afin de décomposer lentement l'oxalate de thorium en dioxyde de thorium puis enfin à 1300°C, suivant des durées variables (montée en température de 3°C.min^{-1}) afin de parfaire à la cristallisation du solide.
D'après ces études, une température de calcination de 1600°C permettrait d'obtenir rapidement des solides cristallisés. Toutefois, ces échantillons présenteraient des surfaces spécifiques très faibles, perturbant ainsi les expériences concernant l'étude de leur durabilité chimique. De manière générale, plus la température de calcination est élevée et plus le grossissement des grains est important, ce qui fait décroître fortement la surface spécifique des solides. Cette dernière doit rester mesurable par BET (chapitre Frittage) pour permettre une normalisation des concentrations en actinides relâchés dans le lixiviat par rapport à la surface des solides en contact direct avec la solution.
Par ailleurs, le dioxyde de thorium calciné à 900°C produit de nombreux colloïdes lors des expériences de dissolution alors qu'un solide calciné à 1600°C en produit très peu. Ainsi, afin de minimiser la production de colloïdes tout en choisissant une température de calcination raisonnable, du dioxyde de thorium a été synthétisé à diverses températures de calcination comprises entre 900°C et 1600°C de manière à effectuer des tests de lixiviation. A partir d'une température de calcination de 1300°C, la présence de colloïdes n'a pu être mise en évidence lors de tests de lixiviation entrepris à température ambiante dans $HClO_4$ 10^{-1}M (Annexe 1).
Sur la base de ces résultats, nous avons donc retenu une température de traitement thermique de 1300°C, ce qui constitue un bon compromis pour l'ensemble des propriétés physico-chimiques requises.

La pureté des solides synthétisés a été contrôlée par la méthode PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) à l'aide de l'accélérateur AGLAE du Musée du Louvre et ce degré de pureté est égal à 99,9 % pour tous les solides préparés à partir du nitrate de thorium. Les résultats de Micro Analyse par Sonde Electronique (MASE) ont permis de confirmer ce résultat et de montrer, en outre, que tous les solides étaient monophasés.

II. Synthèse et caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

Les dioxydes de thorium et d'uranium (IV), de structure cubique (maille de type CaF_2), sont isostructuraux et, par conséquent, peuvent former des solutions solides. Le dioxyde mixte de thorium et d'uranium (IV) souhaité aura une structure cristalline telle que les atomes d'uranium prennent la place d'atomes de thorium au sein de son site cristallographique. Le rayon ionique de l'uranium (IV), $^{VIII}r(U^{4+})$ = 1,00 Å, étant proche de celui du thorium, $^{VIII}r(Th^{4+})$ = 1,05 Å, en coordinence VIII, la solution solide $Th_{1-x}U_xO_2$ devrait être continue et observée pour $0 \leq x \leq 1$ (x représentant la fraction de thorium substitué par l'uranium (IV) dans le solide).
Par ailleurs, compte tenu des rayons ioniques respectifs des deux cations, le paramètre de maille, et donc par extension le volume de maille, devrait diminuer progressivement lors de la substitution de Th^{4+} par U^{4+}.
La seule contrainte à l'obtention de telles solutions solides réside dans le maintien de l'uranium au degré d'oxydation (IV). Pour ce faire, des conditions réductrices seront maintenues lors de la synthèse.

De telles solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ont déjà été obtenues par plusieurs voies de synthèse. La plus simple consiste à mélanger intimement, par voie sèche, au moyen d'un broyage efficace, des échantillons pulvérulents de ThO_2 et UO_2 (ThO_2 – 2% massique d'UO_2 **[Tya-00]**), de ThO_2 et U_3O_8 ($Th_{0,3}U_{0,7}O_2$ **[Har-62]**), ou des oxalates de thorium et d'uranium (IV) hydratés ($Th_{0,8}U_{0,2}O_2$ **[Alt-01]**), puis à procéder à une calcination à haute température ($\theta \geq 1000°C$) sous atmosphère réductrice. Néanmoins, l'homogénéité de tels échantillons en terme de fluctuations du rapport molaire U/Th est attendue moins bonne que par voie humide.
De nombreuses synthèses ont été réalisées par voie humide par coprécipitation du thorium tétravalent et de l'uranium hexavalent sous forme UO_2^{2+} (stœchiométrie non définie **[Pop-74, Pal-84]**, $Th_{0,95}U_{0,05}O_2$-$Th_{0,8}U_{0,2}O_2$ **[Yam-94]**, $Th_{0,85}U_{0,15}O_2$-$Th_{0,2}U_{0,8}O_2$ **[Cha-98]**). Le précipité est ensuite calciné sous atmosphère réductrice à haute température. Cette technique peut, là aussi, conduire à des composés peu homogènes car les vitesses de précipitation et les rendements de synthèse diffèrent suivant la valence des cations, quel que soit l'anion utilisé pour assurer la coprécipitation (hydroxyde ou oxalate).
De même, une méthode originale a permis d'obtenir directement cette solution solide par coprécipitation des ions Th^{4+} et U^{4+} en imposant un potentiel électrochimique réducteur vis à vis de l'uranium (VI) initialement introduit dans la solution électrolyte ($Th_{0,9}U_{0,1}O_2$-$Th_{0,8}U_{0,2}O_2$ **[Rou-02]**).

Nous avons privilégié de coprécipiter le thorium et l'uranium stabilisé sous le même degré d'oxydation (IV) par les ions oxalate de manière à obtenir les solides les plus homogènes possibles en stœchiométrie.

II.1. Synthèse des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ à partir d'oxalates de thorium et d'uranium (IV)

II.1.1. Préparation des oxalates de thorium et d'uranium (IV)

Des solutions de thorium et d'uranium (IV) en milieu chlorhydrique ont été utilisées pour effectuer les différentes synthèses de $Th_{1-x}U_xO_2$ de manière à stabiliser l'uranium au degré d'oxydation (IV) en milieu acide.

La solution de thorium a été obtenue après dilution d'une solution mère provenant de l'usine d'extraction des ions terre rare de minerais monazitiques de Rhône-Poulenc de La Rochelle tandis que la solution d'uranium (IV) a été réalisée au laboratoire par dissolution, dans l'acide chlorhydrique, de copeaux provenant de l'usinage de barreaux d'uranium métallique. Les copeaux sont tout d'abord lavés dans l'acétone, afin d'éliminer les traces de graisse issues de l'usinage des barreaux, puis lavés dans l'acide chlorhydrique 2M pour éliminer les oxydes d'uranium présents à la surface des solides. Les copeaux sont ensuite rincés dans l'eau déionisée, puis dans l'éthanol et enfin dissous dans l'acide chlorhydrique 4-6M. La solution obtenue est alors centrifugée à 13000 $tr.min^{-1}$ de manière à éliminer les traces d'oxydes d'uranium non dissous.
L'uranium ainsi préparé demeure tétravalent (couleur verte) en milieu chlorhydrique concentré pendant plusieurs mois [Dac-95] dans ces conditions.
Les concentrations en thorium et en uranium de ces solutions ont été déterminées par scintillation liquide α de type PERALS [Dac-97] après extraction liquide-liquide au moyen d'un cocktail scintillant ALPHAEX, ainsi que par colorimétrie (méthode décrite en Annexe 2).

En faisant varier les proportions des solutions de chlorure d'uranium (IV) et de thorium, la stœchiométrie du produit désiré, à savoir $Th_{1-x}U_xO_2$, est ainsi fixée car ces deux éléments sont coprécipités de manière quantitative par ajout de la solution concentrée d'acide oxalique introduite en excès.

La réaction de précipitation est décrite ci-dessous :

$$(1-x)\,Th^{4+} + x\,U^{4+} + 2\,H_2C_2O_4 + n\,H_2O \longrightarrow Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, nH_2O\downarrow + 4\,H^+ \qquad \textbf{(7)}$$

L'oxalate $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O, est ensuite lavé dans l'eau déionisée, de manière à éliminer les traces d'ions chlorure et les ions oxalate rémanents, filtré, séché sous vide puis broyé.

II.1.2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et ThermoGravimétrique (ATG) de $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O

Afin de préciser les conditions optimales de calcination des oxalates $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O, des analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ont été effectuées, comme pour l'oxalate de thorium pur.

Le protocole expérimental est identique et le gaz employé (hélium) permet d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) jusqu'à des températures supérieures à 1000°C.

Les courbes d'ATD-ATG obtenues sont identiques à celles enregistrées pour l'oxalate de thorium hydraté. Les transformations chimiques sont semblables et la perte de masse intervient toujours en quatre étapes. Les températures de déshydratation sont similaires à celles de l'oxalate de thorium (100°C pour le départ des molécules d'eau constitutionnelle faiblement liée et 200°C pour celui des molécules d'eau constitutionnelle plus fortement liée) alors que les températures auxquelles les groupements oxalate se décomposent en groupements oxyde diminuent lorsque la teneur en uranium des solides augmente (Tableau 2).

L'hydratation initiale des oxalates de thorium et d'uranium (IV) varie d'un échantillon à l'autre et ne paraît pas reproductible. Le nombre de molécules d'eau, n, de $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O varie entre quatre et six. Par contre, après élimination de l'eau constitutionnelle faiblement liée par à un traitement thermique à 100°C, les échantillons sont toujours monohydratés : $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, H_2O.

Tableau 2 : Températures de départ des matières volatiles, CO et CO_2, des oxalates de thorium et d'uranium (IV).

Composé	Température de départ de CO	Température de départ de CO_2
$Th(C_2O_4)_2$, 4 H_2O	310 °C	380 °C
$Th_{0,76}U_{0,24}(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	290 °C	370 °C
$Th_{0,63}U_{0,37}(C_2O_4)_2$, 5 H_2O	270 °C	370 °C
$Th_{0,51}U_{0,49}(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	260 °C	370 °C
$Th_{0,33}U_{0,67}(C_2O_4)_2$, 4 H_2O	250 °C	360 °C
$Th_{0,21}U_{0,79}(C_2O_4)_2$, 5 H_2O	240 °C	350 °C

L'abaissement de la température de décomposition des groupements oxalate avec l'augmentation de la fraction molaire en uranium (IV) des solutions solides provient du fait

que la décomposition de l'oxalate d'uranium intervient à partir d'une température de traitement thermique plus faible que celle nécessaire à la décomposition de l'oxalate de thorium.
Une étude antérieure [Sub-69] portant sur l'étude de la décomposition de plusieurs oxalates d'actinides tétravalents par ATD/ATG avait permis de mettre en évidence cette constatation. La rampe de montée en température étant de 10°C.min^{-1} lors de cette étude, un seul pic endothermique avait pu être observé pour la décomposition des groupements oxalate en groupements oxyde.
Les températures de décomposition des groupements oxalate dans plusieurs oxalates d'actinides sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Températures de décomposition de différents oxalates d'actinides tétravalents [Sub-69].

Composé	T°C de départ de CO et CO_2
$Th(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	406 °C
$U(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	331 °C
$Np(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	321 °C
$Pu(C_2O_4)_2$, 6 H_2O	298 °C

La température de décomposition des groupements oxalate des composés $An(C_2O_4)_2$, 6 H_2O est d'autant plus basse que le numéro atomique de l'actinide tétravalent, An, est élevé.

A la vue de ces résultats, il est donc logique que l'abaissement de la température de décomposition des solides $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O en $Th_{1-x}U_xO_2$ soit proportionnel à la teneur en uranium des solides.

II.1.3. Préparation des oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$

L'étape de calcination permettant d'obtenir le dioxyde de thorium et d'uranium (IV) est en tous points identique à celle entreprise dans le cadre de la synthèse du dioxyde de thorium à l'exception de l'atmosphère gazeuse utilisée lors du traitement thermique. En effet, un mélange Ar 90%-H_2 10% (volume), garantissant une atmosphère réductrice par rapport à l'uranium (VI) a été utilisé. L'oxydation d'U(IV) en U(VI) est ainsi évitée et les traces d'U(VI) susceptibles d'être présentes dans le solide sont ainsi réduites en U(IV) lors de cette étape de traitement thermique à haute température. Néanmoins, une pollution non négligeable en carbone provenant d'une décomposition incomplète des groupements oxalate, pouvant aller jusqu'à 5500 ppm [Cha-98], peut intervenir. Ainsi, certains échantillons présentant une

pollution visible au carbone ont été calcinés sous air à 1000°C puis sous un mélange d'Ar-H_2 à 1300°C. L'oxygène de l'air permet d'éliminer le carbone à haute température mais oxyde également partiellement l'uranium (IV). Un traitement final sous atmosphère réductrice permet alors de réduire l'uranium oxydé. La caractérisation des solides par microsonde électronique a permis de montrer que ceux-ci conservaient une homogénéité en stœchiométrie des solides et que l'étape de calcination sous air ne faisait pas perdre l'avantage de la synthèse par voie humide.

La réaction de décomposition par traitement thermique en dioxyde mixte de thorium et d'uranium a lieu suivant la réaction :

$$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, nH_2O \xrightarrow{\theta \approx 400°C} Th_{1-x}U_xO_2 + 2\,CO_2\uparrow + 2\,CO\uparrow + n\,H_2O\uparrow \qquad \textbf{(8)}$$

Plusieurs échantillons de solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ont été synthétisés selon ce protocole expérimental, pour des fractions molaires en uranium de 10%, 25%, 35%, 50%, 65%, 80%, 90% et 100%. Ces solides présentent tous la couleur verte caractéristique de l'uranium (IV) plus ou moins intense suivant la fraction molaire d'uranium dans le solide.

II.2. Analyse élémentaire et composition chimique des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par PIXE et MASE

De manière à déterminer avec précision les pourcentages d'uranium (IV) et de thorium dans les solides, deux techniques ont été utilisées sur chaque synthèse : la MASE (MicroAnalyse par Sonde Electronique) et la PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

La technique PIXE a été employée pour déterminer une valeur moyenne de la stœchiométrie des solides alors que les expériences par MASE ont permis d'étudier plus précisément le rapport molaire U/Th. Quelques données obtenues par MASE pour $Th_{0,50}U_{0,50}O_2$ sont présentées, à titre d'exemple, dans le Tableau 4. Les résultats de l'analyse de ce même échantillon par PIXE sont quant à eux reportés dans le Tableau 5.

Tableau 4 : Résultats de Microanalyses par Sonde Electronique sur $Th_{0,50}U_{0,50}O_2$.

	Pourcentages massiques			Pourcentages atomiques			
N° d'analyse	Oxygène	Thorium	Uranium	Oxygène	Thorium	Uranium	**U/(U+Th)**
1	9,86	35,53	36,80	66,7	16,57	16,73	0,50
2	10,18	36,91	37,88	66,7	16,66	16,67	0,50
3	11,24	40,81	41,45	66,7	16,68	16,52	0,50
4	11,97	43,89	43,89	66,7	16,86	16,44	0,49
5	11,94	43,42	44,31	66,7	16,71	16,62	0,50
6	11,42	41,86	42,02	66,7	16,85	16,49	0,49
7	11,79	44,17	42,40	66,7	17,22	16,11	0,48
8	11,88	46,68	40,51	66,7	18,06	15,28	0,46
9	11,40	39,37	43,86	66,7	15,87	17,23	0,52
moyenne	**11,3 ± 0,7**	**41,4 ± 2,8**	**41,5 ± 2,5**	**66,66**	**16,8 ± 0,5**	**16,5 ± 0,5**	**0,49 ± 0,02**

La somme des pourcentages massiques des différents éléments n'est pas égale à 100 % car les échantillons pulvérulents synthétisés ne sont pas massifs et présentent donc une proportion variable de porosité au faisceau microsonde.

Tableau 5 : Stœchiométrie de $Th_{0,50}U_{0,50}O_2$ déterminée par PIXE.

Concentrations en ppm					
Thorium	Uranium	Fer	Cuivre	Manganèse	**U/(U+Th)**
443591	426902	232	63	8	**0,49**

Les résultats complets des deux techniques sont regroupés dans le Tableau 6 avec les stœchiométries moyennes en thorium et en uranium de chaque solide $Th_{1-x}U_xO_2$ (incertitude égale à 0,01 pour chaque fraction molaire). A noter que plusieurs lots ont été synthétisés pour une même composition, suivant les besoins de la caractérisation, du frittage et de l'étude de la lixiviation de ces solides.

Tableau 6 : Résultats d'analyses par MASE et par PIXE pour $Th_{1-x}U_xO_2$.

Formule initiale	U/Th (escompté)	U/Th (MASE)	U/Th (PIXE)	U/Th moyen	**Formule finale**
$Th_{0,90}U_{0,10}O_2$	0,11	0,11 ± 0,02	0,12 ± 0,03	0,12 ± 0,03	$\mathbf{Th_{0,89}U_{0,11}O_2}$
$Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (1)	0,33	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,03	0,31 ± 0,04	$\mathbf{Th_{0,76}U_{0,24}O_2}$
$Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (2)	0,33	0,33 ± 0,04	0,34 ± 0,03	0,34 ± 0,04	$\mathbf{Th_{0,75}U_{0,25}O_2}$
$Th_{0,65}U_{0,35}O_2$	0,54	0,58 ± 0,07	0,60 ± 0,04	0,59 ± 0,06	$\mathbf{Th_{0,63}U_{0,37}O_2}$
$Th_{0,50}U_{0,50}O_2$ (1)	1,00	0,98 ± 0,10	0,96 ± 0,05	0,97 ± 0,08	$\mathbf{Th_{0,51}U_{0,49}O_2}$
$Th_{0,50}U_{0,50}O_2$ (2)	1,00	1,12 ± 0,11	1,15 ± 0,06	1,14 ± 0,09	$\mathbf{Th_{0,47}U_{0,53}O_2}$
$Th_{0,50}U_{0,50}O_2$ (3)	1,00	1,01 ± 0,11	1,06 ± 0,06	1,04 ± 0,09	$\mathbf{Th_{0,49}U_{0,51}O_2}$
$Th_{0,35}U_{0,65}O_2$	1,86	1,96 ± 0,13	2,08 ± 0,07	2,02 ± 0,10	$\mathbf{Th_{0,33}U_{0,67}O_2}$
$Th_{0,20}U_{0,80}O_2$ (1)	4,00	3,95 ± 0,20	3,75 ± 0,10	3,85 ± 0,15	$\mathbf{Th_{0,21}U_{0,79}O_2}$
$Th_{0,20}U_{0,80}O_2$ (2)	4,00	4,38 ± 0,23	4,26 ± 0,12	4,32 ± 0,18	$\mathbf{Th_{0,19}U_{0,81}O_2}$
$Th_{0,10}U_{0,90}O_2$	9,00	10,4 ± 0,5	10,2 ± 0,3	10,3 ± 0,4	$\mathbf{Th_{0,09}U_{0,91}O_2}$

Pour les deux techniques, le principe est en fait de déterminer le rapport U/Th dans les solides et ensuite d'écrire la formule simplifiée des solides en supposant que ces derniers sont réellement des dioxydes de thorium et d'uranium (IV). Cette approximation sera vérifiée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption X, analyses décrites respectivement dans les sous-chapitres II.3.1 et II.3.2.

Les stœchiométries réelles des solides synthétisés sont relativement proches de celles escomptées car les erreurs couvrent les fluctuations de mesure.

La MASE permet de conclure à une bonne répartition de l'uranium (IV) dans le solide. Les analyses effectuées sur plusieurs grains révèlent des teneurs en thorium et en uranium constantes ce qui semble indiquer que les solides sont monophasés.
La technique PIXE permet, quant à elle, de conclure à l'absence de pollution majeure dans le solide à l'exception de traces de cuivre, de manganèse et de fer (cations probablement issus de la solution concentrée de chlorure de thorium).

II.3. Caractérisation structurale des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

II.3.1. Diffraction des rayons X par la poudre

Les diagrammes de diffraction X par la poudre ont été systématiquement enregistrés pour chaque solide synthétisé, ce qui a permis de vérifier instantanément si les composés $Th_{1-x}U_xO_2$ synthétisés étaient bien monophasé.

Afin de préciser les positions angulaires des pics de diffraction, l'utilisation de silicium métallique (fiche JCPDS n° 27-1402) en tant qu'étalon interne a été adoptée. La position exacte des raies de diffraction permet de déterminer le paramètre de maille de la structure cristalline et donc de mettre en évidence plus précisément la présence ou non d'oxydes d'uranium de type UO_{2+y} (U_4O_9, U_3O_8, U_2O_5 …) indiquant la présence d'uranium (VI) dans les solides synthétisés [Coh-66].

Les diagrammes de diffraction X de l'oxalate $Th_{0,51}U_{0,49}(C_2O_4)_2$, 6 H_2O fraîchement synthétisé puis traité à différentes températures sont présentés, à titre d'exemple, sur la Figure 10.

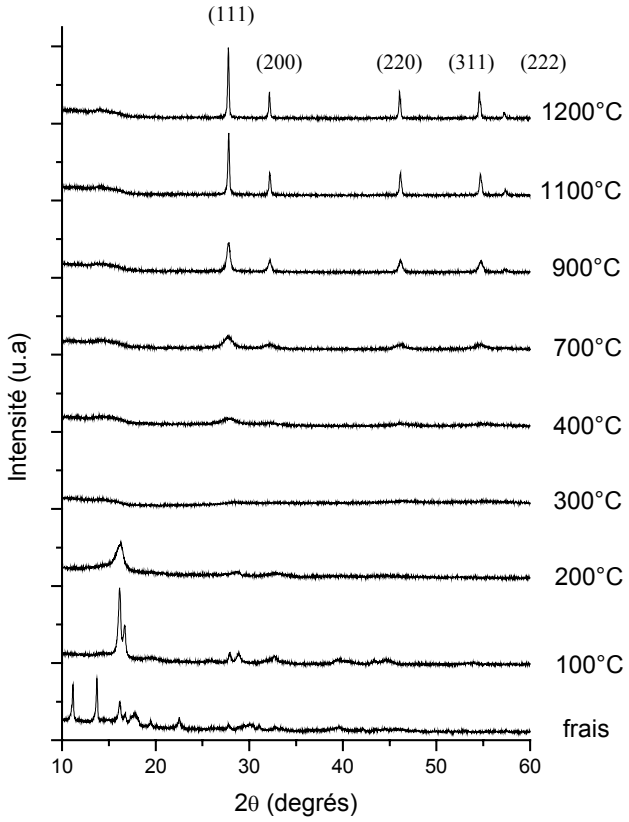


Figure 10 : Diagrammes de diffraction de $Th_{0,51}U_{0,49}(C_2O_4)_2$, 6 H_2O « brut de synthèse » et calciné à différentes températures.

La décomposition de l'oxalate mixte $Th_{0,51}U_{0,49}(C_2O_4)_2$, $6H_2O$ s'effectue de manière identique à celle de l'oxalate de thorium hydraté (Figure 3) mais pour des températures de traitement thermique légèrement inférieures, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par ATD/ATG. En effet, l'obtention d'un produit amorphe s'effectue dès 200°C alors qu'elle s'observait à partir d'une température de calcination de 300°C pour l'oxalate de thorium hydraté.

Les diagrammes de diffraction X par la poudre des dioxydes mixtes de thorium et d'uranium, calcinés à 1300°C, sont identiques à ceux obtenus pour le dioxyde de thorium et correspondent à la structure cristalline cubique de type CaF_2. La raie de diffraction (220) de chaque composé synthétisé est représentée en fonction de l'angle de diffraction sur la Figure 11.

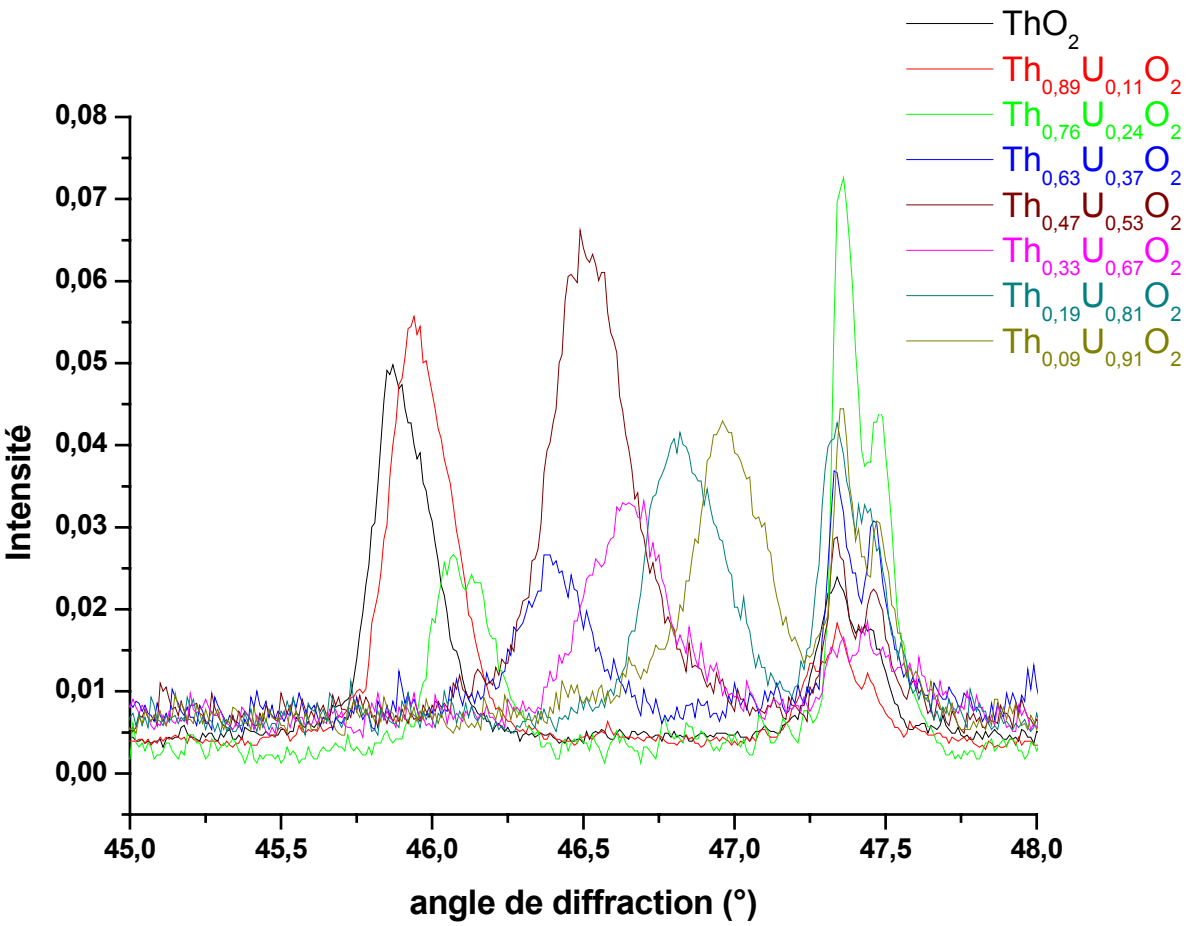


Figure 11: Position de la raie de diffraction (220) de $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*.

Un décalage progressif de la raie (220) de $Th_{1-x}U_xO_2$, lorsque la fraction molaire en uranium augmente, est observé sur la Figure 11. La raie de diffraction (220) du silicium reste, quant à elle, positionnée à 47,34°.

L'affinement des paramètres de maille est alors réalisé à l'aide du programme U-FIT [IMN-92] en considérant le groupe d'espace Fm3m (fiches JCPDS n° 41-1422 pour UO_2 et n° 42-1462 pour ThO_2).
La Figure 12 représente la variation du paramètre de maille, *a*, en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*. Comme attendu, le paramètre de maille décroît de manière linéaire avec la fraction molaire en uranium (IV) d'après les rayons ioniques de l'uranium (IV) et du thorium (respectivement 1,05Å et 1,00Å), attestant de l'obtention de solutions solides.

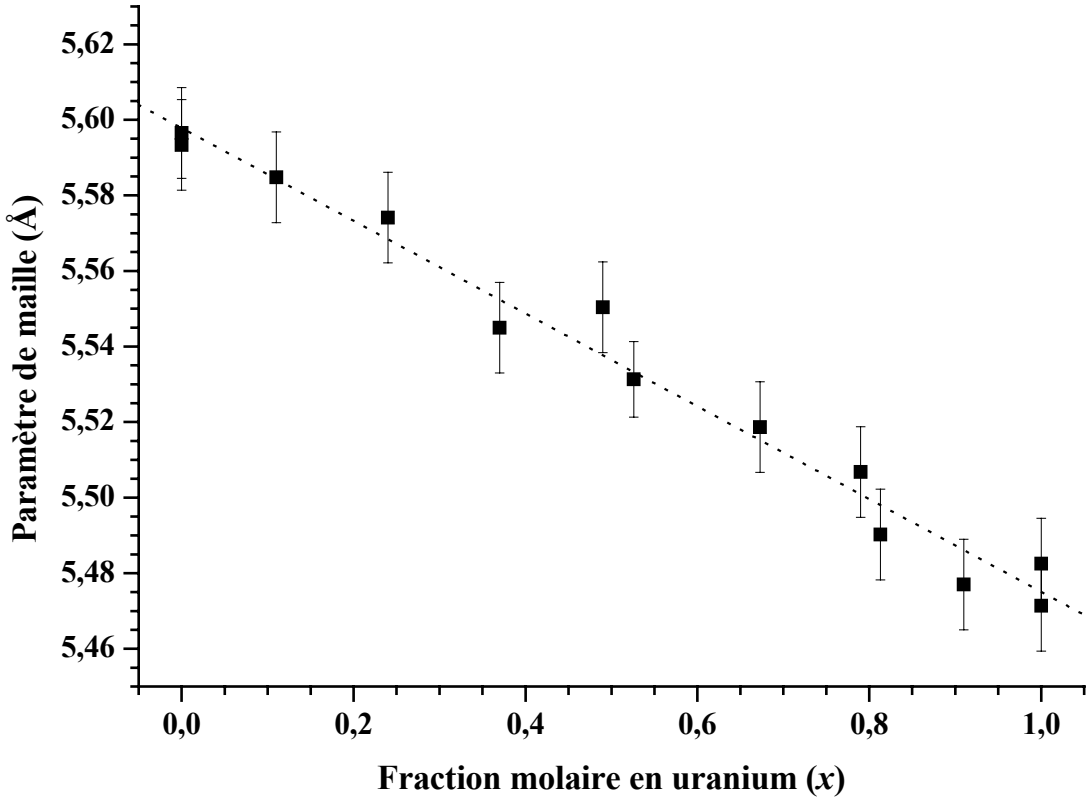


Figure 12 : Variation du paramètre de maille de $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*.

Au niveau macroscopique, les paramètres de maille des composés purs ThO_2 et UO_2 sont considérés comme constants et le paramètre de maille des solides $Th_{1-x}U_xO_2$ est en fait une moyenne des paramètres de maille des corps purs ThO_2 et UO_2, pondérés respectivement des coefficients stœchiométriques 1-*x* et *x*.

L'expression linéaire reliant le paramètre de maille de $Th_{1-x}U_xO_2$, a, à la fraction molaire en uranium (x) est :

$$\boldsymbol{a\ (Å) = 5{,}598(4) - 0{,}123(5)\ x} \qquad \textbf{(9)}$$

également :

$$\boldsymbol{a\ (Å) = x\ a(UO_2) + (1-x)\ a(ThO_2)} \qquad \textbf{(10)}$$

où $a(UO_2)$ = (5,475 ± 0,004) Å et $a(ThO_2)$ = (5,598 ± 0,004) Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles répertoriées dans la littérature ; ($a(UO_2)$ = (5,4704 ± 0,0003)Å et $a(ThO_2)$ = (5,5975 ± 0,0002)Å) [Coh-66].

La loi de Vegard [Mik-83], impliquant cette relation linéaire, est donc vérifiée et les composés synthétisés $Th_{1-x}U_xO_2$ forment des solutions solides quelle que soit la fraction molaire en uranium dans le solide.

II.3.2. Spectroscopie d'Absorption X (SAX)

Si la structure des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ a souvent été caractérisée par diffraction des rayons X [Coh-66,Cha-98,Tya-00], aucune donnée n'est reportée dans la littérature concernant la structure atomique locale de ces composés.

Des mesures de spectroscopie d'absorption X ont donc été entreprises de manière à confirmer le degré d'oxydation de l'uranium, à l'échelle microscopique, ainsi qu'à déterminer les distances interatomiques au sein de la structure cristalline des différentes solutions solides synthétisées.

Cette technique permet de sonder les atomes de thorium puis ceux d'uranium en réglant l'énergie du faisceau de photons dans une gamme proche des énergies de liaison des électrons des orbitales L_{III} (16299 eV pour le thorium et 17170 eV pour l'uranium). La position exacte du seuil d'absorption est représentative du degré d'oxydation de l'atome sondé.

Les expériences ont été menées sur la ligne chaude de LURE (Synchrotron d'Orsay). La description de la technique et les conditions expérimentales sont décrites en Annexe 5.

Les spectres d'absorption des rayons X de ThO_2, $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$, $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$ et UO_2 sont présentés sur la Figure 13.

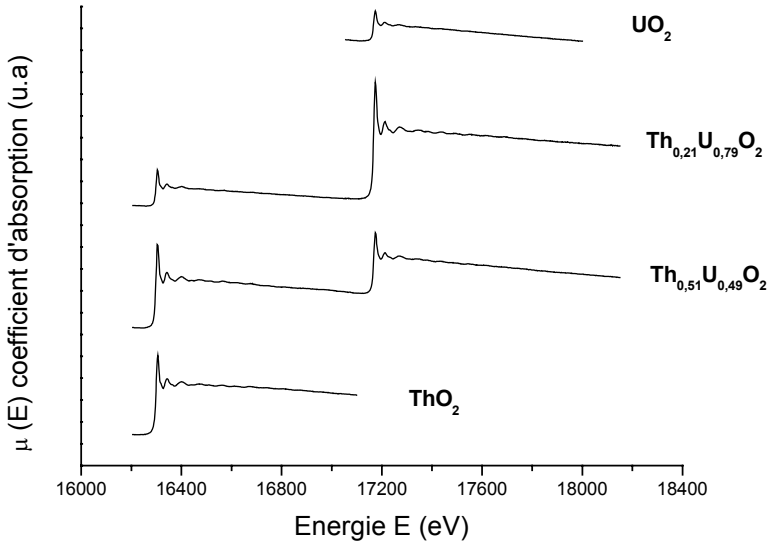


Figure 13 : Spectres d'absorption des rayons X de ThO_2, de $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$, de $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$ et d'UO_2.

Sur la partie XANES du seuil de l'uranium des spectres obtenus, il est impossible d'observer la présence significative d'uranium (VI) dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$.

Le signal EXAFS, obtenu grâce au logiciel EDA [Kuz-95], est présenté sur la Figure 14, à titre d'exemple, pour ThO_2, $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$ et $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$, uniquement pour la partie du spectre correspondant au seuil du thorium.

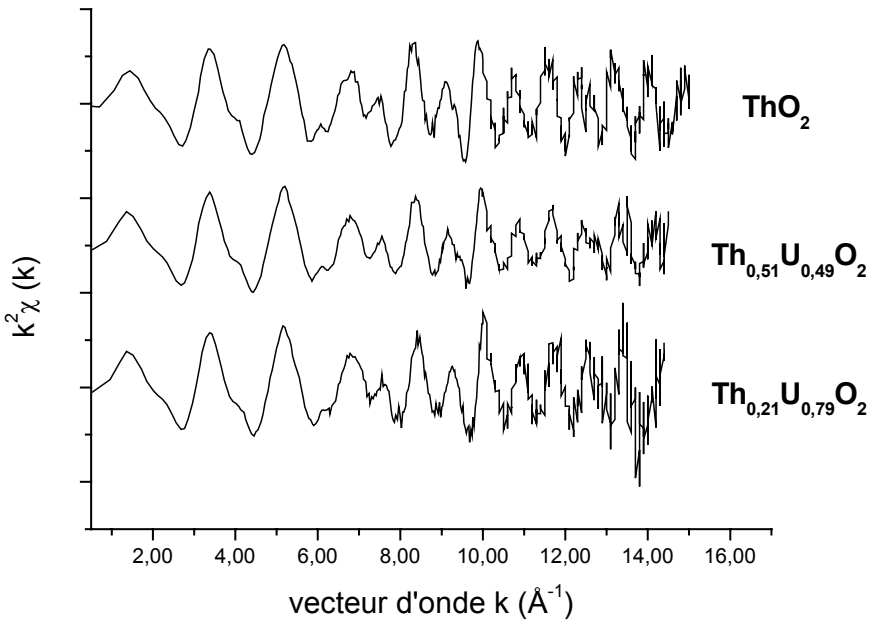


Figure 14 : Signal EXAFS $k^2\chi(k)$ (seuil du thorium) de ThO_2, de $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$ et de $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$.

A partir de ce signal EXAFS normalisé $k^2\chi(k)$, la fonction de distribution radiale est directement obtenue par transformée de Fourier. La phase et l'amplitude expérimentale sont alors obtenues par transformée inverse.

Les transformées de Fourier des signaux EXAFS (seuil thorium) de ThO_2, de $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$ et de $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$ sont présentées sur la Figure 15. Elles permettent la détermination des distances interatomiques Th-O et U-O (premiers atomes voisins) et Th-U (ou Th-Th) et U-Th (ou U-U) (seconds atomes voisins) pour chaque solution solide.

Les valeurs des distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 7. Les Figures 16 et 17 représentent respectivement les variations des distances interatomiques An-O et An-An avec la fraction molaire en uranium, *x*.

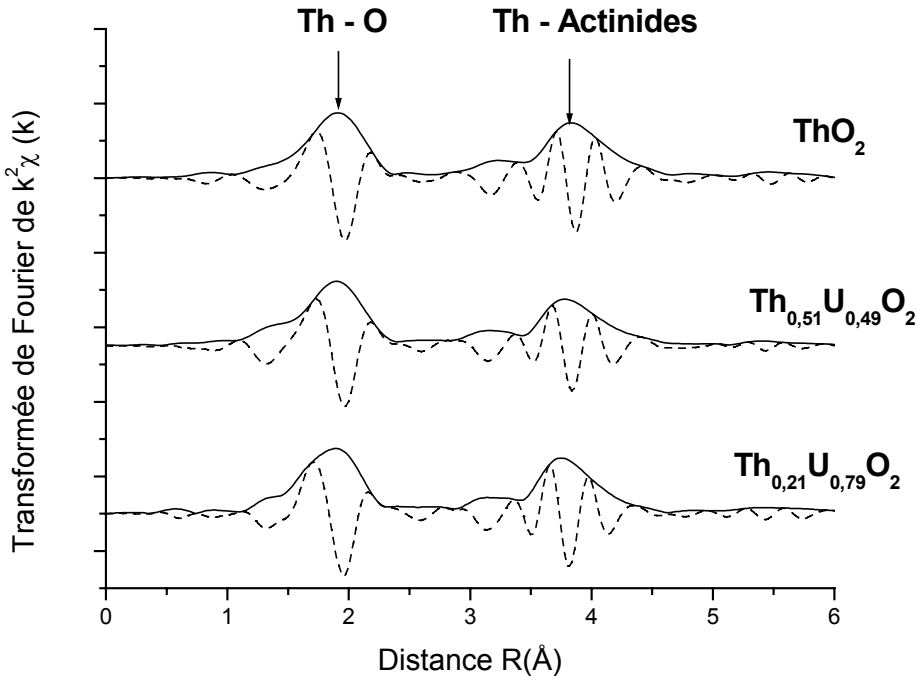


Figure 16 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS $k^2\chi(k)$ (seuil thorium) de ThO_2, $Th_{0,51}U_{0,49}O_2$ et $Th_{0,21}U_{0,79}O_2$ (partie réelle et partie imaginaire).

Tableau 7 : Distances interatomiques An-O et An-An en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*, dans $Th_{1-x}U_xO_2$.

	Distances des 1er atomes voisins		Distances des 2nd atomes voisins	
Solide	Th-O (Å)	U-O (Å)	Th-An (Å)	U-An (Å)
ThO_2	2,4237 ± 0,0002	/	3,9590 ± 0,0002	/
$Th_{0,89}U_{0,11}O_2$	2,423 ± 0,002	2,395 ± 0,003	3,950 ± 0,003	3,940 ± 0,003
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	2,418 ± 0,002	2,386 ± 0,003	3,939 ± 0,003	3,926 ± 0,003
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	2,414 ± 0,003	/	3,934 ± 0,003	/
$Th_{0,51}U_{0,49}O_2$	2,417 ± 0,003	2,378 ± 0,003	3,923 ± 0,003	3,906 ± 0,003
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	2,412 ± 0,003	2,376 ± 0,003	3,917 ± 0,003	3,895 ± 0,003
$Th_{0,21}U_{0,79}O_2$	2,404 ± 0,003	2,373 ± 0,002	3,901 ± 0,003	3,884 ± 0,003
$Th_{0,09}U_{0,91}O_2$	2,406 ± 0,003	2,372 ± 0,002	3,900 ± 0,003	3,878 ± 0,003
UO_2	/	2,3686 ± 0,0002	/	3,8655 ± 0,0002

Les distances interatomiques entre l'actinide étudié et les atomes voisins au sein de la structure cristalline décroissent de manière linéaire avec la fraction molaire en uranium que ce soit pour les voisins de première sphère, Th(U)-O pour lesquels les atomes d'oxygène sont distants de $a\sqrt{3}/4$, ou pour ceux de seconde sphère, Th(U)-Th(U) pour lesquels les atomes de thorium ou d'uranium, sans distinction, sont distants de $a\sqrt{2}/2$. La loi de Vegard n'est donc plus vérifiée au niveau microscopique puisque cette loi fait l'hypothèse que ces distances restent constantes quelle que soit la fraction molaire en uranium dans le solide.
Par contre, un autre modèle permettant de mettre en équation ces distances a pu être appliqué avec succès. Il s'agit du modèle VCA [Mik-83] (Virtual Crystal Approximation) dans lequel les distances moyennes An-O (ou An-An) sont en fait des combinaisons linéaires des distances Th-O et U-O (ou Th-An et U-An), déterminées expérimentalement pour chaque solution solide et dépendantes de la fraction molaire en uranium *x*, pondérées respectivement des fractions molaires en thorium et en uranium telles que :

$$d(An\text{-}O)_x = (1\text{-}x)\, d(Th\text{-}O)_x + x\, d(U\text{-}O)_x \quad \textbf{(11)}$$

et:
$$d(An\text{-}An)_x = (1\text{-}x)\, d(Th\text{-}An)_x + x\, d(U\text{-}An)_x \quad \textbf{(12)}$$

Ce modèle est plus plausible que celui proposé par Vegard car il admet une certaine relaxation des distances interatomiques, telles des ressorts plus ou moins tendus, dans le cas des solutions solides. Ceci est fortement envisageable dans le cas de faibles quantités d'uranium introduit dans ThO_2 ou de thorium dans UO_2.

Les composés synthétisés $Th_{1-x}U_xO_2$ peuvent donc être considérés comme des solutions solides, même au niveau microscopique.

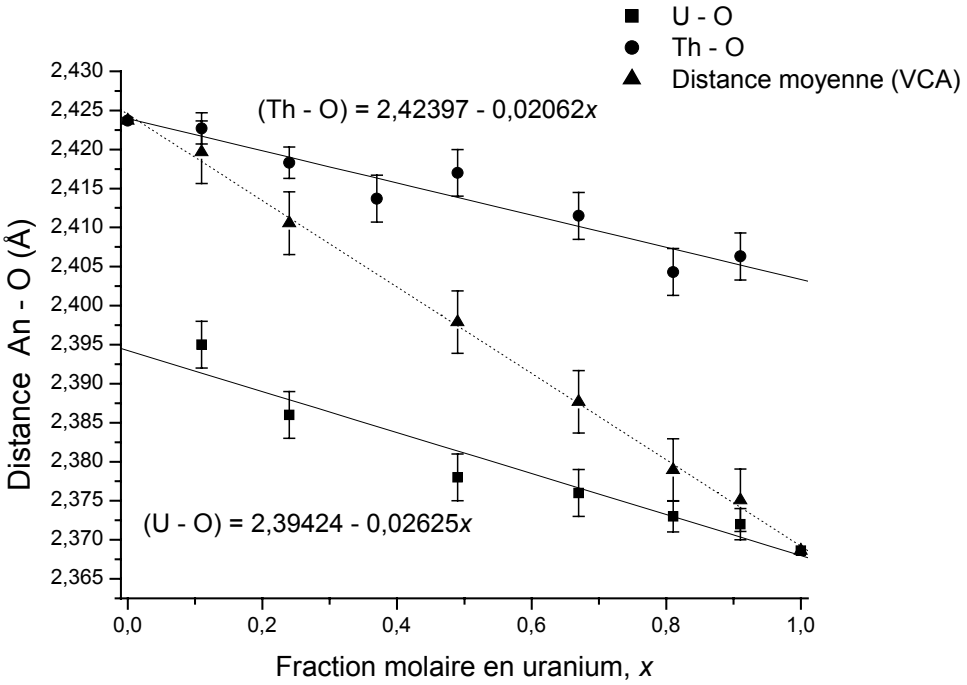


Figure 16 : Distances interatomiques An-O dans $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*.

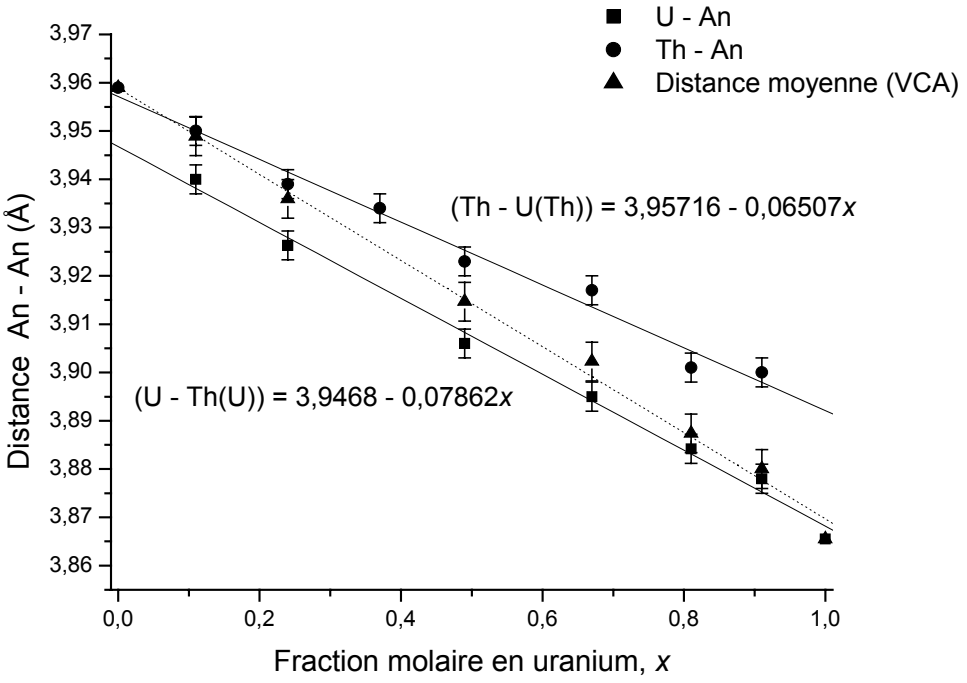


Figure 17 : Distances interatomiques An-An dans $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en uranium, *x*.

II.3.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Afin de mettre en évidence le bon état de cristallisation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, des observations de ces composés ont été effectuées par microscopie électronique à transmission après broyage dans l'éthanol dans un mortier en carbure de bore et récupération des particules les plus fines (taille de l'ordre du nanomètre).
L'une des micrographies enregistrées en mode Franges de Réseau, obtenue pour la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, est présentée sur la Figure 18.

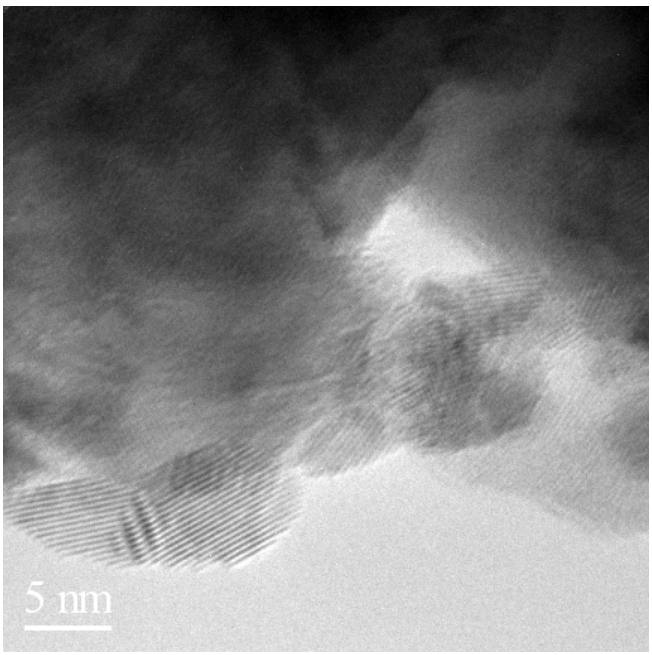


Figure 18 : Micrographie en mode Franges de Réseau de la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$.

Les franges de réseau sont visibles sur la totalité des grains, jusqu'en périphérie, ce qui confirme le parfait état de cristallisation des échantillons préparés.
Les autres solutions solides synthétisées ont également été observées par MET et la cristallinité de ces solides est aussi de très bonne qualité.

II.4. Caractérisation morphologique des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par MEB

Les micrographies d'une solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ calcinée à 1300°C pendant 8 heures sont présentées sur la Figure 19. La taille et la morphologie des grains de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ sont similaires à celles observées pour le dioxyde de thorium dans les mêmes conditions de synthèse.

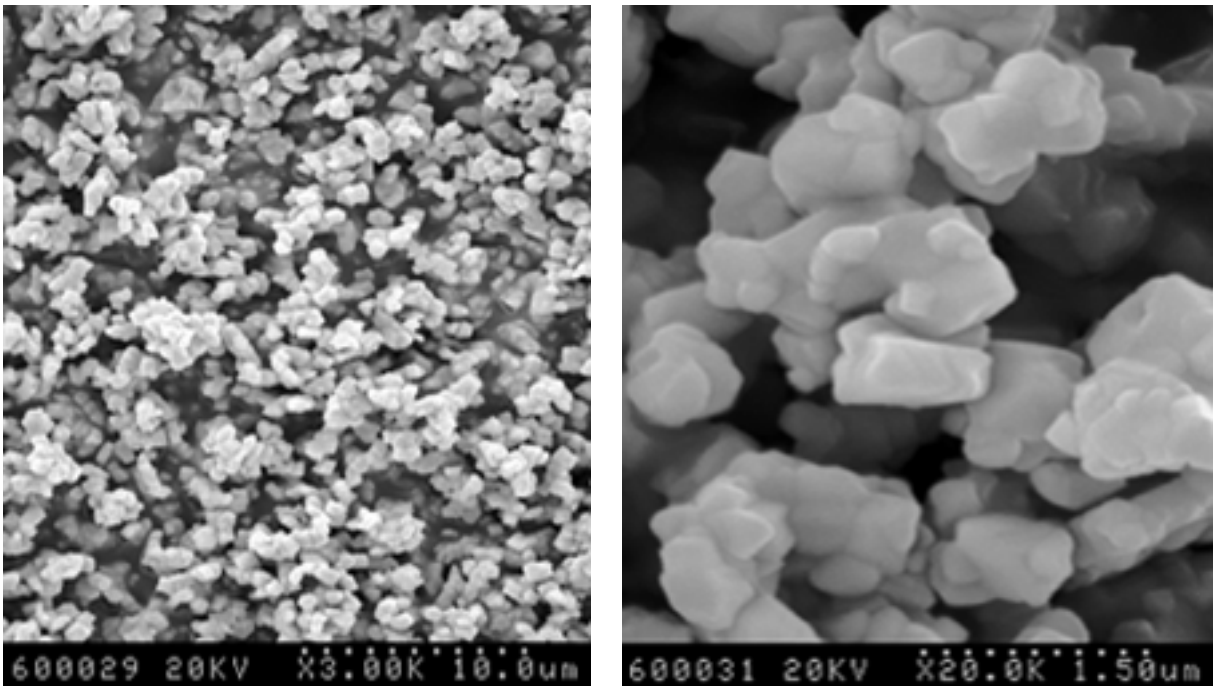


Figure 19 : Observation par MEB de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ calciné à 1300°C.

Les grains apparaissent grossièrement sphériques, de taille submicrométrique (de l'ordre de 0,1 µm de diamètre) et difficilement discernables car ils se sont agglomérés avec formation de joints de grains et même parfois avec disparition de ces joints de grains (phénomène de coalescence). Ce frittage « naturel » permet de prévoir un bon comportement de cette céramique lors de la réalisation de frittés où une étape supplémentaire de pastillage, précédant le traitement thermique, permet le rapprochement des grains et donc devrait aboutir à un frittage beaucoup plus performant.
Les autres compositions de $Th_{1-x}U_xO_2$ ont également été observées par MEB : aucune différence notoire n'est à signaler.

II.5. Caractérisation de surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X a été entreprise pour analyser la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ afin de sonder l'état chimique de l'uranium à la surface du solide. En effet, cette technique permet de suivre les modifications de l'environnement chimique de l'uranium et de l'oxygène en fonction des différents traitements de corrosion chimique. Pour cela, il est donc indispensable d'effectuer cette analyse sur tous les composés synthétisés, avant lixiviation, afin d'obtenir les spectres de référence.

Les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ont été analysées et les spectres de photoélectrons X ont été enregistrés au voisinage des énergies de liaison des orbitales 1s, du carbone et de l'oxygène, et 4f, du thorium et de l'uranium.

II.5.1. Raie O_{1s} des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

Le pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène (O_{1s}) de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ traité pendant 8 heures à 1300°C est présenté, à titre d'exemple, sur la Figure 20. Tous les spectres ont été systématiquement étalonnés par rapport au pic de la raie 1s du carbone de contamination situé à 284,6 eV.
Comme dans le cas de ThO_2, le spectre obtenu présente un épaulement vers les hautes énergies de liaison indiquant la présence de plusieurs environnements. Les caractéristiques des diverses composantes sont identiques à celles reportées pour ThO_2. Les énergies de liaison des différentes composantes obtenues après déconvolution de ce pic ont été fixées à :

- 529,5 ± 0,2 eV pour la composante O^{2-}
- 531,5 ± 0,2 eV pour l'oxygène engagé dans une liaison -OH
- 533,0 ± 0,2 eV pour l'oxygène provenant de H_2O,

et la largeur à mi-hauteur de chaque composante a été fixée à 2,2 eV (distribution 60% lorentzienne et 40% gaussienne).

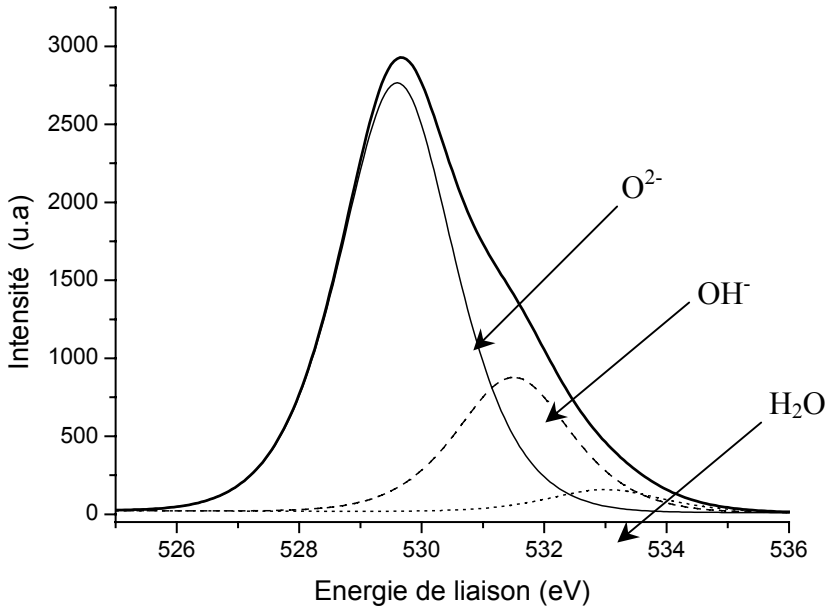


Figure 20 : Pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ traité 8 heures à 1300°C.

La composante « oxyde » est majoritaire par rapport aux composantes « hydroxyde » et « eau », cependant, on constate que la surface de la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ est

légèrement plus hydratée que celle de ThO_2 ce qui peut provenir de l'atmosphère employée lors du traitement thermique. Cette surstœchiométrie en oxygène est observée également pour toutes les autres solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ avec sensiblement les mêmes proportions.

II.5.2. Raie U_{4f} des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

Les raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium sont très sensibles à l'environnement chimique des atomes d'uranium et peuvent être décomposées en deux contributions, uranium (IV) et uranium (VI), afin de déterminer approximativement leurs proportions respectives à la surface de l'échantillon. Pour chaque composante, les paramètres suivants peuvent être fixés ou laissés ajustables : l'énergie de liaison, l'intensité, la largeur à mi-hauteur, la forme de la raie (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Une soustraction de bruit de fond continue a également été prise en compte. Ce traitement a été réalisé au moyen du logiciel XPSPeak 3.0.
Ces différents paramètres ont été fixés à partir des spectres de référence des échantillons UO_2, U_3O_8 et UO_3 [Tet-81] et maintenus constants pour tous les échantillons analysés. La largeur à mi-hauteur de chaque composante a été fixée à 2,2 eV avec une distribution 85% lorentzienne et 15% gaussienne. Le couplage spin-orbite (c'est à dire l'écart entre les contributions $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$) et le rapport des aires des contributions $4f_{7/2}$ sur les contributions $4f_{5/2}$ ont été fixés respectivement à 10,8 eV et à 0,75. De même, les pics satellites ont des aires maintenues dix fois plus faibles que celles des pics auxquels ils se réfèrent.
Les pics de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium contenu dans $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ traité 8 heures à 1300°C sont présentés sur la Figure 21.

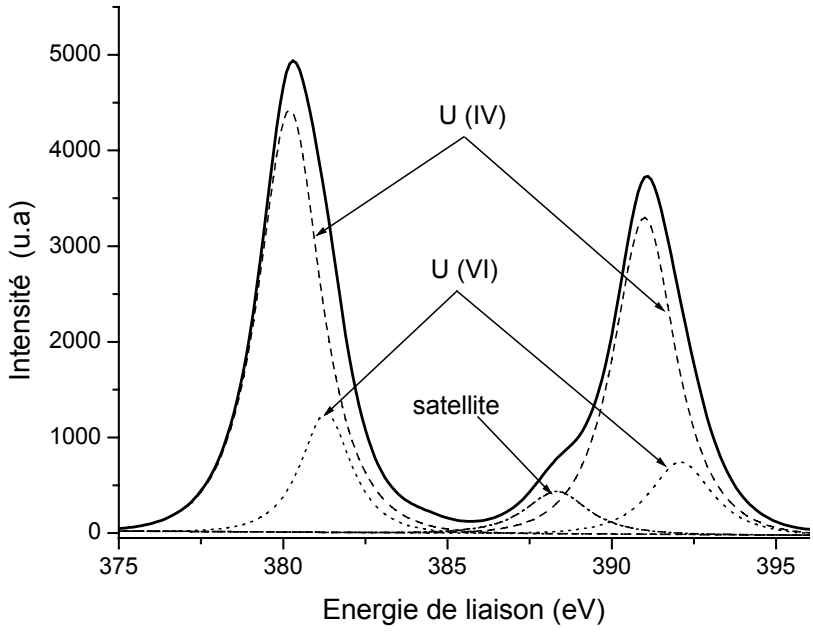


Figure 21 : Pics de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium contenu dans $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ traité 8 heures à 1300°C.

La déconvolution du pic de la raie $4f_{7/2}$ conduit à deux composantes centrées à 380,2 eV et 381,3 eV, correspondant respectivement aux niveaux $4f_{7/2}$ de U(IV) et U(VI). La déconvolution du pic de la raie $4f_{5/2}$ conduit, quant à elle, à trois composantes centrées à 387,6 eV, 391,0 eV et 392,1 eV correspondant respectivement au pic satellite du niveau $4f_{7/2}$ de U(IV) et aux niveaux $4f_{5/2}$ de U(IV) et U(VI). Le pic satellite de U(IV) est situé à 7,4 eV vers les plus hautes énergies de liaison, ce qui est en bon accord avec la littérature [All-85]. Les pics satellites des niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium (VI) ne sont pas visibles car leurs aires demeurent faibles.

Les valeurs des énergies de liaison sont similaires aux valeurs déterminées par d'autres auteurs sur les divers oxydes d'uranium. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 8 pour le niveau $4f_{7/2}$ de l'uranium.

Tableau 8 : Energies de liaison du niveau $4f_{7/2}$ de l'uranium dans divers oxydes d'uranium.

Composé	Attribution	Energie de liaison (eV)	Référence
UO_2	U(IV)	380,2	**[All-82]**
U_2O_5	U(IV) U(VI)	379,7 380,9	**[Ver-76]**
α - U_3O_8	U(IV) U(VI)	379,7 380,6	**[All-82bis]**
γ - UO_3	U(VI)	381,9	**[All-74]**
$Th_{1-x}U_xO_2$	U(IV) U(VI)	380,2 381,3	**Ce travail**

Il existe donc une faible proportion d'uranium (VI) à la surface des solides pouvant être estimée en calculant les rapports d'aires des contributions U(VI)/(U(IV)+U(VI)). Cependant, cette valeur est peu précise car l'incertitude associée à ce résultat est importante. Pour la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, la proportion d'uranium (VI) est d'environ 15% et est semblable pour les autres solutions solides.
Les proportions d'uranium (VI) présentes à la surface de chaque composition de solution solide $Th_{1-x}U_xO_2$ synthétisée sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Rapports U(VI) / U total mesurés par XPS sur la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$.

Solution solide	Proportion d'U(VI) en surface
$Th_{0,89}U_{0,11}O_2$	12 %
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	9 %
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	20 %
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	15 %
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	13 %
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	14 %
$Th_{0,09}U_{0,91}O_2$	21 %

II.6. Conclusions concernant les expériences menées sur les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$

Contrairement à la synthèse du dioxyde de thorium, la synthèse des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ nécessite de se placer en conditions non-oxydantes vis à vis de l'uranium tétravalent. Bien que l'étape de calcination, sous atmosphère réductrice, permette de réduire l'uranium (VI) en uranium (IV), il est capital que le thorium et l'uranium soient au même degré d'oxydation lors de la coprécipitation pour que cette dernière soit homogène et quantitative. De même, l'oxalate de thorium et d'uranium (IV) ne sera pas séché sous épiradiateur ou dans une étuve mais exclusivement sous vide et à température ambiante.
Comme pour la synthèse du dioxyde de thorium, une montée progressive en température de l'oxalate de thorium et d'uranium (IV) sera appliquée, de manière à respecter chaque étape de décomposition permettant de préparer finalement le dioxyde de thorium et d'uranium (IV).

Le premier palier de 1 heure à 220°C, atteint avec une montée en température de 1°C.min^{-1}, permet l'élimination des molécules d'eau selon la réaction :

$$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2,\ n\ H_2O \xrightarrow{\theta = 220°C} Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2 + n\ H_2O\uparrow \qquad \textbf{(13)}$$

Le second palier de 4 heures à 550°C, atteint avec une montée en température de 2°C.min^{-1}, conduit à la décomposition des groupements oxalate en groupements oxyde selon la réaction :

$$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2 \xrightarrow{\theta = 550°C} Th_{1-x}U_xO_2 + 2\ CO\uparrow + 2\ CO_2\uparrow \qquad \textbf{(14)}$$

Enfin, un dernier palier à 1300°C, atteint avec une montée en température de 3°C.min^{-1}, sera maintenu pendant plusieurs heures.

Suivant ce protocole, les solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ont pu être synthétisés pour des fractions molaires en uranium, x, comprises entre 0 et 1.

La caractérisation des divers composés $Th_{1-x}U_xO_2$ synthétisés montre que ces derniers forment des solutions solides, même à l'échelle microscopique, qu'ils sont parfaitement cristallisés, de granulométrie et de stœchiométrie homogènes, et qu'ils sont tous monophasés. Néanmoins, ils sont extrêmement sensibles à une oxydation de surface de l'uranium (IV) comme cela a été démontré par spectroscopie de photoélectrons X. C'est pourquoi ces solides ont toujours été conservés dans des flacons sous atmosphère inerte (argon).

III. Synthèse et caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}Pu_xO_2$

Les dioxydes de thorium et plutonium (IV) peuvent être utilisés en tant que combustibles nucléaires à base de thorium de type Th-MOX (ou ThOX), notamment pour incinérer les excédents de plutonium militaire. Bien que les combustibles Th-MOX aient une capacité plus grande pour brûler le plutonium par rapport au combustible U-MOX ($U_{1-x}Pu_xO_2$), employé dans une partie des réacteurs du parc nucléaire français, il restera une quantité non négligeable de plutonium dans le combustible irradié. Par ailleurs, les combustibles à base de dioxyde de thorium ayant la propriété d'être très résistants à la lixiviation, le stockage direct de ces combustibles irradiés peut être envisagé, ceux ci formant leurs propres barrières de confinement.
Il est donc intéressant dans le cadre d'un stockage direct d'un combustible à base de thorium de type Th-MOX de comparer la résistance à l'altération aqueuse d'un dioxyde $Th_{1-x}Pu_xO_2$ à celle de ThO_2 vis à vis de la lixiviation. Pour cela, nous avons choisi de synthétiser trois compositions, avec des fractions molaires en plutonium, *x*, de 10%, 25% et 60% que nous avons caractérisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption X.

Bien que des dioxydes $Th_{1-x}Pu_xO_2$ aient déjà été synthétisés par voie sèche à partir d'un mélange de PuO_2 et de ThO_2 **[Sal-98,Tay-96]**, nous avons choisi de suivre le même protocole de synthèse que celui utilisé pour la préparation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, à savoir la coprécipitation d'oxalate de thorium et de plutonium (IV), de manière à obtenir des solides homogènes susceptibles de former des solutions solides.
Le plutonium étant stable au degré d'oxydation (IV) dans les conditions expérimentales considérées, il n'a pas été nécessaire de travailler sous atmosphère réductrice, notamment lors du traitement thermique, comme cela a été le cas lors de la synthèse de $Th_{1-x}U_xO_2$.

Compte tenu de l'activité spécifique élevée du plutonium utilisé (2,48 $GBq.g_{(Pu)}^{-1}$ en α et 1,15 $GBq.g_{(Pu)}^{-1}$ en β) , les synthèses ont été effectuées dans les installations ATALANTE du CEA à Marcoule.

III.1. Synthèse de $Th_{1-x}Pu_xO_2$

Des solutions de nitrate de thorium (0,13M) et de plutonium ($1{,}4.10^{-2}$M) en milieu nitrique concentré ($[HNO_3]$ = 7,5M) ont été mélangées dans des conditions stœchiométriques telles que les fractions molaires en plutonium, *x*, soient égales à 10%, à 25% et à 60%. Les actinides tétravalents ont été alors coprécipités par ajout, goutte à goutte, d'une solution d'oxalate d'ammonium ($[C_2O_4^{2-}]$ = 0,2M) introduite en excès.

Ces précipités d'oxalate de thorium et plutonium (IV), de formule $Th_{1-x}Pu_x(C_2O_4)_2$, nH_2O, ont été filtrés, lavés à l'aide d'éthanol, puis séchés pendant une nuit à température ambiante. La calcination des oxalates de thorium et de plutonium (IV) a été réalisée dans un tube de quartz introduit dans un four vertical, sous air. Les solides ont tout d'abord été traités à 100°C pendant 1 heure puis calcinés à 900°C pendant 12 heures avec une rampe de montée en température de 3°C.min^{-1}.

III.2. Analyses chimiques des composés $Th_{1-x}Pu_xO_2$

La stœchiométrie de ces composés a été vérifiée après dissolution complète des solides dans HNO_3 14M - HF 5.10^{-2}M à reflux pendant 3 jours. La mesure des concentrations en actinides dissous est alors effectuée par ICP-MS.
La concentration de la solution de plutonium (IV) en milieu nitrique a été légèrement sous-estimée et les stœchiométries réelles des composés synthétisés sont, sous réserve que le plutonium est bien resté tétravalent : $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$, $Th_{0,68}Pu_{0,32}O_2$ et $Th_{0,34}Pu_{0,66}O_2$.

La composition du plutonium militaire, purifié en Am^{241} produit par désintégration β^- de Pu^{241}, employé lors de ces synthèses est reportée dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Composition chimique du plutonium utilisé dans la synthèse des composés $Th_{1-x}Pu_xO_2$.

isotope	émetteur	période	proportion (par rapport à Pu_{total})	activité spécifique (par g. de Pu_{total})
Pu^{238}	α	87,74 ans	0,0018 %	11,4 MBq.g^{-1}
Pu^{239}	α	24110 ans	97,09 %	2,23 GBq.g^{-1}
Pu^{240}	α	6563 ans	2,869 %	242 MBq.g^{-1}
Pu^{241}	β^-	14,35 ans	0,0299 %	1,15 GBq.g^{-1}
Pu^{242}	α	375000 ans	0,0084 %	12,4 KBq.g^{-1}

III.3. Caractérisation des solides $Th_{1-x}Pu_xO_2$

III.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de ces solides, ainsi qu'une autre composition $Th_{0,80}Pu_{0,20}O_2$, a été réalisée. Aucun pic de diffraction parasite n'a pu être observé, ce qui indique que les produits synthétisés sont bien monophasés. Un fil d'or a été placé avec les

solides lors de la réalisation des diffractogrammes, ce qui a permis de recaler les pics de diffraction grâce à ceux de l'or.

Comme pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, le paramètre de maille des composés $Th_{1-x}Pu_xO_2$ diminue de manière linéaire suivant le taux de substitution des atomes de thorium par ceux de l'actinide tétravalent considéré (uranium ou plutonium). Cette variation, représentée sur la Figure 22, est plus prononcée pour le dioxyde de thorium et de plutonium (IV) car le rayon ionique du plutonium (IV) (0,96Å) est inférieur à celui de l'uranium (IV) (1,00Å) et surtout du thorium (1,05Å) en coordinence VIII. La loi de Vegard est vérifiée ce qui indique que les solides synthétisés sont des solutions solides au niveau macroscopique.

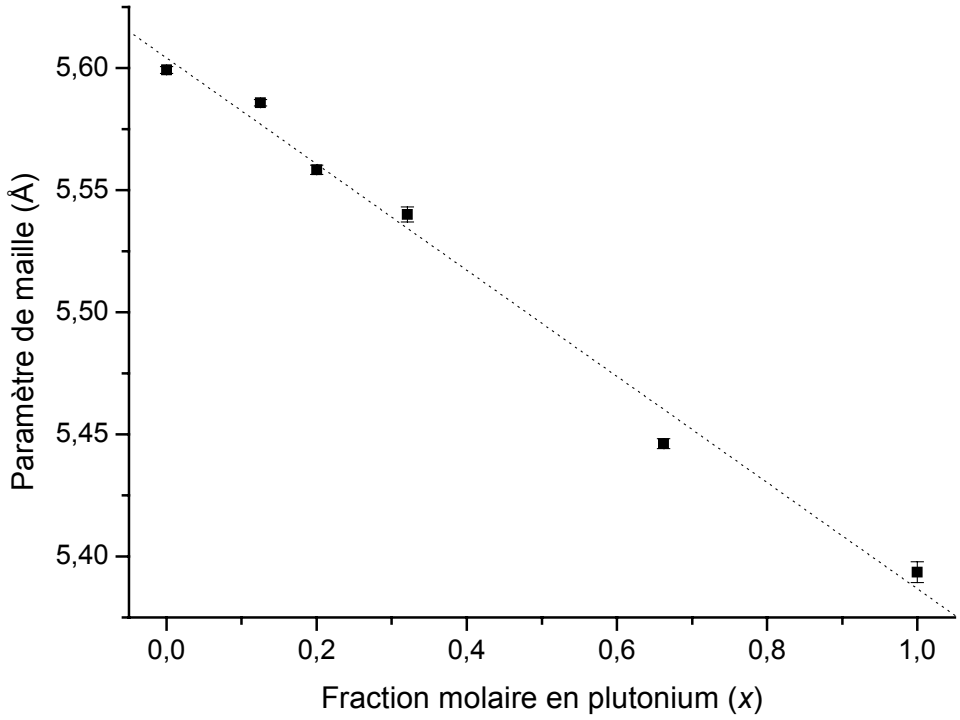


Figure 22 : Variation du paramètre de maille de $Th_{1-x}Pu_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en plutonium, *x*.

L'expression linéaire obtenue par régression linéaire, reliant le paramètre de maille de $Th_{1-x}Pu_xO_2$, a, à la fraction molaire en plutonium, x, est :

$$a\ (\text{Å}) = 5{,}604(1) - 0{,}217(3)\ x \qquad (15)$$

ce qui peut être relié directement aux paramètres de maille des deux pôles purs, ThO_2 et PuO_2, tel que :

$$a\ (\text{Å}) = x\ a(PuO_2) + (1-x)\ a(ThO_2) \qquad (16)$$

Les valeurs des paramètres de maille de ThO_2 et PuO_2, déduites de ces analyses de diffraction des rayons X, sont : $a(ThO_2)$ = (5,604 ± 0,001) Å et $a(PuO_2)$ = (5,387 ± 0,001) Å ce qui est cohérent avec les valeurs publiées dans la littérature pour ces solides respectifs.

III.3.2. Spectroscopie d'absorption X

Une étude de spectroscopie d'absorption X a été développée sur les composés de formule $Th_{1-x}Pu_xO_2$ afin de déterminer les distances interatomiques Th(Pu)-O et Th(Pu)-Pu(Th) au sein de la structure cristalline de ces solides.
Les atomes de thorium et de plutonium ont été sondés séparément en réglant l'énergie du faisceau de photons dans une gamme proche des énergies de liaison des électrons des orbitales L_{III} (16299 eV pour le thorium et 18057 eV pour le plutonium).

L'étude des spectres a été effectuée suivant la même procédure d'ajustement que pour l'étude de spectroscopie d'absorption X sur les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. Les signaux EXAFS normalisés $k^2\chi(k)$ du plutonium (IV) et du thorium obtenus pour les trois compositions de $Th_{1-x}Pu_xO_2$ sont représentés sur les Figures 23 et 24.

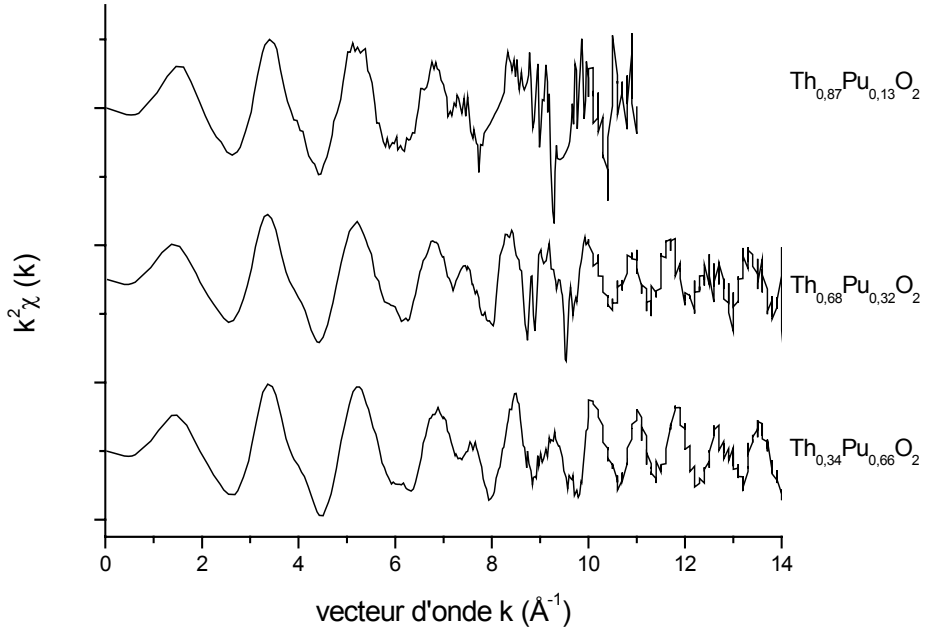


Figure 23 : Signal EXAFS $k^2\chi(k)$ (seuil du plutonium) de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$, $Th_{0,68}Pu_{0,32}O_2$ et $Th_{0,34}Pu_{0,66}O_2$.

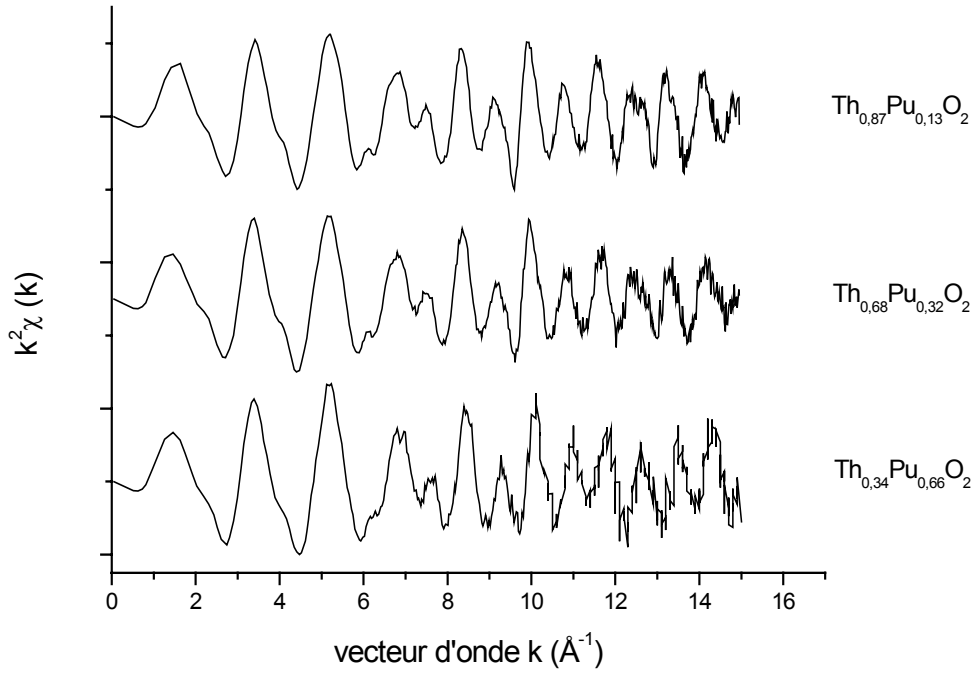


Figure 24 : Signal EXAFS $k^2\chi(k)$ (seuil du thorium) de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$, $Th_{0,68}Pu_{0,32}O_2$ et $Th_{0,34}Pu_{0,66}O_2$.

Les valeurs des distances interatomiques Th(Pu)-O et Th(Pu)-Pu(Th) issues de ces ajustements sont reportées dans le Tableau 11 et leurs variations en fonction de la fraction molaire en plutonium sont représentées respectivement sur les Figure 25 et 26.

Tableau 11 : Distances interatomiques An-O et An-An en fonction de la fraction molaire en plutonium, *x*, dans $Th_{1-x}Pu_xO_2$.

	Distances des 1er atomes voisins		Distances des 2nd atomes voisins	
Solide	Th-O (Å)	Pu-O (Å)	Th-An (Å)	Pu-An (Å)
ThO_2	2,4237 ± 0,0002	/	3,9590 ± 0,0002	/
$Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$	2,422 ± 0,002	2,381 ± 0,003	3,952 ± 0,003	3,920 ± 0,003
$Th_{0,68}Pu_{0,32}O_2$	2,416 ± 0,002	2,375 ± 0,002	3,935 ± 0,003	3,909 ± 0,003
$Th_{0,34}Pu_{0,66}O_2$	2,407 ± 0,003	2,360 ± 0,002	3,889 ± 0,005	3,862 ± 0,003
PuO_2	/	2,3450 ± 0,0002	/	3,8330 ± 0,0002

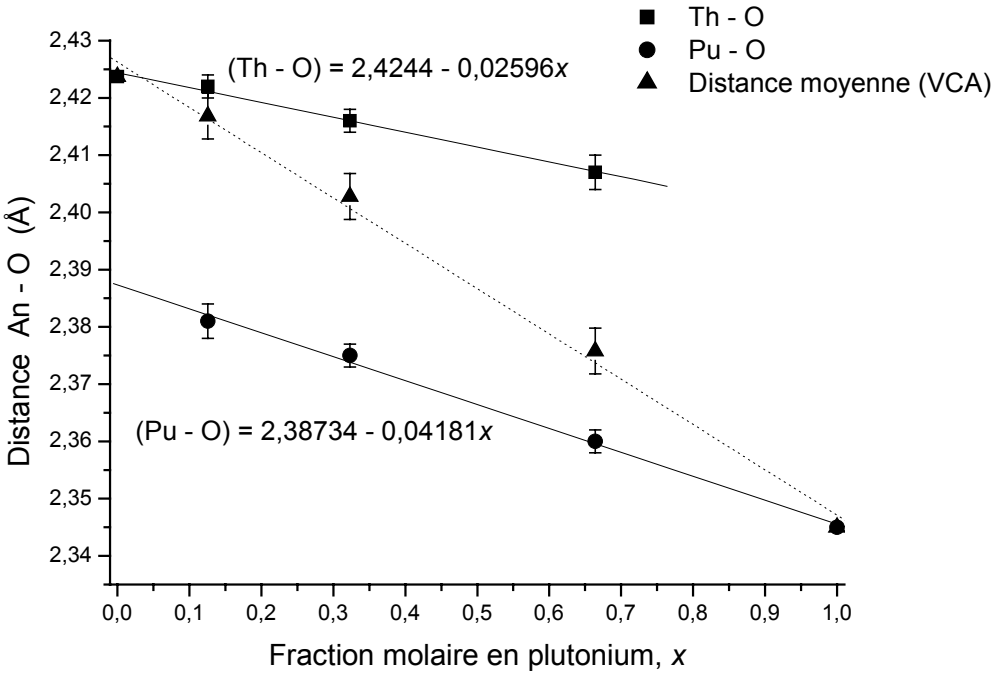


Figure 25 : Distances interatomiques An-O dans $Th_{1-x}Pu_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en plutonium, *x*.

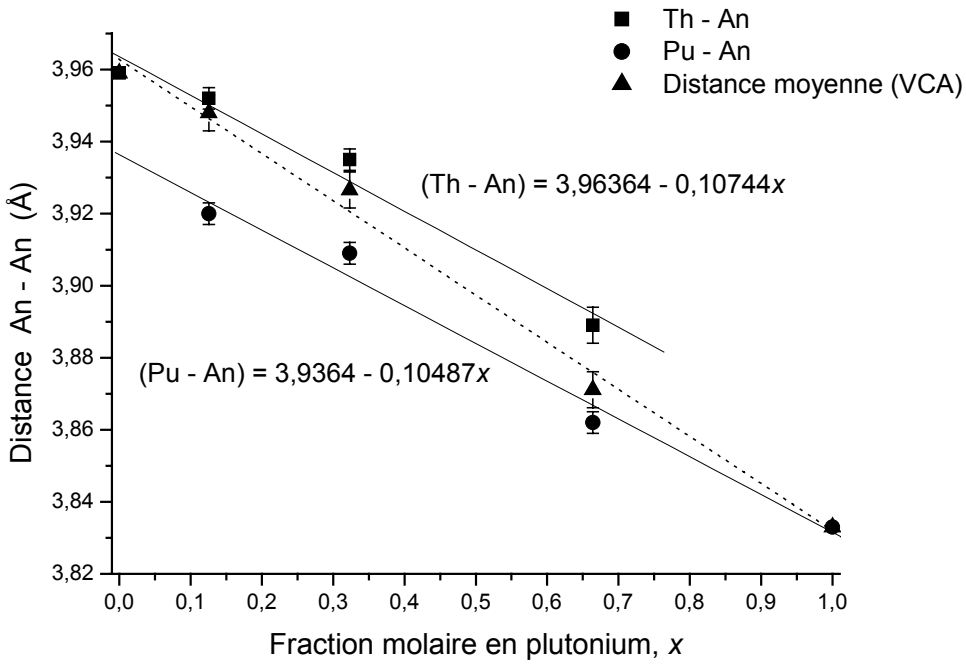


Figure 26 : Distances interatomiques An-An dans $Th_{1-x}Pu_xO_2$ en fonction de la fraction molaire en plutonium, *x*.

Les distances interatomiques An-O (voisins de première sphère) varient de manière linéaire avec la fraction molaire en plutonium comme dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ce qui rend compte de l'homogénéité des solides synthétisés. La variation des distances atomiques An-An, sous réserve qu'il y a peu de points expérimentaux, est elle-aussi linéaire avec la fraction molaire en plutonium mais cette linéarité est moins évidente que pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$.

Ce comportement, différent de celui observé pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, peut être expliqué par une plus grande différence des rayons atomiques du plutonium et du thorium tétravalents en coordinence VIII ($^{VIII}r(Th^{4+})$ = 1,05 Å et $^{VIII}r(Pu^{4+})$ = 0,96 Å) rendant la réalisation d'une solution solide homogène parfaite irréalisable. De plus, les composés $Th_{1-x}Pu_xO_2$ n'ont été traités qu'à une température de 900°C, et ont donc des degrés de cristallisation inférieurs à ceux de $Th_{1-x}U_xO_2$, traités à 1300°C.

Par ailleurs, le plutonium ayant une activité spécifique beaucoup plus importante que celle de l'uranium, il se peut également que des dégâts d'irradiation, proportionnels à la fraction molaire en plutonium, viennent modifier les distances interatomiques. Il est à noter que les analyses par spectroscopie d'absorption X et par diffraction des rayons X ont été effectuées respectivement 8 et 20 mois après la synthèse des solides et donc que les dégâts d'irradiation se sont accumulés dans les solides durant ces périodes.

Pour toutes ces raisons, les composés $Th_{1-x}Pu_xO_2$ ne peuvent donc pas être considérés comme des solutions solides parfaites au niveau microscopique. Cependant, l'homogénéité des solides synthétisés semble toutefois acceptable pour pouvoir étudier leurs dissolutions.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[All-74] : G.C. Allen, J.A. Crofts, T.M. Curtis, P.M. Tucker, D. Chadwick, P.J. Hampson, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1974**, 1296.

[All-82] : G.C. Allen, P.M. Tucker, J.W. Tyler, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 224.

[All-82bis] : G.C. Allen, P.M. Tucker, J.W. Tyler, *Vacuum*, **1982**, 32, 481.

[All-85] : G.C. Allen, N.R. Holmes, *Journal of the Chemical Society*, X-Ray Photoelectron Spectroscopy of the Uranium/Oxygen System, **1985**.

[Alt-01] : Y. Altas, M. Eral, H. Tel, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 294, 344.

[Ama-02] : M. Amaya, M. Hirai, H. Sakurai, K. Ito, M. Sasaki, T. Nomata, K. Kamimura, R. Iwasaki, *Journal of Nuclear Materials*, **2002**, 300, 57.

[Bal-94] : V.G. Balakhonov, A.N. Zhiganov, V.A. Matyukha, N.P. Saltan, E.A. Filippov, *Radiochemistry*, **1994**, 36, 236.

[Bar-99] : K. Barthelet, *Rapport de DEA*, Université Paris XI, Orsay, **1999**.

[Ber-93] : D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*, **1993**, FORCERAM, éditions HERMES.

[Bri-83] : D. Briggs, M.P. Seak, *Practical Surface Analysis 2nd edition, vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, **1983**, Wiley.

[Cha-98] : V. Chandramouli, S. Anthonysamy, P.R. Vasudeva Rao, R. Divakar, D. Sundararaman, *Journal of Nuclear Materials*, **1998**, 254, 55.

[Coh-66] : I. Cohen, R.M. Berman, *Journal of Nuclear Materials*, **1966**, 18, 77.

[Dac-95] : N. Dacheux, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, IPNO, **1995**.

[Dac-97] : N. Dacheux, J. Aupiais, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 2275.

[Eye-55] : R.W.M. d'Eye, P.G. Sellman, *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1955**, 1, 143.

[Gan-89] : R.R. Gandikota, A.R. Das, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **1989**, 48, 16.

[Guy-73] : M. Guymont, J. Livage, C. Mazières, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **1973**, 96, 161.

[Haa-72] : P.A. Haas, "*Process Requirement for preparing ThO_2 spheres by the ONRL SOL-GEL process"*, **1972**, Oak Ridge National Laboratory, Rapport destiné à l'U.S. Atomic Energy Commission.

[Har-62] : Y. Harada, Y. Baskin, J.H. Handwerk, *Journal of the American Ceramic society*, **1962**, 45, 6, 253.

[Hei-66] : C. Heitner-Wirguin, A. Albu-Yaron, *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28, 2379.

[IMN-92] : *Logiciel U-FIT*, Institut des Matériaux de Nantes, **1992**.

[Iup] : Base de données Sc Query éditée par IUPAC.

[Kan-58] : S.K. Kantan, R.V. Raghavan, G.S. Tendolkar, Proceeding : *2nd United Nations Intern.Conf. On Peaceful Uses of Atomic Energy*, United Nations, Genève, **1958**, 6, 132.

[Kuz-95] : A. Kuzmin, *Physica B*, **1995**, 175, 208.

[Mik-83] : J.C. Mikkelsen, Jr. Boyce, J.B. Boyce, *Physical Review B*, **1983**, 28-12, 7130.

[Mit-83] : N.K. Mitra, S. Sinha Mahapatra, *Journal of the Indian Chemistry Society*, **1983**, 60, 254.

[Mit-83bis] : N.K. Mitra, S. Sinha Mahapatra, A.K. Chattopadhyay, *Journal of the Indian Chemistry Society*, 1983, 60, 499.

[Nec-01] : V. Neck, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 1.

[Nec-02] : V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, 485.

[Nec-03] : V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, 253.

[Okt-01] : E. Oktay, A. Yayli, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 288, 76.

[Pal-82] : B.J.F. Palmer, J.A. Scoberg, A.Y.H. Gin, *Journal of the American Ceramic Society*, **1982**, 62, 6, 627.

[Pal-84] : B.J.F. Palmer, L.E. Bahen, A. Celli, *Journal of the American Ceramic Society*, **1984**, 63, 8, 1030.

[Pal-86] : B.J.F. Palmer, L.E. Bahen, A.Y.H. Gin, J.E. Winegar, A. Celli, *Journal de Physique*, **1986**, 47, 49.

[Pop-74] : J.M. Pope, K.C. Radford, *Journal of Nuclear Materials*, **1974**, 52, 241.

[Rou-02] : G. Rousseau, thèse : « *Coprécipitation de Th, Eu, La et Ac avec UO_2 comme phase d'accueil* », Université de Nantes, **2002**.

[Sal-98] : S.K. Sali, S. Sampath, V. Venugopal, *Journal of Nuclear Materials*, **1998**, 252, 131.

[Say-71] : E.D. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Physical Review Lett.*, **1971**, 28, 1204.

[Sub-69] : M.S. Subramanian, R.N. Singh, H.D. Sharma, *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1969**, 31, 3789.

[Tay-96] : P. Taylor, W.H. Hocking, L.H. Johnson, R.J. McEachern, S. Sunder, *Nuclear Technology*, 116, 222.

[Teo-86] : B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1986**.

[Tet-81] : Y.A. Teterin, V.M. Kulakov, A.S. Baev, N.B. Nevzorov, I.V. Melnikov, V.A. Streltsov, L.G. Mashirov, D.N. Suglobov, A.G. Zelenkov, *Phys. Chem. Minerals*, **1981**, 7, 151.

[Tya-00] : A.K. Tyagi, M.D. Mayhews, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 278, 123.

[Ver-76] : J.J. Verbist, J. Riga, C. Tenret-Noel, J.J. Pireaux, G. d'Ursel, R. Caudano, E.G. Derouane, *In plutonium 1975 and other actinides* (ed. H. Blank and R. Lindner) North Holland, Amsterdam, **1976**, 409.

[Viv-69] : D. Vivien, J. Livage, C. Mazières, *Revue internationale hautes températures et réfraction*, **1969**, 71, 199.

[Whi-81] : G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart, *Journal of Nuclear Materials*, **1981**, 96, 305.

[Yam-84] : S. Yamagishi, Y. Takahashi, K. Shiba, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **1984**, 21, 528.

[Yam-94] : S. Yamagishi, Y. Takahashi, *Journal of Nuclear Materials*, **1994**, 217,127.

[Yam-97] : K. Yamate, M. Mori, T. Ushio, M. Kawamura, *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 170, 35.

CHAPITRE II : FRITTAGE

FRITTAGE DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}U_xO_2$

L'étude de l'aptitude au frittage des matériaux préparés est essentielle dans le cas de composés susceptibles d'être utilisés en tant que combustible nucléaire. Les combustibles à base de dioxyde de thorium n'échappent pas à la règle : les pastilles de combustible avant irradiation doivent présenter un taux de densification supérieur à 95% [Pal-84] et dans l'optique d'un stockage direct du combustible irradié, elles doivent être caractérisées par une surface minimale de contact aux éventuels contacts avec une solution aqueuse, principal vecteur de contamination de la biosphère. Le combustible doit donc se présenter sous la forme de pastilles densifiées et présentant une tenue mécanique suffisante pour ne pas s'altérer autrement que par dissolution.

De nombreux travaux faisant état d'expériences concernant l'étude du frittage du dioxyde de thorium ont été publiés mais les conclusions qui en résultent sont pour le moins contradictoires.
En effet, la plupart des auteurs indiquent qu'une pression de pastillage importante et qu'un temps de calcination long favorisent la densification de cette céramique [Pal-82,Gan-89]. De même, il apparaît certain que les pastilles frittées préparées par voie oxalique présentent une meilleure densification que celles fabriquées à partir de précurseurs comme le nitrate, l'hydroxyde ou le carbonate de thorium [Har-62,Pop-74]. Cela est probablement lié au fait que le dioxyde de thorium obtenu par traitement thermique d'oxalate de thorium possède la granulométrie la plus homogène, ce qui favorise son frittage. Par ailleurs, les pièces à cru possèdent une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulées sans risque ce qui n'est pas le cas lorsque l'on considère les autres voies de synthèse pour lesquelles des produits liants tels que l'acide stéarique ou le stéarate de zinc [Kan-58] sont souvent utilisés.
Par contre, pour certains auteurs, une température faible de précipitation de l'oxalate de thorium favorise la densification du solide après traitement thermique [Kan-58], alors que pour d'autres, l'inverse est observé [Whi-81]. L'atmosphère sous laquelle est effectué le traitement thermique peut également avoir une influence sur la densité du produit final. Certaines expériences ont montré que les frittés de ThO_2 calcinés sous une atmosphère réductrice (He-H_2 6%) sont moins bien densifiés que ceux calcinés sous air [Whi-81], ce qui pourrait être pénalisant pour le frittage des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. D'autres auteurs ont montré, au contraire, que l'atmosphère n'a que très peu d'influence sur le taux de densification final [Kan-58].

Ces différences suivant les auteurs proviennent du fait que les mesures de densité sont effectuées par plusieurs méthodes : soit par pycnométrie à eau ou à mercure soit par pesée et détermination directe du volume par mesure géométrique, ce qui ne rend pas compte des mêmes propriétés physico-chimiques puisque cette méthode intègre les porosités ouverte et fermée dans la mesure de densité totale.
L'étude du frittage de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ a aussi été reportée [Coh-66,Alt-97]. Comme pour le dioxyde de thorium et la plupart des céramiques, une température élevée ainsi qu'une durée de traitement thermique importante favorisent la densification des solides. Néanmoins, les mesures de densité restent incomplètes et imprécises et ne permettent pas d'interpréter les phénomènes de densification. De plus, le degré d'oxydation de l'uranium n'est pas toujours contrôlé, ce qui peut provoquer des fractures des frittés à partir d'une certaine teneur en uranium, soit par oxydation de l'uranium tétravalent lors d'un traitement thermique sous air, soit par réduction de l'uranium hexavalent en uranium tétravalent suite à un traitement thermique sous atmosphère réductrice [Yam-94,Yam-95].

Pour notre part, l'uranium a toujours été maintenu au degré d'oxydation (IV), que ce soit durant l'étape de synthèse ou lors du processus de frittage. Par ailleurs, les densités ont été déterminées par pycnométrie à eau et par pycnométrie à hélium. La pycnométrie à eau permet de déterminer la densité apparente des frittés et donc d'avoir accès à la porosité totale alors que la pycnométrie à hélium permet de déterminer la densité effective des frittés et donc leur porosité fermée. Parallèlement, des expériences de dilatométrie, des mesures de surface spécifique et des observations par microscopie électronique à balayage ont permis de comprendre et mieux maîtriser l'étape de frittage du dioxyde de thorium et de deux solutions solides : $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ et $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$.

I. Généralités et mode opératoire

Le frittage consiste à procéder à un traitement thermique d'une pastille de solide pulvérulent, compactée à froid, à une température inférieure à la température de fusion du produit, dans le but d'en augmenter la résistance mécanique par densification du matériau [Ber-96]. La pastille devient alors un matériau cohérent sous l'effet de la température, supportant des pressions importantes ainsi que des opérations liées à une manutention.
La densification s'effectue par suite de transformations affectant la surface des particules et conduisant à des interfaces solide-solide appelées joints de grains. Ces joints de grains disparaissent ensuite, ce qui entraîne un grossissement des grains (phénomène de coalescence). Cette densification se traduit par une diminution voir une disparition de la porosité [Ber-93].

La procédure adoptée, facilement réalisable en milieu nucléarisé, et permettant d'obtenir une densification optimum des frittés sera donc la suivante :

- synthèse du produit pulvérulent ayant une surface spécifique la plus élevée possible. Il est important que les dégagements gazeux consécutifs à la transformation des groupements oxalate en groupements oxyde soient effectués en totalité avant le compactage des poudres, afin d'éviter de fragiliser la pastille lors du traitement thermique. Une surface spécifique élevée facilitera la formation de joints de grains lors du compactage et du traitement thermique.

- mise en forme du produit : les solides pulvérulents sont compactés à température ambiante par pressage uniaxial réalisé au moyen d'une matrice en carbure de tungstène à des pressions comprises entre 200 et 600 MPa. Ce pastillage, réalisé sur des pastilles de forme cylindrique ou parallélépipédique, permet d'assurer le rapprochement des grains entre eux et favorise ainsi la formation de joints de grains lors du traitement thermique.

- traitement thermique des pastilles à haute température pendant plusieurs heures conduisant à un fritté densifié du solide escompté.

La céramisation pourrait être réalisée via un pastillage uniaxial ou isostatique à chaud, ce qui conduirait probablement à des frittés mieux densifiés. Cependant, cette technique peut poser des problèmes de sécurité et de maintenance et elle nécessite des enceintes nucléarisées spécialisées.

II. Variation des surfaces spécifiques de ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ pulvérulents en fonction de la température de calcination

Avant toute étape de pastillage, il est primordial d'étudier les caractéristiques des solides pulvérulents afin de sélectionner ceux qui possèdent les meilleures prédispositions au frittage. La morphologie de ces solides a déjà été observée par MEB. Il reste maintenant à étudier l'évolution de leur surfaces spécifique en fonction de la température de calcination.

Pour ce faire, les oxalates hydratés, $Th(C_2O_4)_2$, nH_2O et $Th_{0,75}U_{0,25}(C_2O_4)_2$, nH_2O, sont traités à 200°C pendant 1 heure puis pendant 5 heures à des températures variant entre 500°C et 1300°C, températures suffisantes pour permettre la décomposition complète des groupements oxalate en groupements oxyde. La surface spécifique des oxydes pulvérulents obtenus est mesurée par adsorption de molécules d'azote, selon la méthode BET [Bru-38]. La variation de cette surface spécifique est représentée sur la Figure 27 pour ces deux solides.

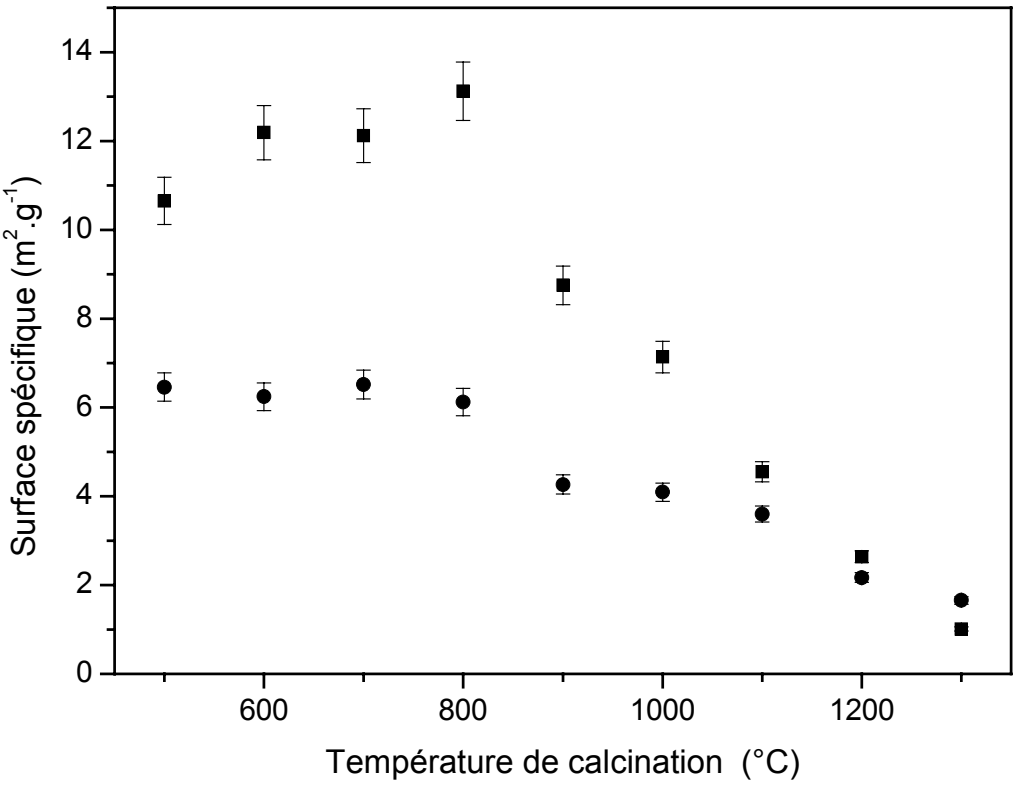


Figure 27 : Variation des surfaces spécifiques d'échantillons pulvérulents de ThO_2 (■) et $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (●) en fonction de la température de traitement thermique.

Les surfaces spécifiques des trois composés demeurent sensiblement constantes pour des températures de calcination comprises entre 500°C et 800°C puis chutent de 900°C à 1300°C. Il n'a pas été possible de poursuivre ces mesures au-delà de 1300°C pour des contraintes expérimentales. Cependant, au vu de la Figure 28, il semble que la surface spécifique aurait continué de décroître pour des températures de traitement thermique supérieures.

D'après ces résultats, les phénomènes de grossissement ou d'agglomérations des grains débutent vraisemblablement pour une température de 900°C et il est essentiel d'effectuer l'étape de compactage des poudres à une température inférieure pour que l'étape de densification ne débute qu'une fois le compactage effectué. Le compact de poudre est alors calciné à une température permettant d'atteindre une surface spécifique minimale conduisant à un frittage optimal dans nos conditions expérimentales, c'est à dire 1300°C.

III. Réalisation des frittés de ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$

Le protocole expérimental relatif au frittage de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ est donc le suivant :

1) traitement thermique des composés $Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2$, nH_2O à 650°C de manière à obtenir des échantillons d'oxydes respectifs présentant une surface spécifique maximale,

2) broyage manuel (mortier) ayant pour but d'augmenter légèrement la surface spécifique et d'homogénéiser les tailles de grains,

3) pastillage uniaxial à température ambiante de ces oxydes, puis,

4) traitement thermique des compacts de poudre à 1300°C suivant une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} sous argon pour ThO_2 et sous atmosphère réductrice pour $Th_{1-x}U_xO_2$.

Les clichés des frittés préparés sont présentés sur la Figure 28.

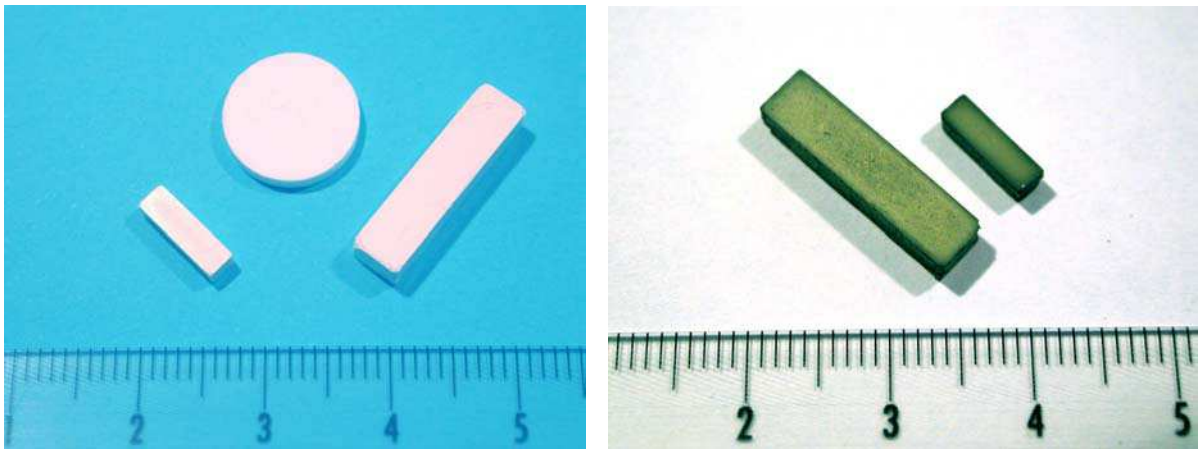


Figure 28 : Photographies d'échantillons frittés de ThO_2 (gauche) et $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (droite).

Deux formes de frittés ont été retenues pour l'étude des phénomènes de densification. Les frittés de forme cylindrique (ø = 8-10 mm, 1-2 mm d'épaisseur) ont été adoptés pour entreprendre les études dilatométriques. Les pastilles parallélépipèdiques de section carrée (15×5×5 mm) ont été utilisées pour effectuer les mesures de densité tandis que celles de dimensions (8×2×2 mm) ont été préparées en vue des tests de lixiviation et des mesures de surface spécifique.

Les stœchiométries des frittés de solutions solides ont été vérifiées à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyse (MASE et PIXE). Comme attendu, ces stœchiométries sont identiques à celles déjà mesurées pour les solides pulvérulents.

IV. Etude de la densification de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la pression de pastillage et du temps de calcination

IV.1 Détermination des densités apparentes et effectives de ThO_2

La variation de densité des frittés a été suivie en fonction de la pression initiale de pastillage (200MPa et 600MPa) ainsi que de la durée du traitement thermique à 1300°C. Les mesures de densité ont été réalisées soit par pycnométrie à eau soit par pycnométrie à hélium. La pycnométrie à eau permet d'accéder à la porosité totale des frittés (porosités ouverte et fermée) et donc de déterminer leurs densités apparentes, $d_{app.}$, tandis que la pycnométrie à hélium permet d'accéder directement à la porosité fermée des frittés et donc de déterminer leurs densités effectives, $d_{eff.}$.
Les densités sont ensuite comparées aux densités calculées à partir des données cristallographiques déterminées expérimentalement par diffraction des rayons X. Les densités calculées, $d_{calc.}$, pour ThO_2, $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ et $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ sont respectivement égales à 10,00 ± 0,02 ; 10,23 ± 0,02 et 10,46 ± 0,02.

Les variations des densités apparentes et effectives des frittés de ThO_2 pastillés à 200 et 600 MPa en fonction de la durée du traitement thermique à 1300°C sont représentées sur la Figure 29. Les densités relatives apparentes et effectives calculées à partir des densités calculées ainsi que l'évaluation des porosités ouvertes et fermées de ces mêmes frittés sont reportées dans les Tableaux 12 et 13.

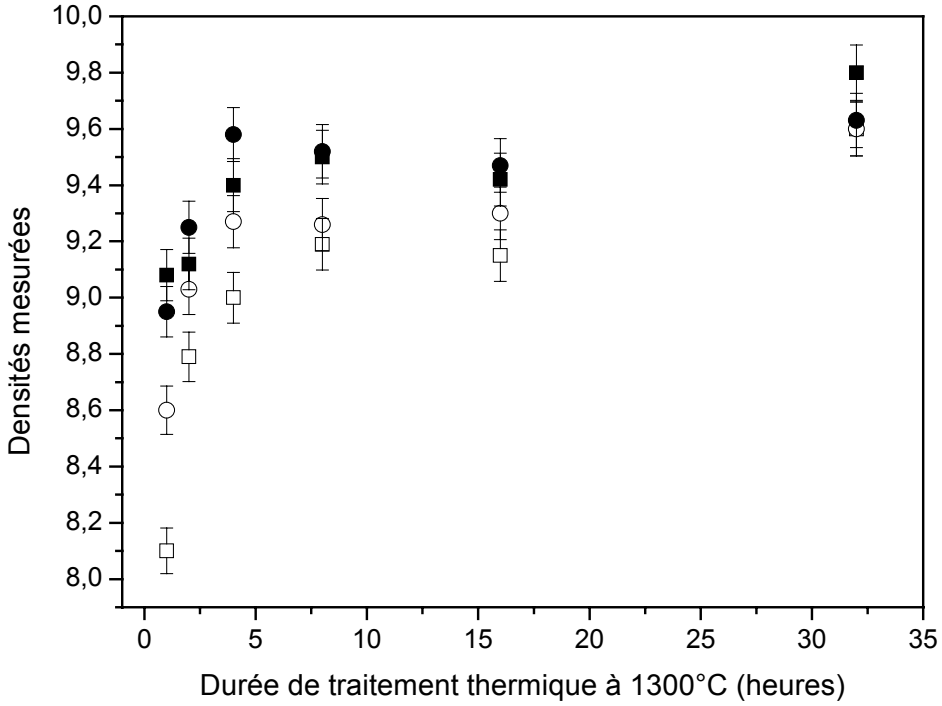


Figure 29 : Variation des densités apparente (symbole vide) et effective (symbole plein) de frittés de ThO_2 initialement pastillés à 200 MPa (■) et 600 MPa (●) en fonction de la durée du traitement thermique à 1300°C.

Tableau 12 : Résultats relatifs au frittage de ThO_2 pastillé à 200 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	82 %	88 %	90 %	92 %	92 %	96 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	91 %	91 %	94 %	95 %	94 %	98 %
Porosité ouverte (± 4 %)	9 %	3 %	4 %	3 %	2 %	2 %
Porosité fermée (± 2 %)	9 %	9 %	6 %	5 %	6 %	2 %

Tableau 13 : Résultats relatifs au frittage de ThO_2 pastillé à 600 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	86 %	90 %	93 %	93 %	93 %	96 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	90 %	93 %	96 %	95 %	95 %	96 %
Porosité ouverte (± 4 %)	4 %	3 %	3 %	2 %	2 %	NS
Porosité fermée (± 2 %)	10 %	7 %	4 %	5 %	5 %	4 %

NS : non significatif

Les porosités ouverte et fermée des frittés de ThO_2 demeurent importantes après 1 heure de traitement thermique à 1300°C (de l'ordre de 10% chacune) puis diminuent sensiblement pour des durées de calcination plus longues traduisant le processus de densification. Une pression de pastillage de 600 MPa permet une densification plus rapide des frittés par rapport à une pression de 200 MPa, et conduit notamment à une porosité ouverte plus faible. En revanche, après environ 30 heures de traitement thermique, les différences de densités effective et apparente observées suivant les deux pressions de pastillage ne sont pas significatives et les frittés présentent alors approximativement le même taux de densification, d'environ 96%.

IV.2 Détermination des densités apparentes et effectives de $Th_{1-x}U_xO_2$

Les mêmes mesures ont été entreprises sur des frittés de solutions solides $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ et $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ (Tableaux 14,15,16 et 17).

Tableau 14 : Résultats relatifs au frittage de $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ pastillé à 200 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	86 %	90 %	93 %	95 %	96 %	97 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	92 %	94 %	96 %	97 %	98 %	99 %
Porosité ouverte (± 4 %)	6 %	4 %	3 %	2 %	2 %	2 %
Porosité fermée (± 2 %)	8 %	6 %	4 %	3 %	2 %	1 %

Tableau 15 : Résultats relatifs au frittage de $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ pastillé à 600 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	89 %	95 %	94 %	96 %	98 %	98 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	93 %	96 %	96 %	98 %	100 %	99 %
Porosité ouverte (± 4 %)	4 %	1 %	2 %	2 %	2 %	1 %
Porosité fermée (± 2 %)	7 %	4 %	4 %	2 %	NS	1 %

NS : non significatif

Tableau 16 : Résultats relatifs au frittage de $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ pastillé à 200 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	87 %	93 %	95 %	97 %	98 %	98 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	91 %	95 %	97 %	98 %	99 %	100 %
Porosité ouverte (± 4 %)	4 %	2 %	2 %	1 %	1 %	2 %
Porosité fermée (± 2 %)	9 %	5 %	3 %	2 %	1 %	NS

NS : non significatif

Tableau 17 : Résultats relatifs au frittage de $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ pastillé à 600 MPa.

Durée du traitement thermique à 1300°C (heures)	1	2	4	8	16	32
$d_{app.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	91 %	97 %	98 %	99 %	98 %	98 %
$d_{eff.}/ d_{calc.}$ (± 2 %)	94 %	99 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Porosité ouverte(± 4 %)	3 %	2 %	2 %	1 %	2 %	2 %
Porosité fermée (± 2 %)	6 %	1 %	NS	NS	NS	NS

NS : non significatif

Les variations des porosités ouverte et fermée des frittés de solutions solides sont similaires à celles observées dans le cas du dioxyde de thorium mais les taux de densification sont plus importants pour les solutions solides et conduisent notamment à des porosités fermées difficile à estimer.

L'incorporation d'uranium (IV) dans la structure cristalline de ThO_2 permet donc d'obtenir des frittés mieux densifiés, ce qui avait pu être pressenti lors du pastillage. En effet, les compacts de poudre de ThO_2 présentaient parfois des fissures ou présentaient une tenue mécanique faible contrairement aux pastilles de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ qui n'ont jamais présenté ce genre de défauts. De même, suite à leur calcination, certains frittés de ThO_2 étaient fracturés et donc éliminés ce qui n'était jamais le cas avec ceux de solutions solides.

IV.3. Surface spécifique des frittés

Les variations de surface spécifique des frittés de ThO_2, $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ et $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ pastillés à 200 MPa ont été étudiées en fonction de la durée du traitement thermique à 1300°C ce qui a permis d'observer plus précisément l'évolution de la porosité ouverte. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET par adsorption d'azote ou de krypton (méthode plus adaptée pour les faibles surfaces spécifiques). Ces deux techniques ont conduit à des résultats identiques.

Ces mesures ont été réalisées sur trois frittés de chaque échantillon. Les valeurs ont été obtenues en effectuant la moyenne algébrique de ces surfaces spécifiques (Figure 30).

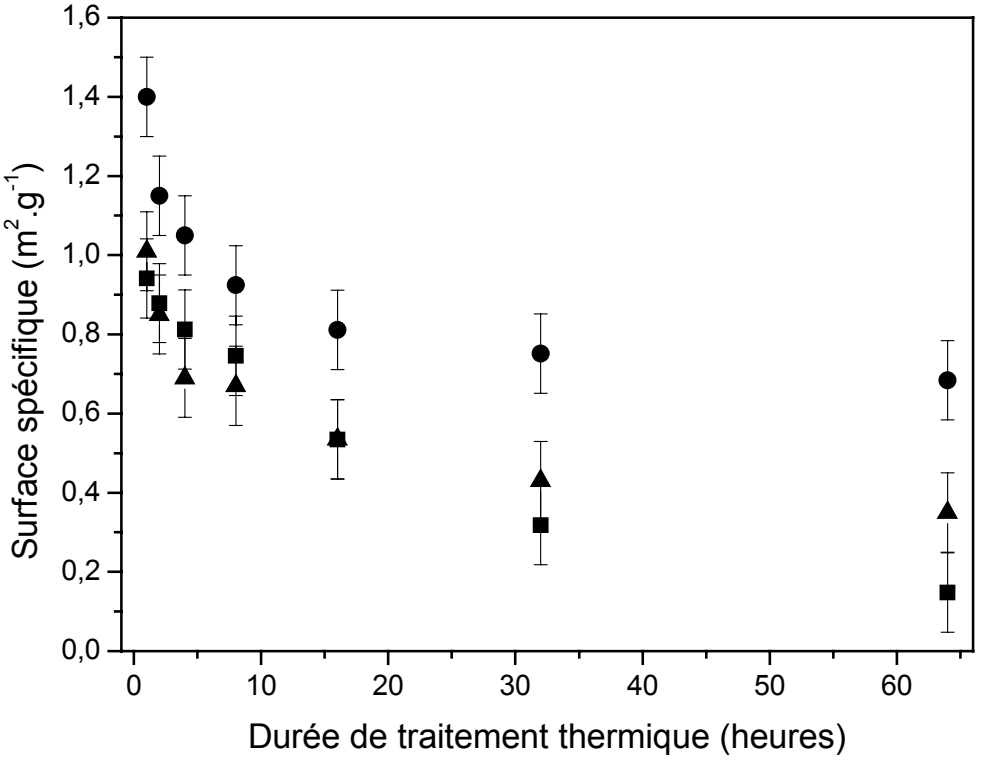


Figure 30 : Variation des surfaces spécifiques des frittés de ThO_2 (■), $Th_{0,75}U_{0,25}O_2$ (●) et $Th_{0,49}U_{0,51}O_2$ (▲) en fonction de la durée de traitement thermique à 1300°C.

Comme attendu, les surfaces spécifiques des frittés des trois échantillons diminuent lorsque la durée de traitement thermique à 1300°C augmente. La surface spécifique dépendant en grande partie de la porosité ouverte des frittés, ces résultats confirment l'étude densitométrique menée précédemment. Entre 1 heure et 8 heures de traitement thermique, la variation de la surface spécifique des frittés de ThO_2 n'est que de 20% alors qu'elle s'établit à 35% pour les frittés de solutions solides, ce qui reflète bien l'amélioration du frittage lié à la présence d'uranium. En revanche, pour des temps de calcination supérieurs à 16 heures, la diminution de la surface spécifique des frittés de solutions solides n'est plus significative tandis que, dans le cas de ThO_2, elle se poursuit, ce qui indique que la porosité ouverte continue de se réduire.
Parallèlement, la diminution de la porosité fermée, mise en évidence par les mesures densitométriques, laisse entrevoir un mécanisme faisant intervenir deux étapes : une partie de la porosité fermée se transforme en porosité ouverte par migration des pores lors du traitement thermique, puis cette porosité ouverte diminue progressivement lors du grossissement des grains et formation de joints de grains.

IV.4. Observation des échantillons frittés par MEB

Afin de vérifier les résultats obtenus par les mesures de densités et de surfaces spécifiques, des observations par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de ThO_2, pastillé à 200 MPa et fritté à 1300°C pendant 8 heures puis 64 heures, ont été entreprises. Les surfaces ainsi que les faces de rupture du fritté ont été observées, ce qui a permis d'étudier directement les porosités ouverte et fermée.

Les microscopies des surfaces non polies d'un fritté de ThO_2 pastillé à 200 MPa puis chauffé à 1300°C pendant 8 heures et 64 heures sont présentées respectivement sur les Figures 31a et 31b.

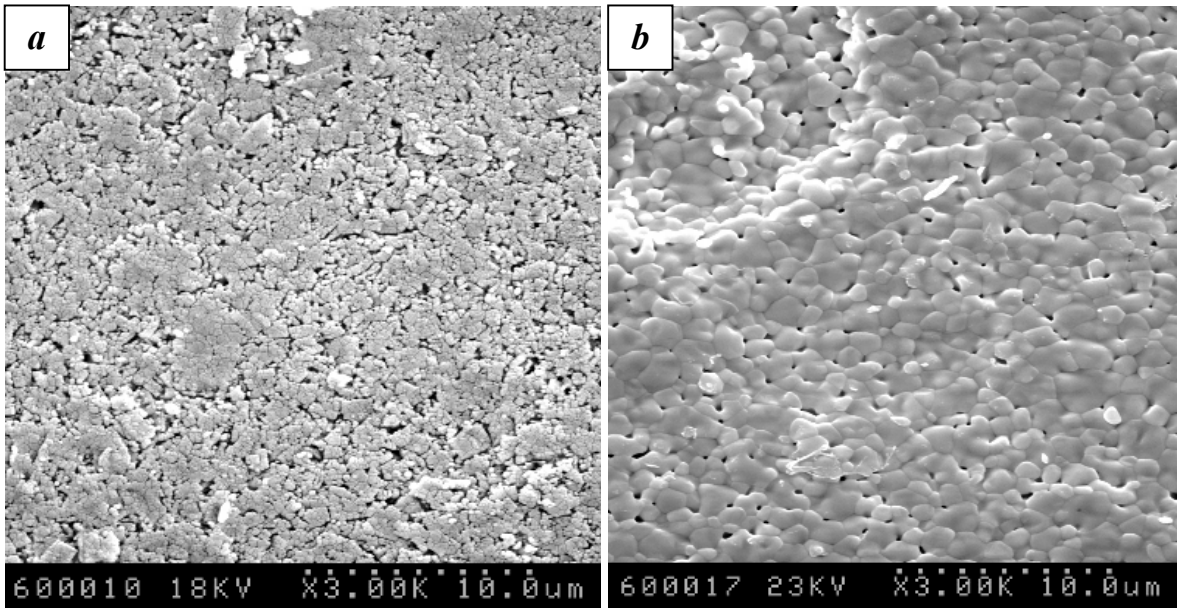


Figure 31 : Observation par MEB de la surface d'un fritté de ThO_2 calciné à 1300°C (pendant 8 heures (a) et pendant 64 heures (b)).

Après 8 heures de traitement thermique à 1300°C, le fritté semble présenter une porosité ouverte importante alors qu'après 64 heures de traitement thermique, cette porosité a fortement décrû. Cette diminution de la porosité ouverte est consécutive à un grossissement significatif des grains : les joints de grains sont maintenant nettement visibles mettant en évidence le phénomène de frittage.

La porosité ouverte visible après 64 heures de traitement thermique est essentiellement localisée au niveau de ces joints de grains. On parlera alors de porosité intergranulaire contrairement à une porosité intragranulaire où les pores ne se situent non pas entre les grains mais piégés à l'intérieur des grains. Comme les grains grossissent lors de la calcination, la porosité intergranulaire aura tendance à disparaître pour des durées de traitement thermique beaucoup plus importantes alors qu'il sera extrêmement difficile d'éliminer la porosité

intragranulaire. Les pores résiduels sont de morphologie sphérique et de taille submicrométrique. Les microscopies des faces de ruptures correspondantes sont représentées respectivement sur les Figures 32a et 32b.

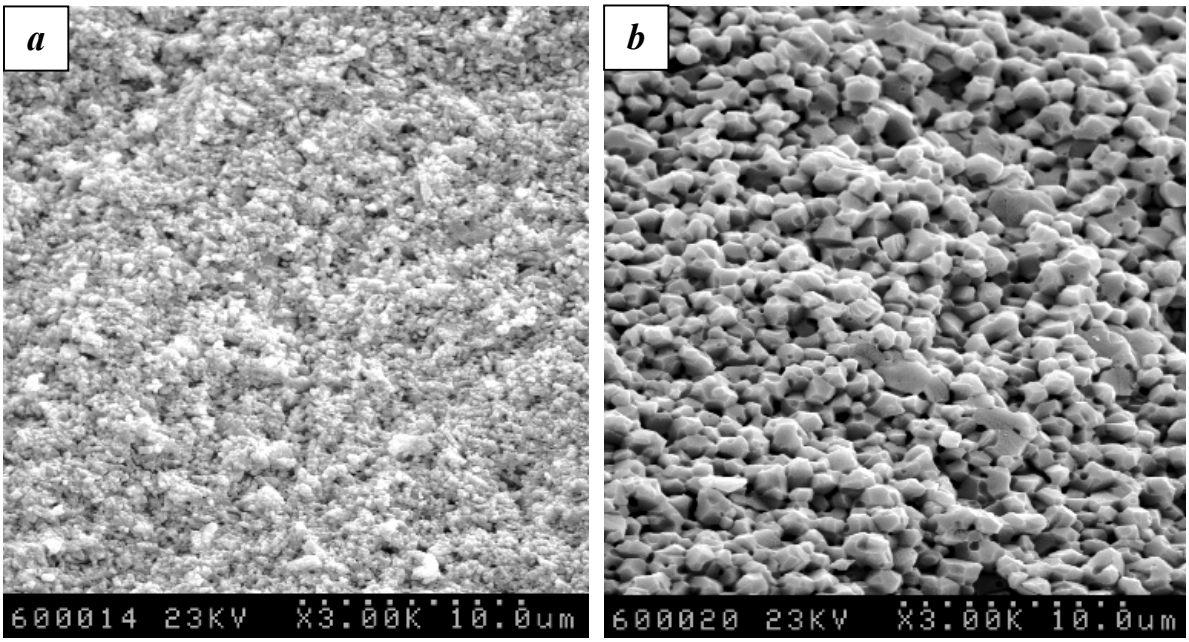


Figure 32 : Observation par MEB de la face de rupture d'un fritté de ThO_2 calciné à 1300°C (pendant 8 heures (a) et pendant 64 heures (b)).

Le grossissement des grains suivant la durée du traitement thermique est également visible sur les faces de rupture des frittés. Les grains présentent une morphologie non clairement définie après 8 heures de traitement thermique alors qu'après 64 heures, ces grains ont des formes de cuboctaèdres irréguliers (octaèdres à sommets tronqués) traduisant le comblement progressif de la porosité [Ber-96].

La densification par disparition des joints de grains et grossissement des grains devrait se poursuivre si l'on poursuit le traitement thermique mais la disparition de la porosité fermée demeure incertaine. Pour cela, il faudrait que les pores migrent vers la surface du fritté avec une vitesse qui pourrait être lente puisque leur diffusion au sein du matériau, si elle existe, est aléatoire.

IV.5. Etude dilatométrique

Afin d'améliorer la densification des frittés, une étude dilatométrique a été effectuée sur des compacts de poudre de dioxyde de thorium en cours de frittage. Ces compacts de poudre ont été obtenus par compression à 100 MPa de ThO_2 pulvérulent obtenu par décomposition d'oxalate de thorium à 650°C.

Cette analyse permet de suivre la variation d'épaisseur de la pastille en fonction de la température et de la durée du traitement thermique, et ainsi de quantifier le retrain.
Dans un premier temps, une pastille de 5 mm de diamètre et de 6,22 mm de hauteur a été calcinée jusqu'à 1400°C, avec une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} et un palier de 5 minutes à la température finale.
La variation d'épaisseur de la pastille ainsi que la dérivée première, corrigées d'un blanc, sont présentées sur la Figure 33 en fonction de la température de calcination. La descente en température (20°C.min^{-1}) a été supprimée en raison de l'absence de phénomène lors du refroidissement.

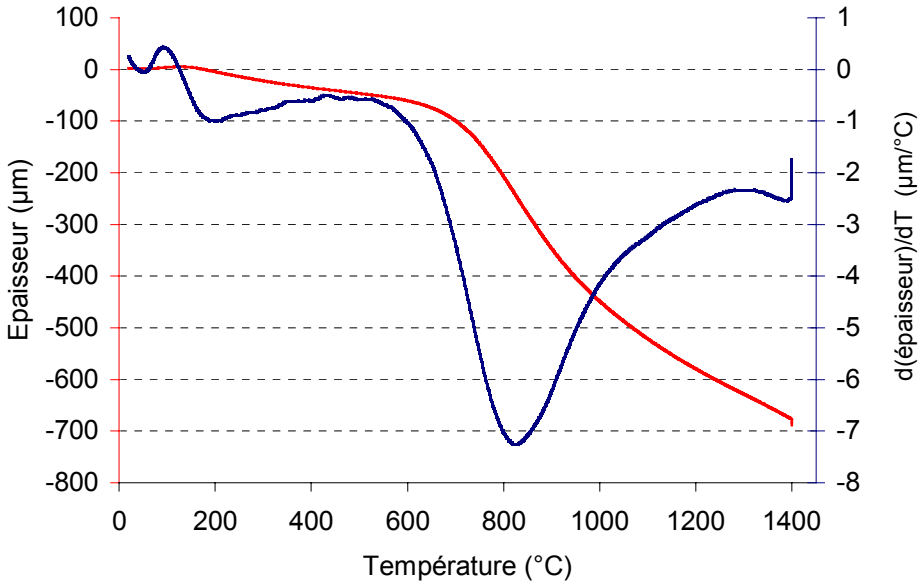


Figure 33 : Etude dilatométrique d'une pastille de ThO_2 en fonction de la température du traitement thermique.

L'épaisseur de la pastille diminue lentement pour des températures de traitement thermique inférieures à 600°C, puis diminue plus rapidement pour des températures supérieures.
La dérivée première de la variation de l'épaisseur de la pastille en fonction de la température présente un minimum vers 800°C, température à laquelle la diminution de l'épaisseur est la plus prononcée. Vers 1350°C, un second pic est observé : un deuxième phénomène de densification survient alors que le premier n'est pas totalement achevé, la variation de l'épaisseur de la pastille n'atteignant pas de palier horizontal.
Afin d'obtenir une densification optimale des frittés, il peut être souhaitable que la première étape du frittage située vers 800°C se déroule en totalité avant que la deuxième étape ne commence. Ceci peut être réalisé en imposant un palier de plusieurs heures entre les températures de 800°C et 1350°C. De même, une température de calcination finale plus importante favorisera la densification des frittés : une température de 1500°C a pu être atteinte lors des étude dilatométriques.

Après plusieurs essais, il apparaît que les conditions expérimentales permettant d'obtenir la densification la plus importante correspondent à la série d'étapes suivantes :

- montée jusqu'à 1000°C (5°C.min^{-1})
- palier de 5 heures à 1000°C
- montée jusqu'à 1500°C (5°C.min^{-1})
- palier de 5 heures à 1500°C.

Une température finale de calcination inférieure à 1500°C, tout en restant supérieur à 1350°C, devrait permettre d'atteindre un même taux de densification mais pour des durées de traitement thermique beaucoup plus importantes.
Les courbes dilatométriques obtenues sur une pastille de ThO_2 de 7 mm de diamètre et de 2,96 mm de hauteur et pour un palier final de 1500°C sont présentées sur la Figure 34.

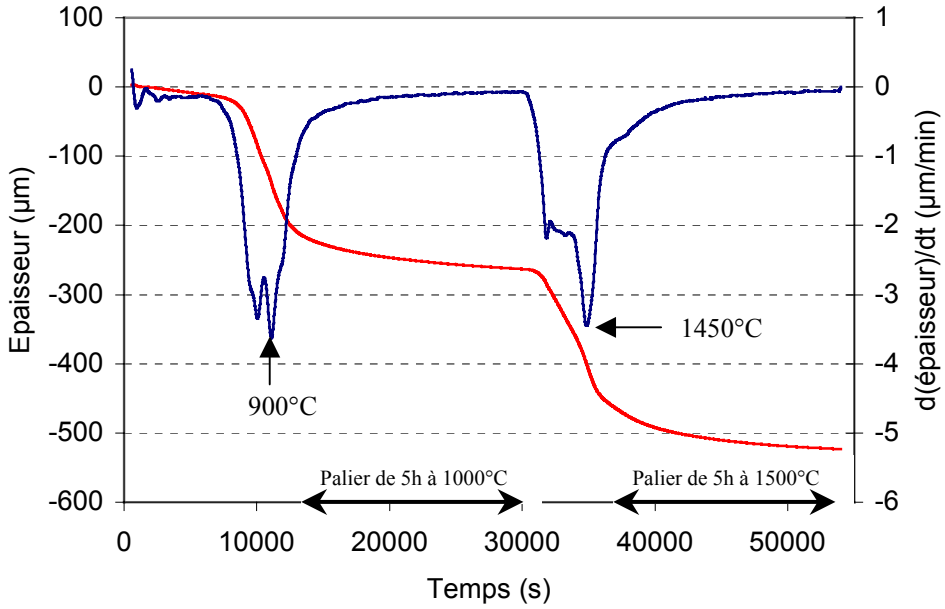


Figure 34 : Variation de l'épaisseur d'une pastille de ThO_2 en fonction de la température du traitement thermique (palier de 5 heures à 1000°C puis à 1500°C).

Dans ces conditions de frittage, la densification des frittés de ThO_2 paraît optimale. Le retrain, réalisé en deux étapes, est proche de 20% (contre 10 pour la première courbe dilatométrique), indiquant une forte réduction de la porosité globale.

L'observation par MEB des échantillons frittés ayant subi ce traitement thermique permet de confirmer ce dernier point. L'observation générale d'un échantillon fritté de ThO_2 est présentée sur la Figure 35 tandis que la face de rupture et la surface correspondantes sont présentées respectivement sur les Figures 36a et 36b.

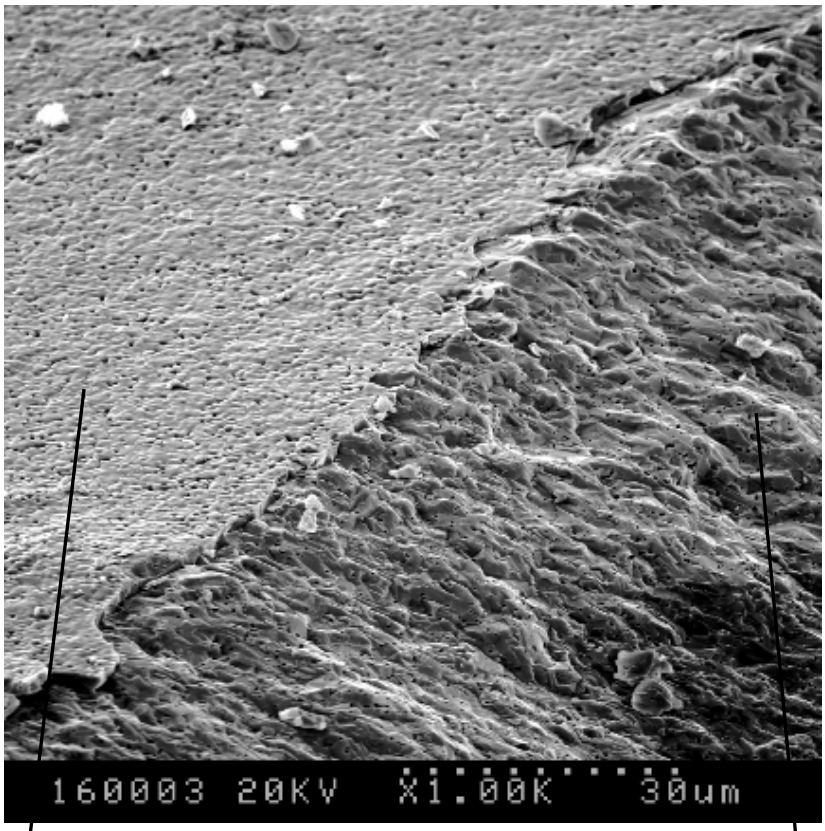


Figure 35 : Observation par MEB d'un fritté de ThO_2 calciné à 1500°C pendant 5 heures après un palier de 5 heures à 1000°C.

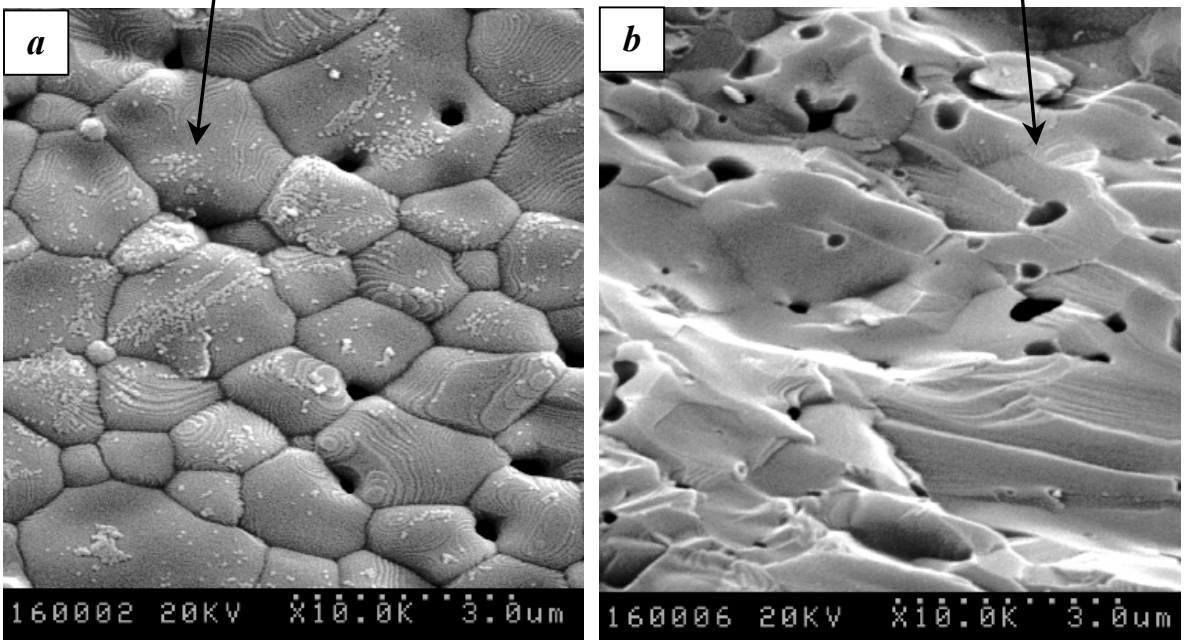


Figure 36 : Observation par MEB de la surface (a) et d'une face de rupture (b) d'un fritté de ThO_2 calciné à 1500°C pendant 5 heures après un palier de 5 heures à 1000°C.

Les clichés obtenus par MEB sur des frittés après traitement thermique de 5 heures à 1000°C puis de 5 heures à 1500°C confirment une nette amélioration de la densification de ThO_2 comparativement à un traitement thermique de 64 heures à 1300°C.
La micrographie 36a permet d'observer une porosité ouverte, toujours présente, ainsi que les joints de grains. Par ailleurs, des «vagues» sont visibles à la surface des grains ce qui signifie que la croissance de ces grains est très certainement conchoïdale. Dans ces conditions, le frittage a lieu par voie liquide ou gazeuse : les atomes sont liquéfiés ou sublimés localement et se redéposent là où leur énergie de surface est la plus basse possible ce qui provoque ces lignes de niveaux.
L'amélioration du frittage est nette sur la face de rupture du fritté (Figure 36b). La coalescence des grains est pratiquement complète puisque seuls des fantômes de joints de grains sont visibles. Le second phénomène de densification mis en évidence lors des études dilatométriques est donc très certainement lié à la réaction de coalescence des grains entre eux. La rupture ne paraît pas nécessairement intergranulaire ce qui semble indiquer une forte cohésion entre les grains. Le matériau apparaît dense mais fragile, comme la plupart des céramiques, puisqu'il casse sans se déformer. La porosité fermée résiduelle est constituée de pores sphériques de diamètre compris entre 0,2 et 0,5 µm.

IV.5. Frittage de ThO_2 avec modification des conditions opératoires : frittage en bogue

Dans le cadre du stockage direct du combustible irradié en site géologique profond, il est important que les frittés aient une surface spécifique la plus faible possible de manière à présenter aux eaux d'infiltration le moins de surface de contact possible. Pour cela, il est essentiel de réduire en conséquence la porosité ouverte des frittés (cependant, cette dernière ne doit pas être nulle afin de permettre l'élimination de l'hélium et des produits de fission gazeux). Comme cela a pu être montré dans les expériences précédentes, cette porosité ouverte peut être réduite de manière significative : soit par des durées de traitement thermique à 1300°C importantes (plusieurs dizaines d'heures), soit par des températures de traitement thermique plus importantes (au moins 1500°C), ce qui permet de réduire les temps de calcination. Dans tous les cas, cela peut représenter, dans le milieu industriel, des dépenses importantes qui pourraient être abaissées d'une manière simple et conduisant aux mêmes résultats : le frittage en bogue **[Ber-02]**.
Cette méthode consiste à placer, durant le traitement thermique, le solide pulvérulent dans les nacelles recouvrant totalement les compacts de poudre du même solide. La poudre peut alors combler une partie de la porosité ouverte lors de la calcination car elle est au contact direct de cette dernière.

De manière à pouvoir observer la diminution accentuée de la porosité ouverte lors du frittage en bogue, l'étape de frittage a été réalisée suivant un protocole expérimental simple et déjà utilisé pour la synthèse d'échantillons frittés de ThO_2. L'oxalate de thorium est décomposé en oxyde de thorium à 650°C puis cet oxyde est pastillé sous une pression de 200 MPa. Les frittés sont alors déposés sur un lit de ThO_2 pulvérulent, recouverts par cette même poudre et calcinés directement à 1300°C sous argon durant 8 heures suivant une rampe de montée en température de $5°C.min^{-1}$.

Une micrographie de la surface d'un fritté de ThO_2 réalisé suivant ce protocole est présentée sur la Figure 37a et comparée à celle d'un fritté réalisé dans les mêmes conditions opératoires sans la présence de poudre dans la nacelle lors de la calcination (Figure 37b).

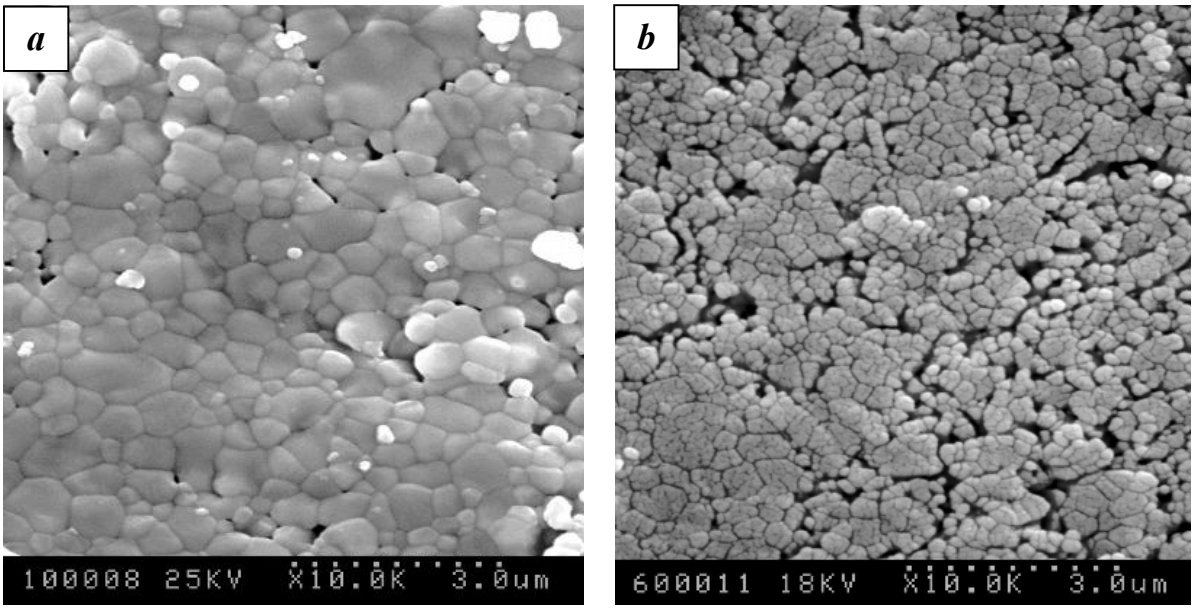


Figure 37: observation par MEB de la surface d'un fritté de ThO_2 calciné à 1300°C pendant 8 heures (frittage en bogue (a) et frittage classique (b)).

Comme attendu, le frittage en bogue a permis d'obtenir des frittés de ThO_2 possédant une porosité ouverte faible comparée à celle d'un fritté réalisé suivant le protocole classique et pour les mêmes conditions opératoires. Un traitement thermique de 8 heures à 1300 °C est suffisant avec le frittage en bogue afin d'obtenir des frittés ayant une porosité ouverte identique voire inférieure à celles des frittés traités à 1300°C durant 64 heures (Figure 31b).

V. Conclusion

L'ensemble des expériences réalisées permettent de conclure à de bonnes propriétés de frittage du dioxyde de thorium et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. L'obtention de frittés denses pour des pressions de pastillage et des températures de calcination raisonnables n'a pas nécessité l'ajout de produits liants pouvant introduire des pollutions (notamment du zinc). De manière générale, plus la durée du traitement thermique à haute température est importante, ou plus cette température est élevée, et plus faibles seront les porosités ouverte et fermée des frittés. Une forte pression de pastillage (600 MPa) permet juste de réduire la porosité ouverte pour des temps de calcination faibles (au-delà de 8 heures, la différence n'est plus observable).
Les rapports entre porosités ouverte et fermée peuvent être contrôlés par le biais des durées et des températures de calcination. Le contrôle de ces porosités peut être nécessaire car ces dernières peuvent servir à accueillir ou à évacuer les produits de fission gazeux issus des réactions de fission et surtout l'hélium provenant des radioéléments émetteurs α.
Les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ paraissent se densifier plus facilement que ThO_2. Cette constatation peut être reliée, du fait de la croissance conchoïdale des grains, à la température de fusion d'UO_2 (environ 2800°C) plus basse que celle de ThO_2 (environ 3300°C).

Compte-tenu de l'ensemble des résultats présentés, le protocole expérimental retenu pour l'obtention rapide d'échantillons frittés de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ de faibles porosités ouverte et fermée comporte les étapes suivantes :

- traitement thermique du précurseur oxalate à 650°C de manière à procéder à une décomposition efficace des ions oxalate et obtenir des échantillons de ThO_2 (ou de $Th_{1-x}U_xO_2$) pulvérulent présentant une surface spécifique maximale,

- broyage manuel,

- pastillage uniaxial à température ambiante dans une matrice en carbure de tungstène à 200 MPa (voir 600MPa),

- traitement thermique des compacts de poudre à 1000°C suivant une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} pendant 5 heures suivi d'un traitement thermique à plus haute température, supérieure ou égale à 1300°C (1500°C serait souhaitable) suivant une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} pendant 5 heures également. Ces traitements thermiques se déroulent sous air ou sous argon pour ThO_2 et sous atmosphère réductrice pour $Th_{1-x}U_xO_2$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Alt-97] : Y. Altas, M. Eral, H. Tel, *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 249, 46.

[Ber-93] : D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*,**1993**, FORCERAM, éditions HERMES.

[Ber-96] : D. Bernache-Assolant, *Le frittage des céramiques et des métaux*, **1996**.

[Ber-02] : D. Bernache-Assolant, *communication privée*, **2002**.

[Bru-38] : S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Jour. Am. Chem.*, **1938**, 60, 309.

[Coh-66] : I. Cohen, R.M. Berman, *Journal of Nuclear Materials*, **1966**, 18, 77.

[Gan-89] : R.R. Gandikota, A.R. Das, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **1989**, 48, 16.

[Har-62] : Y. Harada, Y. Baskin, J.H. Handwerk, *Journal of the American Ceramic society*, **1962**, 45, 6, 253.

[Kan-58] : S.K. Kantan, R.V. Raghavan, G.S. Tendolkar, *Proceeding : 2nd United Nations Intern. Conf. On Peaceful Uses of Atomic Energy*, United Nations, Genève, **1958**, 6, 132.

[Pal-82] : B.J.F. Palmer, J.A. Scoberg, A.Y.H. Gin, *Journal of the American Ceramic society*, **1982**, 62, 6, 627.

[Pal-84] : B.J.F. Palmer, L.E. Bahen, A. Celli, *Ceramic Bulletin*, **1984**, 63(8), 1030.

[Pop-74] : J.M. Pope, K.C. Radford, *Journal of Nuclear Materials*, **1974**, 52, 241.

[Tay-96] : P. Taylor, W.H. Hocking, L.H. Johnson, R.J. McEachern, S. Sunder, *Nuclear Technology*, 116, 222.

[Whi-81] : G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart, *Journal of Nuclear Materials*, **1981**, 96, 305.

[Yam-94] : S. Yamagishi, Y. Takahashi, *Journal of Nuclear Materials*, **1994**, 217, 127.

[Yam-95] : S. Yamagishi, Y. Takahashi, *Journal of Nuclear Materials*, **1995**, 227, 144.

CHAPITRE III : LIXIVIATION
ASPECT CINETIQUE

PARTIE III : LIXIVIATION DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}M_xO_2$ (M = U, Pu), ASPECT CINETIQUE

Du fait d'une très faible solubilité du dioxyde de thorium reportée dans la littérature (log K^0_{sp} = -53,2 ± 0,4 à force ionique nulle [Nec-03]), un stockage direct du combustible usé à base de dioxyde de thorium peut être envisagé en site géologique profond sans risque de retour des radioéléments vers la biosphère. Le combustible usé, dans ce cas, peut constituer sa propre matrice de conditionnement et représente alors la première barrière limitant la migration des radioéléments dans l'environnement.

Les combustibles à base de thorium de type Th-MOX, envisagés dans les réacteurs de futures générations, sont susceptibles de contenir, après le passage en réacteur, des éléments tels que l'uranium, le neptunium ou le plutonium. Or, contrairement au thorium qui possède un seul degré d'oxydation (IV), ces trois actinides, présents dans le combustible usé, présentent plusieurs degrés d'oxydation stables suivant les milieux avec lesquels ils sont en contact : (IV) et (VI) pour l'uranium, (III), (IV), (V) et (VI) pour le neptunium et le plutonium.

Après corrosion des containers emprisonnant le combustible usé, ce dernier peut être amené à entrer en contact avec les eaux souterraines, dont la nature dépend du milieu géologique, de la nature du container et des barrières ouvragées. Cela représente le risque majeur de retour des radioéléments vers la biosphère. En champ proche, on s'attend à ce que l'effet de la radiolyse de l'eau soit oxydant alors qu'en champ lointain le site de stockage devrait conserver ses propriétés réductrices. Il est donc important de connaître les processus de dissolution de la matrice primaire, le dioxyde de thorium, dans un premier temps, puis d'étudier le rôle joué par l'incorporation de radioéléments ayant plusieurs degrés d'oxydation possibles sur les mécanismes de dissolution de la matrice dans les conditions les plus pénalisantes.

Par ailleurs, l'énergie thermique dégagée par la forte radioactivité des déchets nucléaires entraîne une augmentation notable de la température du site de stockage dès le début du stockage : cette température pouvant être supérieure à 90°C selon la nature et la profondeur du site géologique hôte puis diminuant corrélativement à la décroissance de l'activité spécifique. Par conséquent, il est aussi important de prendre en compte l'influence de la température sur les réactions de dissolution des matériaux.

Lors de cette étude, les expériences de lixiviation ont été menées sur la matrice pure ThO_2 et, à titre de comparaison, sur plusieurs solutions solides de dioxyde de thorium et d'uranium (IV), $Th_{1-x}U_xO_2$, ou de plutonium (IV), $Th_{1-x}Pu_xO_2$. L'influence du taux de substitution du thorium par un autre actinide tétravalent sur les mécanismes de dissolution (oxydation, congruence de la dissolution, ordre partiel par rapport aux protons, énergie d'activation) a été étudiée. L'uranium et le plutonium ont été choisis car, d'une part, compte-tenu des scénarii envisagés pour l'utilisation des combustibles au thorium, ils seront présents, séparément ou simultanément, dans le combustible usé, et d'autre part, parce qu'ils ont des propriétés distinctes pouvant modifier la dissolution du dioxyde de thorium : l'uranium (IV) est sensible à l'oxydation en uranium (VI) et la forme oxydée de l'uranium est nettement plus soluble, tandis que le plutonium, plus stable vis à vis de l'oxydation, présente une activité spécifique élevée (2,48 $GBq.g_{(Pu)}^{-1}$ en α et 1,15 $GBq.g_{(Pu)}^{-1}$ en β dans notre cas) ce qui permet d'étudier l'effet d'une forte irradiation sur la dissolution (dégâts d'irradiation au sein du solide, effets radiolytiques par production de radicaux libres tels $OH^{\cdot}$ et $H^{\cdot}$, et de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2).

En raison de la faible vitesse de dissolution du dioxyde de thorium cristallisé en milieu neutre et basique, et de la rapide précipitation du thorium, nous avons entrepris les tests de lixiviation dans des milieux aqueux très agressifs pour accélérer le processus de dissolution et appréhender le comportement à long terme du dioxyde de thorium et des solutions solides associées. De manière à établir l'expression de la vitesse de dissolution, les expériences de lixiviation ont donc été effectuées dans plusieurs milieux aqueux (nitrique, chlorhydrique, sulfurique), en fonction du pH, de la durée de contact entre le solide et la solution, du taux de substitution du thorium par l'uranium (IV) ou le plutonium (IV) et de la température.
Par ailleurs, des tests de lixiviation ont été menés dans des eaux naturelles à forces ioniques élevées, de compositions proches de celle de l'eau de Bure (site actuellement retenu pour la construction d'un laboratoire souterrain) afin d'évaluer l'influence des ions dissous sur la vitesse de dissolution.

L'ensemble de ces résultats permettra de proposer une loi de dissolution de ces matériaux en considérant successivement l'influence de la température, du pH, de l'électrolyte, du taux de substitution et de la force ionique. Les vitesses de dissolution de ces matériaux seront ensuite comparées avec celles d'autres matériaux de type céramique actuellement envisagés pour l'immobilisation à long terme des radionucléides à vie longue.

I. Rappels théoriques concernant la dissolution - Expression de la vitesse de dissolution d'un matériau – Données bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2 et UO_2

I.1 Théories sur la dissolution

La dissolution de nombreux solides a été reportée dans la littérature et en particulier celles des minéraux mais aussi des matériaux de confinement destinés aux déchets nucléaires à vie longue et des combustibles actuels de type UO_2 (paragraphe I.7.2 de ce chapitre). Plusieurs théories relatant des phénomènes de dissolution sont basées sur la théorie classique du complexe activé ou théorie de l'état de transition [Eyr-35], alors que d'autres sont basées sur des phénomènes diffusifs. Ces deux approches sont abordées successivement ici.

I.1.1. Théories sur la dissolution contrôlée par des réactions de surface

Selon cette théorie, la vitesse de dissolution du solide est contrôlée par des réactions de surface à l'interface solide-solution et plus précisément par la vitesse de désorption d'un composé intermédiaire, appelé complexe activé, entre le solide et les espèces présentes en solution.
La dissolution du solide ou le passage en solution d'éléments appartenant au solide implique alors les réactions élémentaires suivantes :

- adsorption d'espèces (H^+, OH^-, H_2O, ligands) en solution sur certains sites de la surface du solide,
- réactions entre les espèces adsorbées et les atomes de la surface formant le complexe activé,
- détachement du complexe activé.

Cette dernière réaction est la plus lente et, par conséquent, contrôle la vitesse globale de dissolution du solide.

Plusieurs théories mettant en équation la dissolution de matériaux avec formation d'un ou de plusieurs complexes activés sont décrites dans le paragraphe suivant.

I.1.1.1. Théorie de l'état de transition appliquée aux réactions de surface

En étudiant l'hydrolyse des silicates, Aagaard et *al*. ont développé une approche permettant de décrire la cinétique de dissolution d'un minéral réagissant de manière congruente ou incongruente avec une phase aqueuse puis d'établir l'expression générale de la vitesse de réaction de dissolution correspondante [Aag-82,Hel-84].

Cette théorie suppose que l'étape conduisant à la formation du ou des complexes activés est irréversible et que ces derniers se trouvent dans un état transitoire du fait de leurs énergies importantes les conduisant à se dissocier spontanément pour conduire aux espèces présentes en solution. Le mécanisme de dissolution peut être considéré comme une série de réactions élémentaires où l'étape limitante (étape *k*) est l'étape conduisant au complexe activé.

La vitesse globale de dissolution, hors phénomènes de saturation du lixiviat par les espèces dissoutes, est exprimée à partir de l'expression de la vitesse de chaque réaction élémentaire telle que :

$$\frac{\mathrm{d}\,\xi}{\mathrm{dt}} = k_0\ \mathrm{S}\left(\prod_i\ a_i^{-n_{i,k}}\right) \qquad \textbf{(17)}$$

où ξ est l'avancement de la réaction globale de dissolution,

k_0 est la constante de vitesse de la réaction globale de dissolution ($g.m^{-2}.j^{-1}$),

S est la surface du solide au contact de la solution (m^2),

a_i est l'activité de l'espèce *i* en solution intervenant dans la réaction globale de dissolution,

$n_{i,k}$ est le coefficient stœchiométrique du réactif *i* intervenant dans la réaction de formation du complexe activé lors de l'étape élémentaire limitante *k*.

Ce modèle permet de relier les constantes de vitesse aux processus atomiques. Cependant, la caractérisation du complexe activé et la détermination de sa stœchiométrie sont souvent délicats, ce qui limite l'application de ce modèle.

Le terme multiplicatif apparaît confus et se traduirait par une vitesse de dissolution nulle en l'absence de certaines espèces susceptibles de participer au processus de dissolution. Un terme de somme, comme celui employé pour la théorie basée sur la chimie de coordination (paragraphe I.1.1.2. de cette partie) paraît mieux adapté.

I.1.1.2. Théorie basée sur la chimie de coordination

Stumm et *al.* ont proposé une approche basée sur la chimie de coordination à l'interface solide-solution [Stu-83,Stu-92]. Elle consiste à décrire les réactions de dissolution comme des réactions se déroulant à la surface des solides et initiées par la coordination des atomes de la surface des solides avec les ions H^+, OH^- et les ligands présents en solution qui

ont pour effet de fragiliser les liaisons du solide. La vitesse de dissolution du solide est donc directement proportionnelle à la concentration de ces ions présents à la surface du solide.

L'expression générale de la vitesse de dissolution d'un solide, V_d, s'écrit alors suivant l'équation :

$$V_d = k_H (C_H^S)^{\alpha} + k_{OH} (C_{OH}^S)^{\beta} + k_L (C_L^S) \quad \textbf{(18)}$$

où k_H, k_{OH} et k_L correspondent respectivement aux constantes de vitesse de la réaction de dissolution en présence de protons, d'ions hydroxyde et de ligands,
C_H^S, C_{OH}^S et C_L^S représentent respectivement les concentrations de protons, d'ions hydroxyde et de ligands à la surface du solide ($mol.m^{-2}$),
α et β représentent respectivement le nombre d'étapes d'adsorption de protons et d'ions hydroxyde à la surface du solide.

Les exposants α et β sont des nombres entiers si la réaction de dissolution ne fait intervenir qu'un seul complexe activé. Généralement, α correspond à la charge du cation central du solide. Si plus d'une réaction élémentaire intervient dans la réaction de dissolution, les exposants ne sont plus entiers.

Cette approche simple décrit la vitesse de dissolution sur toute la gamme de pH, contrairement à la théorie de l'état de transition. Cependant, elle fait appel à des grandeurs difficilement mesurables. Les concentrations des espèces adsorbées en surface peuvent être obtenues par dosage potentiométrique sur des solides. Ces dosages n'ont pu être effectués sur le dioxyde de thorium et les solutions solides synthétisées du fait de leurs très faibles surfaces spécifiques.

I.1.1.3. Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga

Contrairement aux deux approches précédemment citées, l'approche expérimentale développée par A.C. Lasaga a l'avantage de faire appel à des grandeurs macroscopiques et a été vérifiée par de nombreuses études expérimentales [Las-84,Las-95]. Elle conduit à exprimer la vitesse de dissolution, V_d, d'un solide en fonction de paramètres macroscopiques, suivant l'expression suivante :

$$V_d = k_o \, S \, e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} a_{H^+}^{n_{H^+}} \, g(I) \prod_i a_i^{n_i} \, f(\Delta_r G) \quad \textbf{(19)}$$

où k_0 est la constante de vitesse ($mol.m^{-2}.s^{-1}$),
S est la surface du solide au contact de la solution (m^2),

E_a est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale de dissolution ($J.mol^{-1}$),
a_i est l'activité de l'espèce *i* en solution intervenant dans la réaction globale de dissolution,
n_i est l'ordre partiel relatif à l'espèce *i*,
g(I) correspond à la dépendance de la vitesse de dissolution avec la force ionique I de la solution,
$f(\Delta_r G)$ est la dépendance de la vitesse de dissolution avec la déviation par rapport à l'équilibre à travers la valeur de l'enthalpie libre de la réaction de dissolution.

Comme pour la théorie de l'état de transition, le terme multiplicatif, faisant intervenir l'activité de différentes espèces ayant une influence sur la dissolution, choisi par Lasaga, peut apparaître incohérent : en effet, l'absence de ces espèces en solution participant à la dissolution conduirait à une vitesse de dissolution nulle. En fait, une équation permettant d'exprimer mathématiquement la vitesse de dissolution d'un matériau ne peut s'appliquer qu'à un cas particulier, suivant les espèces présentes en solution. Chaque cas doit alors être considéré séparément, en ne faisant intervenir que les espèces présentes en solution dans l'équation (19).

La forme de cette équation semble indiquer la simplicité des mécanismes faisant intervenir l'adsorption et la désorption d'espèces sur certains sites de surface. L'ensemble de nos résultats seront exprimés suivant cette approche.

I.1.2. Théories sur la dissolution contrôlée par des phénomènes de diffusion

Hormis la dissolution de solides contrôlée par des réactions de surface, il existe une autre théorie permettant d'expliquer le phénomène de dissolution et applicable à certains cas précis. Il s'agit de la théorie de la dissolution contrôlée par la diffusion des espèces dissoutes conformément à des phénomènes de transport. Cette théorie permet d'expliquer notamment la dissolution de solides ayant une pellicule d'altération ou une couche de passivation formée à la surface des grains. Les espèces constitutives du solide, avant leur passage en solution, doivent alors traverser cette épaisseur de solide altéré voir précipité ce qui ralentit considérablement leur dissolution. De plus, l'épaisseur de cette couche augmente généralement au cours de la réaction de dissolution du solide.
D'après cette théorie **[Stu-92,Las-97]**, les concentrations en éléments constitutifs du solide puis dissous en solution augmente linéairement en fonction de la racine carrée du temps de contact entre le solide et la solution.

I.2 Définition de la vitesse de dissolution normalisée d'un solide

Une normalisation des vitesses de dissolution par rapport à la surface de contact entre le solide et la solution et par rapport à la fraction massique en élément étudié est essentielle pour procéder à la comparaison réelle de la résistance à l'altération des solides altérés dans des conditions expérimentales différentes.

Si la vitesse de dissolution d'un solide est déterminée par la mesure de la concentration d'un de ces constituants (atomes ou groupements d'atomes) en solution, il est nécessaire, d'une part, de s'assurer que cet élément traceur est conservatif (c'est à dire qu'il est détecté en totalité et ne précipite pas ou ne s'adsorbe pas en aval de la dissolution du matériau) et d'autre part, de normaliser la vitesse de dissolution de cet élément traceur par rapport à sa fraction massique dans le solide.
Par ailleurs, il est aussi nécessaire de normaliser la vitesse de dissolution par rapport à la surface de solide mis en contact avec la solution lixiviante car la vitesse de dissolution est directement proportionnelle à la surface réelle de solide exposée à la solution. Le passage en solution d'un élément *i*, constitutif d'un solide, sera donc décrit par sa perte de masse normalisée, $N_L(i)$ ($g.m^{-2}$), définie par la relation :

$$N_L(i) = \frac{m_i}{S \times f_i} \qquad \textbf{(20)}$$

où m_i est la quantité totale de l'élément *i* dissous (g),
S est la surface du solide exposée à la solution (m^2),
f_i est la fraction massique de l'élément *i* dans le solide, telle que :

$$f_i = \frac{m_{i,0\ sol}}{m_{sol}} \qquad \textbf{(21)}$$

où $m_{i,0\ sol}$ est la masse initiale de l'élément *i* dans le solide (g),
m_{sol} est la masse initiale totale du solide (g).

Si l'élément *i* ne reprécipite pas après dissolution du matériau initial, il peut être considéré comme conservatif et donc représentatif de la dissolution du solide. Dans ce cas, la perte de masse normalisée du solide, N_L, est alors égale à la perte de masse normalisée de l'élément *i*, $N_L(i)$.
La vitesse de dissolution de l'élément *i* correspond alors à la dérivée de la perte de masse normalisée de l'élément *i* par rapport au temps. Cette vitesse [Sal-83] sera appelée « taux de lixiviation normalisé » ou « vitesse de lixiviation normalisée » et sera notée $R_L(i)$. Elle

correspond au coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire de la courbe représentant l'évolution de la perte de masse normalisée.

Le taux de lixiviation normalisé de l'élément *i*, exprimé en $g.m^{-2}.j^{-1}$, s'écrit :

$$R_L(i) = \frac{d\,N_L(i)}{d\,t} = \frac{1}{S \times f_i} \times \frac{d\,m_i}{d\,t} \qquad \textbf{(22)}$$

Comme pour la perte de masse normalisée, le taux de lixiviation normalisé d'un élément conservatif *i* est égal à celui du solide.

Lorsque la dissolution du solide est stœchiométrique, c'est à dire lorsque tous les éléments constitutifs du solide passent en solution à la même vitesse et que cette dissolution ne s'accompagne d'aucune précipitation de phases secondaires, les taux de lixiviation normalisés de chaque élément *i* constitutif du solide sont égaux et la dissolution sera qualifiée de dissolution congruente.
Par analogie, on parlera de dissolution incongruente lorsque les rapports molaires des éléments constitutifs du solide sont différents de ceux présents en solution. Cela peut être le résultat d'une dissolution sélective du solide (les éléments se solubilisant à des vitesses normalisées différentes) ou d'une précipitation de certains éléments sous forme de phases néoformées en aval du processus de dissolution.

I.3 Influence du pH sur la vitesse de dissolution d'un matériau

De nombreux auteurs ont étudié la dépendance de la vitesse de dissolution d'un matériau par rapport au pH. Ces études menées sur divers matériaux d'une part, en milieu acide et, d'autre part, en milieu basique ont montré que les vitesses de dissolution augmentaient avec l'activité en protons lorsque le pH est inférieur à 7 **[Aag-82,Cho-95,Fur-86]** et avec l'activité en ions hydroxyde lorsque le pH est supérieur à 7 **[Stu-92,Cho-95]**. Certains auteurs supposent que la vitesse de dissolution augmente avec l'activité en protons pour des valeurs de pH inférieures au PCN (Point de Charge Nulle, valeur de pH pour laquelle la charge électrique de la surface du matériau est nulle) et augmente avec l'activité en ions hydroxydes pour des valeurs de pH supérieures au PCN.

La vitesse de dissolution est alors proportionnelle à ces activités élevées à une puissance caractéristique du minéral, appelée ordre partiel.

A température constante, la vitesse de dissolution du solide, généralement notée R_L, peut donc s'exprimer ainsi :

$$R_L = k_T' \times (a_{H_3O^+})^n + k_T'' \times (a_{OH^-})^m \quad \textbf{(23)}$$

où k_T' et k_T'' sont les constantes apparentes de vitesse de la réaction de dissolution à température constante respectivement en milieu acide ($a_{H_3O^+} = 1$) et en milieu basique ($a_{OH^-} = 1$),

$a_{H_3O^+}$ et a_{OH^-} sont les activités respectivement des protons et des ions hydroxyde en solution,

n et m sont les ordres partiels relatifs respectivement aux protons et aux ions hydroxydes.

Les valeurs des ordres partiels relatifs aux protons, n, et aux ions hydroxyde, m, sont, pour la plupart des solides étudiés, compris entre 0 et 1. Cette dépendance fractionnaire par rapport aux protons peut être interprétée de plusieurs façons suivant les auteurs. L'étude la dissolution de solides tels BeO et Al_2O_3 **[Fur-86]** a pu montrer que l'ordre partiel par rapport aux protons était égal à la charge du cation central. En revanche, l'étude de la dissolution de $Na(AlSi_3O_8)$ **[Blu-88]** a montré que cet ordre partiel était indépendant de la charge du cation central : les auteurs de cette étude ont proposé comme interprétation de cet ordre partiel qu'il pouvait être relié aux nombres de protons adsorbés à la surface du solide en cours de dissolution et donc à la concentration des sites de surface.

La vitesse de dissolution du solide, R_L, peut aussi être exprimée en fonction des concentrations en protons et en ions hydroxyde, plus simples à utiliser que les activités, à condition de fixer la force ionique de la solution :

$$R_L = k_{T,I}' \times [H_3O^+]^n + k_{T,I}'' \times [OH^-]^m \quad \textbf{(24)}$$

avec $$k_{T,I}' = k_T' \times (\gamma_{H_3O^+})^n \quad \textbf{(25)}$$

et $$k_{T,I}'' = k_T'' \times (\gamma_{OH^-})^m \quad \textbf{(26)}$$

où $k_{T,I}'$ et $k_{T,I}''$ sont les constantes apparentes des vitesses de dissolution respectivement en milieu acide et en milieu basique à température et à force ionique constantes, et ($\gamma_{H_3O^+}$) et (γ_{OH^-}) sont les coefficients d'activité respectifs des ions H_3O^+ et OH^-.

Selon que la dissolution du solide s'effectue dans un milieu acide (pH > 6) ou basique (pH < 8), on peut considérer l'un des deux termes de l'expression de la vitesse de dissolution comme négligeable par rapport au second. D'une manière générale, la vitesse de dissolution, R_L, sera notée R_H en milieu acide et R_{OH} en milieu basique.
La variation du logarithme de la vitesse de dissolution en fonction du pH est donc linéaire en milieu acide (pente - *n*), selon :

$$\text{Log } R_H = - n \times \text{pH} + C' \quad \text{avec} \quad C' = \log k_{T,I}' \qquad \textbf{(27)}$$

et en milieu basique (pente *m*), selon :

$$\text{Log } R_{OH} = m \times \text{pH} + C'' \quad \text{avec} \quad C'' = \log k_{T,I}'' - 14 \times m \qquad \textbf{(28)}$$

La variation du logarithme de la vitesse de dissolution d'un solide, R_L, peut donc être représentée comme sur la Figure 38.

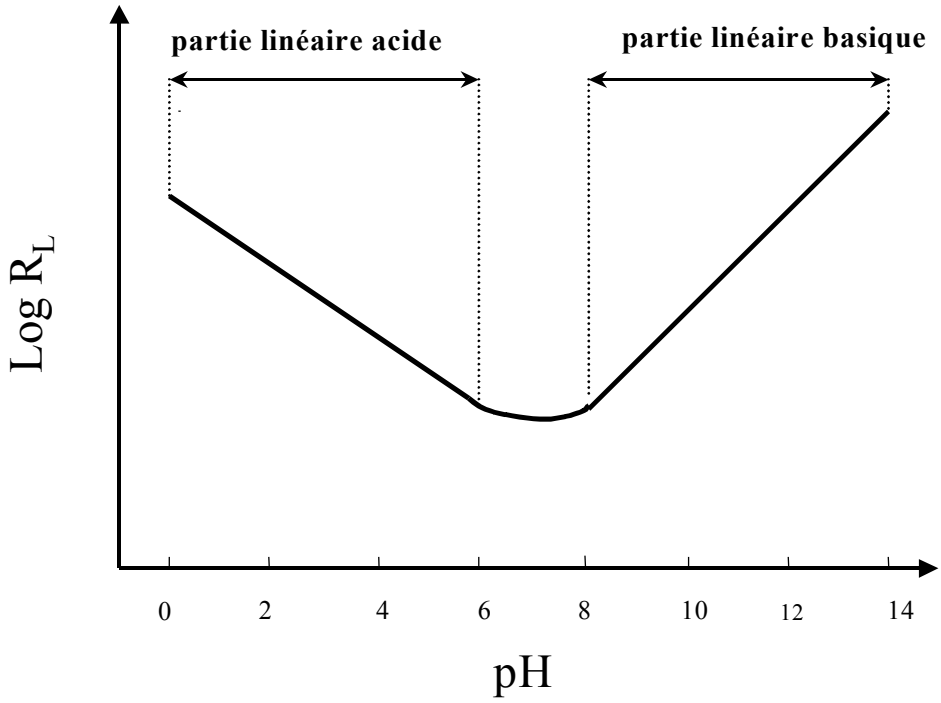


Figure 38 : Représentation classique du logarithme de la vitesse de dissolution d'un solide, R_L, en fonction du pH.

Pour notre part, seule la partie linéaire en milieu acide du logarithme des vitesses de dissolution des solides étudiés a pu être vérifiée. Les tests de dissolution en milieu basique sont ici très délicats à mener car la détermination des vitesses de dissolution s'effectue par mesure des cations issus des solides présents dans le lixiviat. A partir d'un certain pH, ces cations précipitent sous forme d'hydroxydes et ne sont donc pas détectables. La formation de précipité d'hydroxyde de cations tétravalents (Th^{4+}, U^{4+} et Pu^{4+} dans notre cas) peut débuter pour une valeur de pH supérieure à 3 alors que celles d'hydroxydes de cations hexavalents tels que UO_2^{2+} et PuO_2^{2+} interviennent généralement pour des valeurs de pH plus importantes : 6 à 7. D'après les données acquises en milieu acide, il est possible d'estimer les vitesses de lixiviation pour des pH proches de la neutralité par extrapolation de la partie linéaire acide jusqu'au pH voulu (pH < 7), à condition qu'il n'y ait pas de précipitation d'espèces sous forme de phases néoformées. Le résultat obtenu sera doublé de manière à prendre en compte également la dissolution due aux ions hydroxyde, ce qui revient à supposer que les ordres partiels relatifs aux protons et aux ions hydroxydes soient voisins. Cette hypothèse a été vérifiée sur certains solides comme le phosphate diphosphate de thorium **[Tho-00]**.

I.4 Influence de la température sur la dissolution

La température influence directement la vitesse de dissolution d'un solide. Une augmentation de la température se traduit généralement par une augmentation de la vitesse de dissolution. Dans les conditions réelles de stockage, la température du site variera au cours du temps selon l'activité spécifique des colis de déchets. Il est donc primordial d'établir la dépendance des vitesses de dissolution des solides étudiés vis à vis de la température et par conséquent de déterminer les énergies d'activation apparentes de ces solides. En effet, la variation de la vitesse de dissolution, R_L, d'un solide en fonction de la température s'exprime généralement selon une loi d'Arrhenius simple, à savoir :

$$R_L = k_T \times e^{\left(-\frac{Eapp}{RT}\right)} \qquad \textbf{(29)}$$

où k_T est la constante de vitesse indépendante de la température également appelée terme préexponentielle ($g.m^{-2}.j^{-1}$),
E_{app} est l'énergie d'activation apparente relative à la dissolution du solide ($J.mol^{-1}$),
T est la température à laquelle sont effectués les tests de lixiviation (K).

Les énergies d'activation apparentes seront considérées en première approximation comme étant indépendantes de la température ce qui est généralement vérifié expérimentalement.

Des tests de lixiviation effectués à différentes températures en maintenant les autres paramètres, tels que le pH et la solution électrolyte, permettent d'accéder aux valeurs des vitesses de dissolution, R_L. La variation de $\ln(R_L)$ en fonction de l'inverse de la température conduit alors à une droite de pente $-E_{app}/R$ selon :

$$\ln (R_L) = \ln (k_T) - \frac{E_{app}}{RT} \quad \textbf{(30)}$$

En raison de l'intervention des ions H_3O^+ et OH^- sur la formation de complexes activés, et plus généralement sur la réaction de dissolution, l'énergie d'activation apparente d'un solide peut varier selon la valeur du pH des solutions.

I.5 Influence de la force ionique sur la dissolution

La force ionique est un autre paramètre affectant la vitesse de dissolution d'un solide. Lors de nos études, la plupart des tests de dissolution ont été exécutés en maintenant ce paramètre constant et égal à 0,1M, ce qui nous à permis de nous affranchir de ce paramètre lors de la détermination des constantes de vitesse de dissolution et des ordres partiels. Néanmoins, il est essentiel de calculer les coefficients d'activité de chaque espèce en solution, après dissolution d'une partie du solide, pour pouvoir en déterminer les activités. Les calculs de ces coefficients d'activités seront utiles pour déterminer les ordres partiels par rapport à certains ions ainsi que pour accéder aux produits de solubilité des phases secondaires précipitées en aval de la dissolution initiale du solide (chapitre Lixiviation Aspect Thermodynamique). Plusieurs modèles ou théories (Debye-Hückel, Davies, TIS, Pitzer), détaillés en Annexe 3, ont été considérés pour ces calculs.

I.6 Allure générale d'une courbe relative à la dissolution d'un matériau

La vitesse de dissolution du solide est donc déterminée en calculant la pente à partir de l'évolution de la perte de masse normalisée. Cependant, cette pente n'est pas toujours constante et a tendance à diminuer au cours du temps. De manière générale, le taux de lixiviation normalisé initial, noté $R_{L,0}$, d'un solide peu soluble est toujours supérieur à ceux, $R_{L,t}$, obtenus pour des durées de lixiviation supérieures. Ce phénomène peut être lié à la présence de défauts ou de phases secondaires mineures plus solubles que le solide à la surface des grains. Afin d'éliminer ces hétérogénéités de surface, les solides sont lavés plusieurs jours dans une solution acide avant de procéder aux tests de lixiviation. Les valeurs de $R_{L,t}$, constantes au cours du temps, représentent, loin de la saturation du lixiviat, la vitesse réelle de dissolution du solide **[Tho-00]**.

Lorsque la durée des tests de lixiviation augmente, une ou plusieurs phases secondaires néoformées peuvent précipiter si leurs produits de solubilité respectifs sont atteints. Les

concentrations en ces éléments dissous non conservatifs sont alors contrôlées par un ou plusieurs équilibres thermodynamiques. Le taux de lixiviation normalisé du solide est alors considéré comme apparent puisqu'il prend en compte la dissolution initiale du solide mais aussi la précipitation de phases secondaires : il sera noté $R_{L,app}$.

Dès le début de la précipitation d'une phase secondaire contenant l'élément *i* constitutif du solide, en considérant d'une part une vitesse de précipitation de cette phase secondaire plus importante que la vitesse de dissolution du solide et d'autre part que l'élément *i* ne précipite que sous cette phase secondaire, trois cas peuvent se présenter suivant la stœchiométrie de la phase secondaire :

- la perte de masse normalisée de l'élément *i* augmente toujours au cours du temps (mais plus faiblement qu'en l'absence de précipitation de la phase secondaire) ce qui indique que la phase secondaire néoformée est moins riche en élément *i* que le solide initial ;

- la perte de masse normalisée de l'élément *i* demeure constante au cours du temps ce qui indique que la phase secondaire néoformée à la même stœchiométrie en élément *i* que le solide initial ;

- la perte de masse normalisée de l'élément *i* diminue au cours du temps ce qui indique que la phase secondaire néoformée est plus riche en élément *i* que le solide initial.

Après élimination des hétérogénéités de surface, la dissolution du matériau est d'abord congruente et les concentrations des espèces sont contrôlées par la cinétique d'altération du solide. Les concentrations des espèces passant en solution augmentent linéairement avec le temps ce qui permet de déterminer la vitesse de dissolution du matériau. Cette étape peut se produire sur une échelle de temps courte (de quelques jours à quelques mois) pour un solide soluble ou longue (plusieurs années) pour un solide peu soluble. Lorsque la saturation de la solution est atteinte avec la formation d'une phase secondaire, la dissolution devient incongruente : l'équilibre thermodynamique est atteint et permet d'accéder aux données thermodynamiques correspondantes.

L'allure générale de la perte de masse normalisée de l'élément *i* constitutif d'un solide en cours de dissolution et sans étape de lavage préalable est représentée sur la Figure 39.

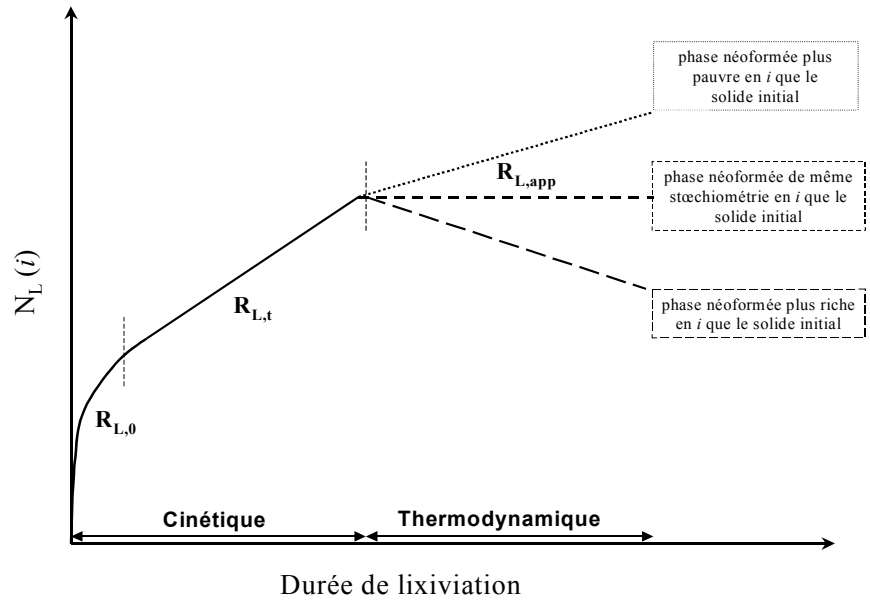


Figure 39 : Représentation classique de l'évolution de la perte de masse normalisée de l'élément *i* constitutif du solide non lavé en fonction de la durée de lixiviation.

I.7 Rappels bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2 et de UO_2

I.7.1 Rappels bibliographiques concernant la dissolution de ThO_2

Peu de publications ayant pour but d'étudier la cinétique de dissolution de ThO_2 ont été publiés ces dernières années. Pour la plupart, l'objectif principal des auteurs était de parvenir à une dissolution totale des solides en vue du retraitement du combustible au thorium irradié. Le but était donc de transposer le procédé PUREX (Plutonium URanium EXtraction) s'appliquant aux combustibles de types UO_2 et UO_2/PuO_2 (MOX), à un procédé appelé THOREX s'appliquant aux combustibles de type ThO_2.

A la différence du dioxyde d'uranium irradié qui se dissout assez rapidement en milieu HNO_3 concentré (4-6 M) employé lors du retraitement PUREX, le dioxyde de thorium apparaît comme étant très peu soluble pour des temps de lixiviation courts (inférieurs à une journée) dans ces conditions expérimentales. Une élévation sensible de la température ne conduit pas non plus à l'observation d'une dissolution significative du solide ThO_2 dans HNO_3 concentré. Seul l'ajout d'acide fluorhydrique (entre 2.10^{-2} et 5.10^{-2} M) dans HNO_3 13M et une température de 200°C, conduisent à une dissolution quantitative et rapide (inférieure à 10 heures) de grains sphériques de ThO_2 de 20 µm de diamètre **[Aka-94]**. Néanmoins, l'utilisation d'HF est jugée comme étant indésirable pour le retraitement du combustible au thorium du fait du grand potentiel corrosif des ions F^- et de son incompatibilité avec les procédés de retraitements conventionnels.

D'un point de vue cinétique, la dissolution de ThO_2 a été étudiée essentiellement en milieu nitrique [Gre-84], carbonate [Ost-95] et perchlorique [Hub-01]. Les conclusions générales de ces études sont que les vitesses de dissolution de ThO_2 dans ces milieux sont proportionnelles à la concentration en protons en milieu acide alors qu'en milieu neutre et basique, la concentration en ions carbonate fixe la cinétique de dissolution du matériau.
Dans nos conditions expérimentales, c'est à dire en milieu très acide (pH < 2), la réaction prédominante au processus de dissolution est donc :

$$ThO_2 + 4\,H^+ \Leftrightarrow Th^{4+} + 2\,H_2O \qquad \textbf{(31)}$$

Il a été montré que la vitesse de dissolution de ThO_2 en milieu acide, hors phénomène de saturation en thorium, est proportionnelle à la surface de solide exposée à la solution. Les vitesses de dissolution se doivent donc d'être normalisées par rapport à la surface effective des matériaux utilisés. Par ailleurs, dans ces conditions, le mécanisme de dissolution consiste en une protonation rapide de la surface du solide suivi du détachement du thorium. La dissolution de cette céramique est donc contrôlée par des réactions de surface tant que les produits de solubilité des phases contenant du thorium et susceptibles de précipiter ne sont pas atteints.

I.7.2 Rappels bibliographiques concernant la dissolution de UO_2

Puisque le stockage direct en site géologique profond du combustible irradié de type UO_2 est étudié dans plusieurs pays (Etats-Unis, Canada [Sun-97], Suède [For-86] et Espagne [Gim-97]), de nombreuses publications ont porté ces dernières années sur l'étude de la dissolution du solide UO_2 qui représente à plus de 90% en volume et en masse le combustible à la sortie du réacteur.
La dissolution de ce composé a été étudiée dans divers milieux aqueux susceptibles de représenter les conditions de stockage tels que des eaux naturelles de type argileuse [Tro-95,Gui-00,Gui-02] ainsi que des eaux très chargées en sels (NaCl, $MgCl_2$) [For-86, Bru-95, Pab-95] pouvant se trouver en contact avec le combustible stocké dans le cadre du stockage dans des mines de sels, et également dans des milieux simples ($NaClO_4$ [Cas-94]) afin de comprendre les mécanismes de dissolution de ce solide. De manière générale, la vitesse de dissolution d'UO_2 dépend fortement du potentiel rédox des solutions électrolytes dans lesquelles sont effectués les tests de lixiviation : un milieu réducteur vis à vis de l'uranium tétravalent conduit à des vitesses de dissolution de ce solide très faibles alors qu'un milieu oxydant vis à vis de l'uranium tétravalent se traduit par des vitesses de dissolution considérablement plus importantes du fait de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), beaucoup plus soluble [Ser-98, Sun-00]. Dans un premier temps, les concentrations en uranium dissous sont contrôlées par les cinétiques de dissolution d'UO_2, la dissolution est alors contrôlée par des réactions de

surface, puis, dans un second temps, ces concentrations sont contrôlées thermodynamiquement par la précipitation de phases secondaires néoformées dès lors que les produits de solubilité de ces dernières sont atteints. En milieu réducteur, les phases solides susceptibles de précipiter sont l'uraninite (UO_2) et la coffinite ($USiO_4$) [Bru-90], en milieu anoxique, il s'agit d'UO_2, U_3O_7 et U_4O_9 alors qu'en milieu oxydant, ces phases peuvent être soit des silicates d'uranyle, soit des polyuranates de sodium ou encore des phases connues telles que la becquerellite ($Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6$, $8H_2O$) [Bru-98].

Le potentiel électrochimique de la solution électrolyte est donc prédominant quant à la vitesse de dissolution d'UO_2 : à partir de 150 mV, l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) contenu dans UO_2 peut avoir lieu [Bru-98]. Les espèces oxydantes de l'uranium tétravalent sont l'oxygène dissous [Ola-98,Lan-01] ainsi que des espèces produites notamment par la radiolyse de l'eau par les désintégrations α telles que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les radicaux libres créant des conditions oxydantes au sein de la solution électrolyte.

Par ailleurs, l'effet d'une forte activité α a été étudiée sur la dissolution d'UO_2 [For-86,Eri-95, Sun-97,Ron-00,Str-02] pour des temps de contact inférieurs à 100 jours soit en dopant UO_2 avec un élément émetteur α de courte période, comme le plutonium 238, soit en utilisant un combustible UO_2 irradié plus ou moins fortement ou encore en reproduisant le rayonnement α par irradiation au moyen d'un accélérateur de particules, en l'occurrence des noyaux d'hélium [Luc-01]. Suivant les différents cas de figure, l'effet radiolytique sur l'augmentation des vitesses de dissolution est très prononcé (3 ou 4 ordres de grandeurs pour l'irradiation externe) ou bien peu important (combustible lixivié à la sortie du réacteur) voir non observable (dopage au Pu^{238}) néanmoins ces tests de dissolution doivent se poursuivre sur des périodes de temps beaucoup plus longues afin d'apprécier réellement l'effet radiolytique sur la dissolution.

Comme pour le dioxyde de thorium, la vitesse de dissolution d'UO_2 est proportionnelle à la concentration en protons en milieu acide [Bru-90] de la solution électrolyte ainsi que de la concentration en ions carbonates [Pab-95,Bru-98,Pab-99] qui ont pour effet de complexer la surface du solide et de solubiliser l'uranium par formation d'un complexe activé.

II. Protocole expérimental relatifs aux tests de lixiviation

Des tests de dissolution réalisés sur de nombreux solides ont montré qu'une normalisation des concentrations d'éléments constitutifs de ces solides par rapport à la surface totale des solides exposée à la solution permettait d'obtenir des résultats reproductibles. Etant gouvernée par des réactions de surface, la dissolution d'un solide tel que le dioxyde de thorium dépend de la surface mise en contact avec la solution.

L'influence du rapport S/V (surface totale du solide sur volume de solution) sur la dissolution de ThO_2 a été étudiée au laboratoire par K. Barthelet [Bar-99] montrant que la concentration en thorium dans le lixiviat variait linéairement avec le rapport S/V (entre 1 et 1100 cm^{-1}). Sur ce

domaine de variation, le choix du rapport S/V est donc sans effet sur la vitesse de dissolution normalisée du solide mesurée, hors de tout phénomène de saturation de la solution. La majorité des tests de lixiviation a été effectuée en considérant un rapport S/V proche de 200 cm^{-1} (échantillons pulvérulents et frittés de ThO_2 et de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$). Les tests de lixiviation sur la solution solide $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ ont été effectués avec un rapport S/V supérieur (500 cm^{-1}) du fait de la plus grande surface spécifique de cette composition.

Tous les résultats expérimentaux seront présentés dans le manuscrit après avoir effectué la normalisation par rapport à la surface du solide. Néanmoins, les concentrations réelles en actinides dissous, mesurées expérimentalement dans les lixiviats en fonction du temps de lixiviation, figurent en Annexe 6, pour tous les tests de dissolution.

Les tests de dissolution ont été effectués dans des milieux simples, contenant peu d'espèces de nature chimique différente en solution, et très corrosifs de force ionique 0,1M. Toutefois, afin d'accélérer le processus de dissolution, certains ont été entrepris en milieu acide concentré tels que HNO_3 5M et 1M ou HCl 1M. Cela permet d'étudier également le rôle de la concentration en protons sur un large domaine et pour des durées relativement courtes, ainsi que l'effet de la force ionique sur la dissolution des solides.

Les expériences ont été réalisées en conditions de lixiviation statique. Un faible volume de solution est prélevé à intervalles réguliers pour effectuer les mesures des concentrations en éléments dissous puis renouvelé. Des tests préalables avaient montré qu'une lixiviation dynamique (changement et renouvellement intégral de la solution) conduisait aux mêmes vitesses de dissolution.

II.1 Etape de lavage des solides

Avant d'entreprendre les expériences de lixiviation, il est essentiel de laver les poudres préalablement pour éliminer les défauts de surface, les phases minoritaires formées en surface et également pour éviter une variation du pH pour les solutions les moins acides, due à une protonation de la surface des solides.
Dans ce cadre, une étape de lavage est effectuée pendant 15 jours en milieu acide (nitrique, chlorhydrique ou sulfurique 10^{-1}M selon le milieu choisi pour effectuer les tests de lixiviation). Les solides pulvérulents sont d'abord mis en suspension par agitation continue dans le rapport : 5 mL de lixiviat / 100 mg de solide. A fréquence régulière, la solution est renouvelée en quasi-totalité après centrifugation à 3500 $tr.min^{-1}$ pendant 30 minutes. Les solides finalement lavés à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée puis avec la solution d'électrolyte sont alors conditionnés pour les tests de lixiviation ultérieurs.

II.2 Mode opératoire des tests de lixiviation

II.2.1 Milieu nitrique

Les conditions expérimentales relatives aux tests de lixiviation de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ sont les suivantes : 200 à 300 mg de solide pulvérulent sont mis en contact avec 10 à 15 mL de solution électrolyte dans un flacon de HDPE (Nalgène™) fermé hermétiquement pour des valeurs de pH inférieures à 4.
Pour les valeurs de pH supérieures à 4, 100 mg de poudre sont mis en contact avec 5 mL de la solution électrolyte. Du fait de la très faible solubilité de ces solides, les concentrations en thorium et en uranium attendues dans le lixiviat à ces pH étant très faibles (10^{-9}-10^{-11}M), 3 mL de solution sont prélevés pour effectuer les mesures de ces concentrations. Ainsi, plusieurs flacons sont alors préparés pour chaque pH. Les mélanges sont conservés sous atmosphère inerte (argon) de manière à éviter la formation de complexes carbonatés (pH > 6) susceptibles de modifier la solubilité des solides ainsi que la valeur du pH.
Dans le cas de la solution solide $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$, les tests de lixiviation ont été effectués dans le rapport 100 mg de poudre sur 10 mL de solution d'électrolyte.
Les solides lixiviés pour des températures élevées (60°C et 90°C) ont été placés dans des flacons en Teflon fermés hermétiquement à raison de 100 mg pour 5 mL de solution électrolyte dans des étuves régulées aux températures désirées.

Les tests de lixiviation ont été réalisés pour des valeurs de pH variant de 1 à 7, la force ionique des solutions électrolytes étant maintenue constante à 0,1M par dilution dans une solution KNO_3 0,1M. Certains tests ont également été effectués dans des solutions d'acide nitrique 1M et 5M. Dans ce cas, la force ionique du lixiviat est respectivement de 0,973M et 4,04M, l'acide nitrique se comportant comme un acide faible à concentration élevée. Son coefficient de dissociation peut être calculé d'après la relation empirique suivante **[Dav-64,Ham-72]** :

$$\alpha = \frac{[NO_3^-]}{[HNO_3]_{tot}} = \frac{1,192385}{1 + e^{\frac{[HNO_3]_{tot} - 9,478}{4,4611}}} - 0,064385 \qquad \textbf{(32)}$$

Cette fonction admet un écart de 1% entre les valeurs calculées et expérimentales sur le domaine de concentration en HNO_3 allant de 0 à 6M.

L' adsorption des cations sur les parois des flacons a été étudiée pour plusieurs valeurs de pH (1, 3 et 7) par ajout d'étalons internes de thorium et d'uranium. Ces cations sont peu adsorbés sur les parois de type Nalgène™ HDPE (≤ 2%) et par conséquent, les phénomènes d'adsorption seront considérés comme négligeables dans nos conditions expérimentales.

Les flacons sont alors maintenus sous agitation à 40 $tr.min^{-1}$ pendant toute la durée des tests de lixiviation (à l'exception des tests effectués sur des échantillons frittés ainsi que ceux effectués à température élevée), soit pendant plusieurs mois voire plusieurs années. Des prélèvements de 200µL représentant moins de 2% du volume total sont effectués régulièrement, après centrifugation à 3500 $tr.min^{-1}$ pendant 30 minutes, pour les valeurs de pH inférieures à 4 (et 3mL pour des valeurs de pH supérieures ou égale à 4). Dans ces conditions, on peut faire l'hypothèse que l'équilibre entre le solide et la solution est peu perturbé au cours de cette étape contrairement au cas de la lixiviation dynamique.

Les surnageants sont ensuite centrifugés à 13000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 minutes de manière à éliminer les colloïdes (rayon de coupure de 11 nm) puis 100 µL sont prélevés pour effectuer la mesure soit par ICP-MS soit par scintillation liquide α de type PERALS (Photon Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) des concentrations en éléments constitutifs du solide dissous.

Les protocoles expérimentaux des tests de dissolution dans des milieux différents du milieu nitrique sont similaires à celui employé pour le milieu nitrique à l'exception de légères modifications détaillées ci-dessous.

II.2.2 Milieu chlorhydrique

Les tests de lixiviation ont été effectués sur ThO_2 et sur plusieurs compositions de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ($Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$). Le lavage dans HCl 0,1M puis les tests de lixiviation ont été effectués en boîte à gants, sous atmosphère inerte (argon) dans HCl 10^{-1}M, 10^{-2}M et 10^{-4}M (force ionique maintenue à 10^{-1}M par ajout de KCl 10^{-1}M) et également dans l'acide chlorhydrique 1M. Les solutions ont été dégazées, au préalable, sous vide puis sous balayage d'argon. Dans ces conditions, la quantité d'oxygène présente dans les solutions d'électrolyte et dans l'atmosphère de la boîte à gants est minimisée.
Les échantillons ont été conservés sous agitation et sous atmosphère inerte pendant toute la durée des expériences et les prélèvements ont été effectués à intervalles réguliers pendant plusieurs mois. Les étapes de centrifugation à 13000 $tr.min^{-1}$ et de dilution ont également été effectuées en boîte à gants.

II.2.3 Milieu sulfurique

Les tests de lixiviation ont été effectués sur ThO_2 et sur la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$. Ces expériences ont également été effectuées en boîte à gants, sous atmosphère inerte contrôlée (argon). Les solides pulvérulents ont été préalablement lavés dans H_2SO_4 10^{-1}M pendant 15 jours puis les tests ont été effectués dans cette même solution dégazée, au

préalable, sous vide puis sous balayage d'argon. Le protocole expérimental de la mesure des concentrations des cations en solution issus des solides est en tout point identique à celui effectué en milieu chlorhydrique.

II.2.4 Milieux naturels

Deux eaux, de compositions différentes ont été choisies pour effectuer des tests de dissolution sur les solides synthétisés : ces eaux naturellement chargées en ions minéraux peuvent simuler les eaux souterraines d'un futur site de stockage. Ces eaux de source sont, d'une part, l'eau de Brides fournie par la commune de Brides les Bains (pH = 6,5) et, d'autre part, l'eau Hydroxydase™ (pH = 6,95)**.** Les concentrations en ions de ces deux eaux ont été déterminées par électrophorèse capillaire. Ces concentrations ainsi qu'une estimation minorée des forces ioniques de ces eaux calculées à partir de ces concentrations sont reportées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Concentrations des principales espèces minérales dans l'Hydroxydase et dans l'eau de Brides (mesures par électrophorèse capillaire).

Ions	***Hydroxydase***	***Eau de Brides***
Cl^-	$(1,0 \pm 0,1).10^{-2}$M	$(2,9 \pm 0,3).10^{-2}$M
HCO_3^-	$(7,5 \pm 0,8).10^{-2}$M	$(2,7 \pm 0,3).10^{-3}$M
SO_4^{2-}	$(6,4 \pm 0,7).10^{-5}$M	$(2,6 \pm 0,3).10^{-2}$M
Br^-	$(3,8 \pm 0,4).10^{-4}$M	NS
K^+	$(6,1 \pm 0,6).10^{-4}$M	$(4,1 \pm 0,4).10^{-4}$M
Na^+	$(1,1 \pm 0,1).10^{-1}$M	$(5,7 \pm 0,6).10^{-2}$M
Ca^{2+}	NS	$(1,4 \pm 0,1).10^{-2}$M
Mg^{2+}	$(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$M	$(4,8 \pm 0,5).10^{-3}$M
Li^+	$(2,4 \pm 0,2).10^{-3}$M	NS
Force ionique minorée	**0,25 M**	**0,27 M**

NS : non significatif

L'eau de Brides est particulièrement intéressante de par sa composition en ions sulfate et chlorure qui est proche de celle de l'eau du site argileux de Bure (Meuse), lieu envisagé et pour le moment étudié par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), dans le cadre du stockage des déchets nucléaires à vie longue (première estimation faite à partir d'un prélèvement d'eau effectué sur site **[Gen-02]**).

Les tests de lixiviation ont tous été effectués dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon après lavage préalable des solides durant 15 jours dans HCl 10^{-1}M.

III. Résultats expérimentaux

III.1 Influence du pH sur la dissolution de ThO_2 en milieu nitrique

Au delà de pH = 3, la concentration en thorium dissous dans le lixiviat étant de l'ordre de la limite de détection de l'ICP-MS, en raison de sa reprécipitation, probable sous forme d'hydroxyde en aval du processus initial de dissolution (log K^0_{sp} $Th(OH)_4$ (amorphe) = -47,0 ± 0,8 à force ionique nulle [Nec-01,Nec-02]), les tests de lixiviation ont été effectués dans HNO_3 5M, 1M, 10^{-1}M et 10^{-2}M à température ambiante.

Les évolutions de la perte de masse normalisée du thorium en fonction de la durée des tests de dissolution sont représentées sur la Figure 40. Les incertitudes sur les pertes de masse N_L sont évaluées à 10% en tenant compte de l'intégralité des incertitudes expérimentales (pesée des solides, mesure des volumes des différentes solutions employées, mesure des coefficients stœchiométriques pour les solutions solides, mesure des surfaces spécifiques, nombreuses dilutions et mesure des concentrations par ICP-MS ou spectrométrie PERALS).

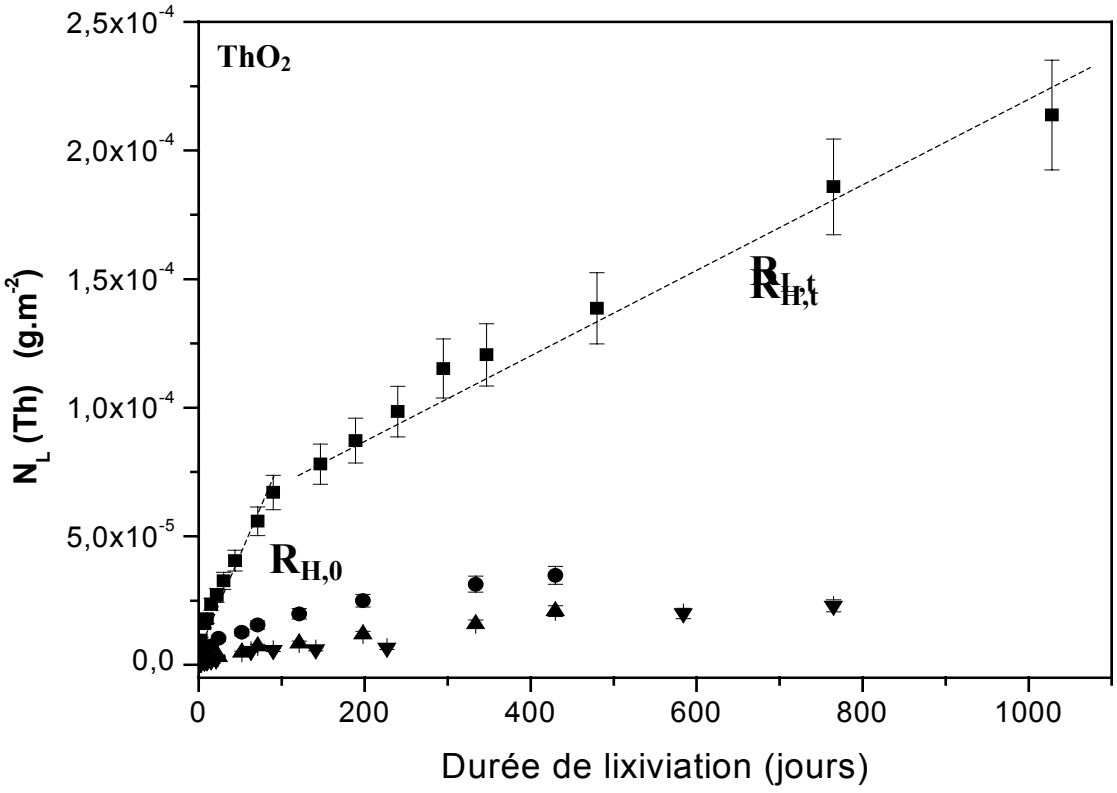


Figure 40 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) obtenues lors de la lixiviation de ThO_2 dans HNO_3 5M (■), 1M (●), 10^{-1}M (▲) et 10^{-2}M (▼) (S/V = 160 cm^{-1}).

La perte de masse normalisée varie de manière linéaire durant les premiers jours de contact entre le solide et la solution, puis amorce une inflexion au bout d'un temps variable selon les solides et les valeurs du pH des solutions d'électrolyte.
Ce phénomène peut être expliqué soit par un lavage incomplet du solide, soit par une diminution de la surface spécifique du solide au cours de la lixiviation (dissolution totale des grains les plus petits, contribuant le plus à cette surface), soit par un phénomène de saturation de la solution (la précipitation de $Th(OH)_4$ conduisant à une concentration de thorium en solution à l'équilibre, décroissante lorsque le pH augmente). Cette dernière hypothèse est incohérente avec les faibles concentrations en thorium et en ions hydroxyde dans les lixiviats. En ce qui concerne la variation de la surface spécifique en cours de dissolution, une mesure de cette surface a été effectuée sur ThO_2 lixivié pendant 100 jours en milieu nitrique (HNO_3 5M) puis séché à l'air libre : une légère diminution d'environ 20% de la surface a été mise en évidence, ce qui ne peut justifier la différence importante entre les vitesses de dissolution normalisées initiales et au cours du temps (facteur 4 lors de la lixiviation effectuée dans HNO_3 5M). Les vitesses de dissolution étant particulièrement faibles, le temps de lavage (15 jours) dans l'acide nitrique est probablement insuffisant pour que tous les défauts de surface soient éliminés. Ceci a pu être vérifié en étudiant la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$: ces matériaux sont caractérisés par des vitesses de dissolution plus importantes que celles de ThO_2, augmentant avec leurs fractions molaires en uranium, et nécessitant, de ce fait, de plus courtes durées de lavage pour des conditions expérimentales identiques (chapitre Lixiviation aspect cinétique partie III.2).

Par conséquent, les taux de lixiviation normalisés seront calculés en considérant, dans un premier temps, la pente initiale, $R_{H,0,}$ des courbes de pertes de masse normalisées (entre 3 et 20 jours de lixiviation), et dans un second temps, en considérant la pente de la droite observée pour des durées de lixiviation plus importantes, $R_{H,t}$ (t > 100 jours de lixiviation). Ces deux pentes sont tracées, à titre d'exemple, sur la Figure 40 dans le cas des tests de lixiviation entrepris dans HNO_3 5M.

Les taux de lixiviation de ThO_2 mesurés dans plusieurs milieux sont reportés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Taux de lixiviation normalisés R_H (Th) de ThO_2 dans HNO_3 en fonction de la concentration en protons (S/V = 160 cm^{-1}).

- log [H_3O^+]	-0,6	0	1	2
$R_{H,0}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(6,5 \pm 0,7).10^{-7}$	$(3,4 \pm 0,4).10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-7}$	$(7,6 \pm 0,8).10^{-8}$
$R_{H,t}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(1,6 \pm 0,2).10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,6).10^{-8}$	$(3,9 \pm 0,4).10^{-8}$	$(2,7 \pm 0,3).10^{-8}$

Pour mettre en équation la vitesse de dissolution du matériau, le cas le plus simple consiste à considérer la dissolution ayant comme unique dépendance la concentration en protons en milieu acide. Comme cela a déjà été évoqué, la valeur du taux de lixiviation normalisé du thorium, R_H (Th), est proportionnelle à l'activité en protons selon la relation :

$$R_H(Th) = k_T' \times (a_{H_3O^+})^n = k_T' \times (\gamma_{H_3O^+})^n \times [H_3O^+]^n \quad \textbf{(33)}$$

soit :

$$\log R_H(Th) = \log k_T' + n\,(\log(\gamma_{H_3O^+}) + \log[H_3O^+]) \quad \textbf{(34)}$$

Préalablement à la détermination de l'ordre partiel par rapport aux protons, le calcul des coefficients d'activité en protons doit d'abord être effectué en fonction de la force ionique de la solution d'électrolyte d'après les théories ou modèles de Davies (HNO_3 10^{-1}M et 10^{-2}M), TIS (HNO_3 1M) et Pitzer (HNO_3 5M), détaillées en Annexe 3, suivant la force ionique de la solution d'électrolyte (le diamètre effectif de l'ion H_3O^+ hydraté étant de 900 pm). Les valeurs déterminées pour les coefficients d'activité, par le calcul théorique, sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement puis répertoriées dans la littérature **[Ham-72]**.

Les coefficients d'activité et l'activité des protons en fonction de la force ionique sont reportés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Coefficients d'activité et activités des protons suivant les différentes solutions électrolytes employées.

	Force Ionique			
	4,612 mol.kg^{-1}	*1,004 mol.kg^{-1}*	*0,1005 mol.kg^{-1}*	
solution électrolyte	HNO_3 5M	HNO_3 1M	HNO_3 10^{-1}M	HNO_3 10^{-2}M *
$\gamma_{H_3O^+}$	1,462	0,738	0,792	
$a_{H_3O^+}$	6,744 M	0,741 M	0,0796 M	0,00796 M
- Log ($a_{H_3O^+}$)	- 0,83	0,13	1,10	2,10

* force ionique maintenue à 0,1M par ajout de KNO_3 10^{-1}M

Les variations de $\log(R_{H,0})$ et de $\log(R_{H,t})$ en fonction de l'activité en protons, sont représentées sur la Figure 41.

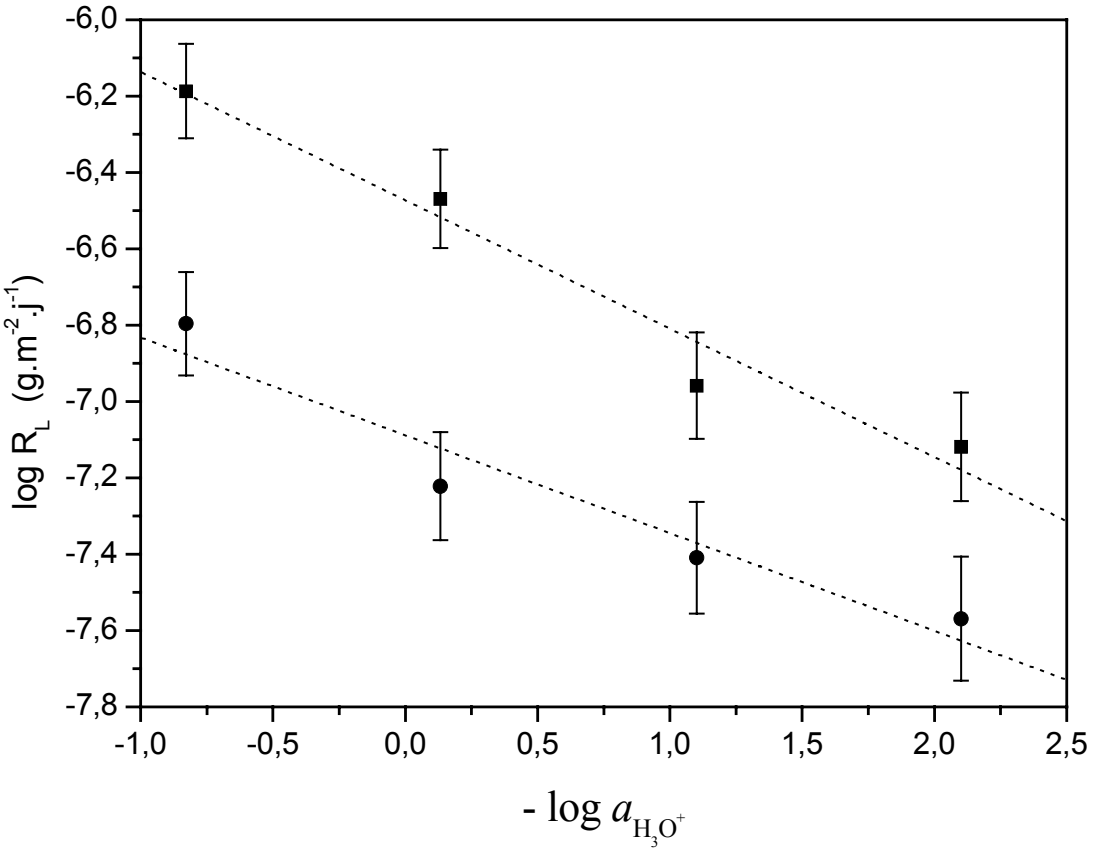


Figure 41 : Variation de log($R_{H,0}$) (■) et de log($R_{H,t}$) (●) en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) pour ThO_2 en milieu nitrique (S/V = 160 cm^{-1}).

L'ordre partiel par rapport aux protons et la constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution du dioxyde de thorium en milieu acide à température ambiante, déterminés à partir des taux de lixiviation normalisés du thorium, $R_{H,t}$, sont évalués à :

$$n = 0{,}26 \pm 0{,}05 \quad \text{et} \quad k'_T = (8{,}2 \pm 1{,}2).\ 10^{-8}\ \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$$

Comme cela a été reporté pour de nombreux matériaux, la valeur de *n* s'établit entre 0 et 1. Cette faible valeur semble indiquer que le processus de dissolution ne se déroule qu'en une seule étape, et que la dissolution du solide est un phénomène contrôlé par les réactions de surface et non par les phénomènes de transport.

Ce résultat traduit une faible dépendance de $R_{H,t}$ par rapport aux protons, comparativement à ceux répertoriés dans la littérature pour de nombreux minéraux et céramiques (Tableau 21). En revanche, Östhols et *al.* [Ost-95] ont publié une valeur d'ordre partiel par rapport aux protons de 0,93 ± 0,42 pour la dissolution de ThO_2 en milieu acide et carbonatée. Cette valeur élevée provient du fait que les expériences de lixiviation ont été effectuées pour des valeurs de pH

comprises entre 2,4 et 3,5, intervalle de pH pour lequel le thorium est susceptible de précipiter partiellement. Cette précipitation est d'autant plus importante que la valeur du pH est élevée ce qui doit se traduire par une dépendance plus forte de la vitesse de dissolution du matériau avec le pH (donc une augmentation de l'ordre partiel *n*).

Tableau 21 : Ordres partiels par rapport aux protons reportés pour plusieurs solides.

Minéral	Ordre partiel	Référence
Britholite ($Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_5F_2$)	1,07	[Dac-03]
Enstatite ($(Fe,Mg)_2Si_2O_6$)	0,80	[Cho-95]
Diopsite ($(Ca,Mg)_2Si_2O_6$)	0,70	[Sch-81]
Olivine ($(Fe,Mg)_2SiO_4$)	0,56	[Blu-88]
Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)	0,54	[Cho-95]
Albite ($NaAlSi_3O_8$)	0,49	[Cho-95]
Monazite ($GdPO_4$)	0,6	[Ter-03]
UO_2 (conditions réductrices)	0,53	[Bru-90]
PDT ($Th_4(PO_4)_4P_2O_7$)	0,31-0,35	[Dac-99]
PDTU ($ThU_3(PO_4)_4P_2O_7$)	0,40	[Tho-00]

Comme la vitesse de dissolution du dioxyde de thorium augmente avec la concentration en protons dans la solution, on admet que les protons participent à l'élaboration du complexe activé. Il est fort probable que les protons s'adsorbent, dans un premier temps, à la surface du solide pour y former ce complexe qui se détache de la surface, dans un second temps.
Parmi les réactions de surface, l'étape la plus lente (seule réaction irréversible) est celle du détachement de l'espèce formée. C'est donc cette étape qui va imposer la vitesse globale de dissolution.

La réaction de dissolution de ThO_2 peut donc être décomposée en deux étapes :

1ère étape : adsorption rapide de protons à la surface du solide,

$$>Th-OH + H^+ \rightarrow >Th-OH^+_2 \quad \textbf{(35)}$$

2ème étape : détachement du cation métallique,

$$>Th-OH_2^+ + (n-1)\,H_2O \rightarrow Th(OH)_n^{(4-n)+} + n\,H^+ \quad \textbf{(36)}$$

III.2 Lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

III.2.1. Influence de la concentration en protons sur la dissolution de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu nitrique

Dans un premier temps, les expériences de dissolution ont été entreprises à 25°C sur $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M, 10^{-2} M, 10^{-3}M, 10^{-4}M et 10^{-7} M à force ionique constante 0,1M. Des tests ont également été menés dans HNO_3 1M et 5M à 25°C. Les concentrations en thorium et en uranium dans les lixiviats ont été mesurées par ICP-MS.

Les évolutions des pertes de masse normalisée $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ obtenues dans HNO_3 5M, 1M et 10^{-1}M pour la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont présentées sur la Figure 42 tandis que celles observées pour des concentrations en acide nitrique inférieures à 10^{-1}M le sont sur la Figure 43.

En ce qui concerne les expériences de dissolution menées pour des valeurs de pH supérieures à 3, les faibles concentrations en thorium dissous dans la solution électrolyte sont proches de la limite de détection de l'ICP-MS. Par conséquent, les vitesses de dissolution normalisées n'ont pas pu être déterminées avec précision. Dans ces milieux, seules les pertes de masse normalisées de l'uranium sont reportées sur les courbes de dissolution.

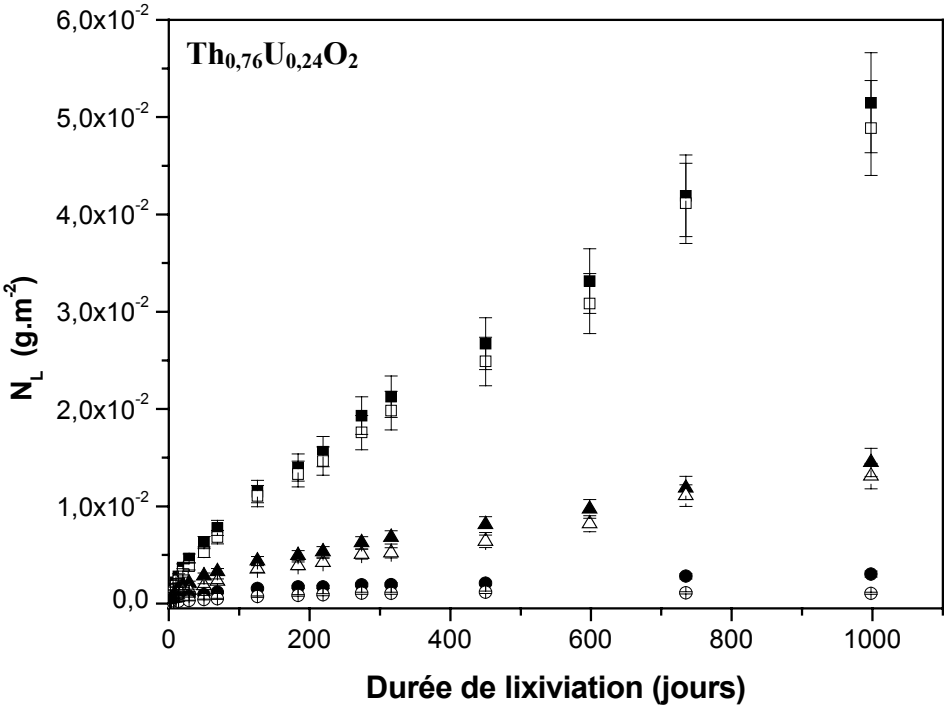


Figure 42 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (symbole vide) et $N_L(U)$ (symbole plein) pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu HNO_3 5M (□/■), 1M (△/▲) et 10^{-1}M (○/●) (S/V = 260 cm^{-1}).

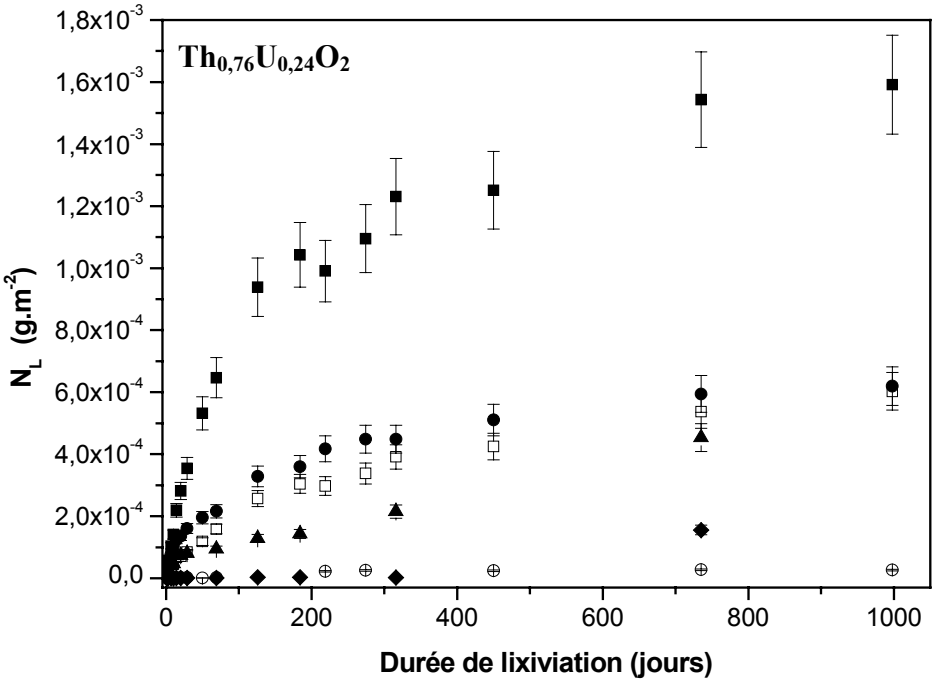


Figure 43 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu HNO_3 10^{-2}M (□/■), 10^{-3}M (○/●), 10^{-4}M (▲) et 10^{-7}M (♦) (S/V = 260 cm^{-1}).

Comparativement aux courbes de dissolution de ThO_2 (N_L= f(t)), l'évolution des pertes de masse normalisées du thorium et de l'uranium est similaire quel que soit le pH pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$. Cependant, la concentration en thorium dans le lixiviat est environ un à deux ordres de grandeurs plus élevés pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ que pour ThO_2 en milieu acide ($HNO_3 \leq 10^{-2}$ M).

Comme dans le cas du dioxyde de thorium, la vitesse de dissolution augmente avec la concentration en protons. Par ailleurs, une vitesse initiale de dissolution plus importante pendant les vingt premiers jours est aussi observée, ce qui peut également être dû à un lavage incomplet du solide. Par ailleurs, nous observons un relâchement préférentiel de l'uranium par rapport au thorium durant les premiers jours de lixiviation. Cela peut être dû à la dissolution d'une phase minoritaire plus soluble que le solide étudié, contenant probablement en faible quantité de l'uranium (VI) formé à la surface du solide par oxydation au contact de l'air de l'uranium (IV) non éliminée lors du lavage des poudres.

Cependant, les pertes de masses normalisées en thorium et en uranium calculées à partir des concentrations de ces ions mesurées dans le lixiviat sont similaires pour des concentrations en HNO_3 supérieures ou égales à 10^{-1} M, indiquant une dissolution congruente du solide. Dans HNO_3 10^{-2} M, la perte de masse normalisée N_L(Th) est environ trois fois plus faible que

$N_L(U)$ alors que pour des concentrations en HNO_3 inférieures ou égales à 10^{-3} M, la concentration en thorium chute drastiquement ($\leq 10^{-6}$ M). La dissolution devient incongruente mais demeure stœchiométrique puisque le thorium reprécipite dès pH = 2 probablement sous forme d'hydroxyde de thorium.
Au-delà de 50 à 100 jours de lixiviation, les pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ varient de manière linéaire jusqu'à 1000 jours de contact entre solide et solution. Les vitesses de lixiviation sont alors calculées par régression linéaire des données expérimentales entre 100 et 1000 jours ($R_{H,t}$). Les vitesses de dissolution initiales ($R_{H,0}$) ont aussi été calculées pour des temps de contact compris entre 3 et 20 jours.
Les vitesses de dissolution, $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$, déterminées dans plusieurs milieux, sont rassemblées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Valeurs de $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) calculées pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu nitrique (S/V = 260 cm^{-1}).

C_{HNO_3}	$R_{H,0}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		$R_{H,t}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	
	thorium	uranium	thorium	uranium
5 M	$(1,5 \pm 0,2).10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,5).10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,5).10^{-5}$
1 M	$(6,1 \pm 0,6).10^{-5}$	$(8,7 \pm 0,9).10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,1).10^{-5}$
10^{-1} M	$(8,4 \pm 0,8).10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,2).10^{-6}$
10^{-2} M	$(2,7 \pm 0,3).10^{-6}$	$(8,9 \pm 0,9).10^{-6}$	$(4,0 \pm 0,4).10^{-7}$	$(7,8 \pm 0,8).10^{-7}$
10^{-3} M	NS	$(4,3 \pm 0,4).10^{-6}$	NS	$(3,2 \pm 0,3).10^{-7}$
10^{-4} M	NS	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$	NS	$(2,0 \pm 0,2).10^{-7}$
10^{-7} M	NS	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$	NS	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$

NS : non significatif

Pour les deux actinides considérés, les taux de lixiviation normalisés, $R_{H,t}$, sont du même ordre de grandeur en milieu acide (pH < 3) indiquant une dissolution congruente de ce solide.

L'ordre partiel par rapport aux protons est déterminé à partir de la variation du logarithme du taux de lixiviation normalisé de l'uranium, en fonction de l'activité des protons suivant la formule :

$$\log R_{H,t}(U) = \log k_T' + n \log (a_{H_3O^+}) \qquad \textbf{(37)}$$

La variation de $\log R_{H,t}$ de l'uranium en fonction de l'activité des protons est représentée sur la Figure 44 pour la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$.

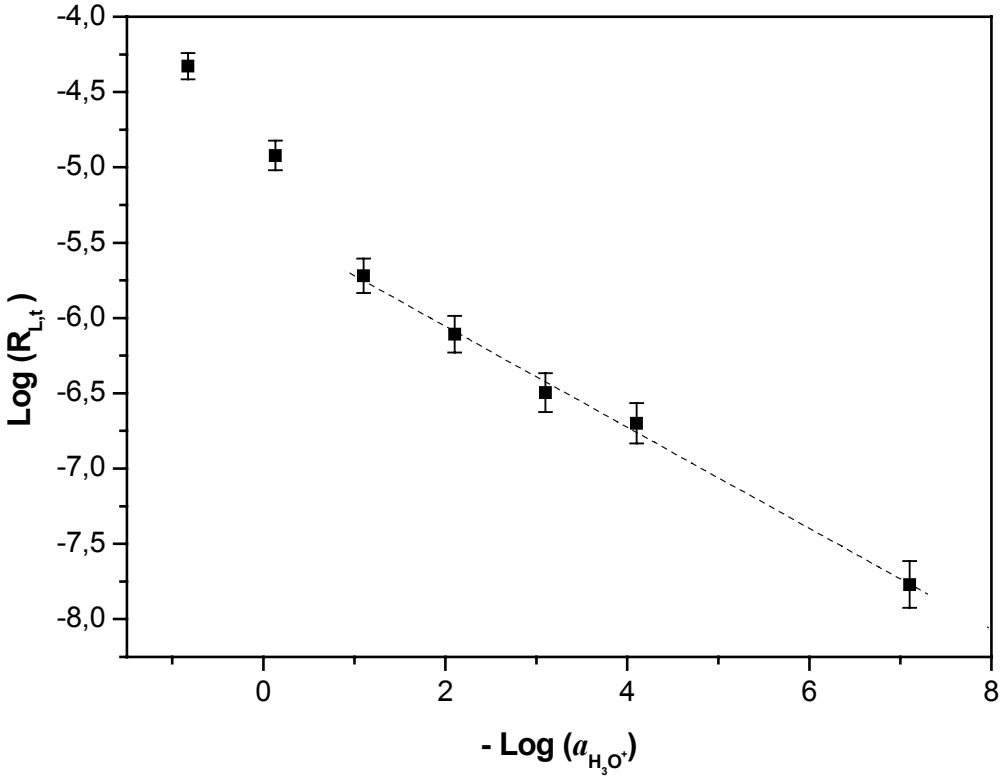


Figure 44 : Variation de log($R_{H,t}$) en fonction du logarithme de log ($a_{H_3O^+}$) pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu nitrique (S/V = 260 cm^{-1}).

A force ionique constante (I = 0,1M), pour des concentrations en protons inférieures ou égales à 10^{-1}M, la relation (37) est vérifiée et conduit à une valeur de *n* égale à 0,34 ± 0,02, proche de celle déterminée pour ThO_2 (*n* = 0,26 ± 0,05) dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, les dépendances de la vitesse de dissolution de ThO_2 et de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ vis à vis de l'activité des protons de la solution d'électrolyte paraissent similaires ce qui laisse penser que les mécanismes de dissolution de ces deux solides sont identiques.
En revanche, pour des concentrations en HNO_3 supérieures à 10^{-1}M, la relation (37) n'est plus respectée car les vitesses de dissolution du solide, dans ces conditions expérimentales, sont supérieures aux valeurs prévues par la loi cinétique.

III.2.2. Influence du taux de substitution du thorium par l'uranium, x, dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

Les tests de lixiviation ont également été effectués pour plusieurs compositions de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, à savoir $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$, $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ ainsi que pour UO_2. Pour l'ensemble de ces solides, ces tests ont été réalisés dans HNO_3 10^{-1}M, 10^{-2}M et 10^{-3}M pendant 800 jours. Les évolutions des pertes de masse normalisées,

N_L(Th) et N_L(U) sont représentées pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ (Figure 45), $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (Figure 46), $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ (Figure 47), $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ (Figure 48) et pour UO_2 (Figure 49).

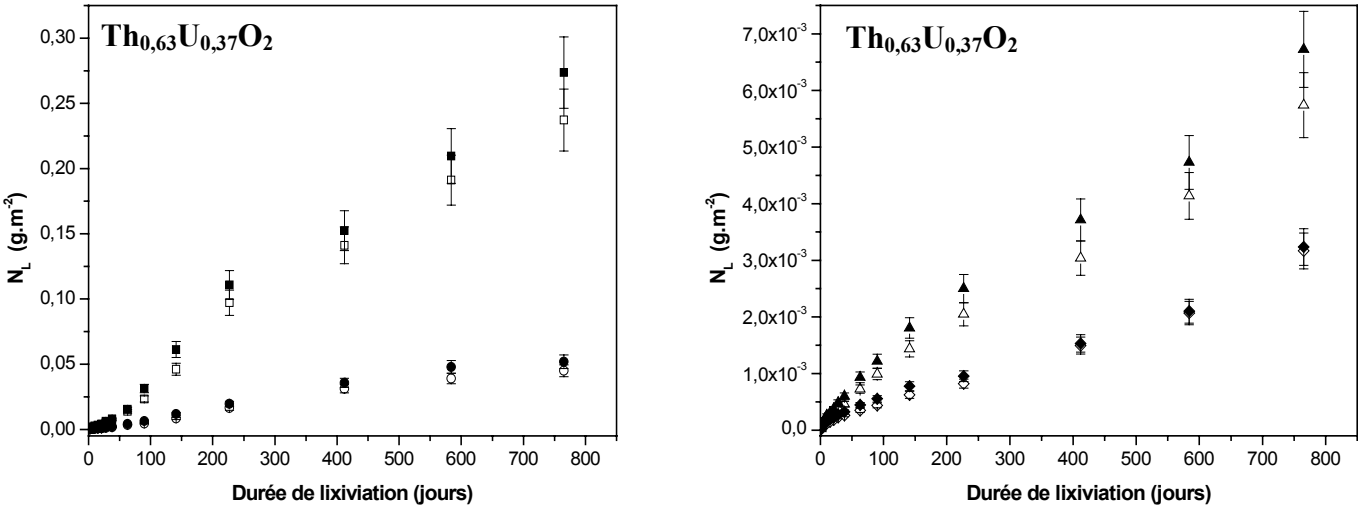


Figure 45 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ en milieu HNO_3 5M (□/■), 1M (○/●), 10^{-1}M (△/▲) et 10^{-2}M (♦/◇) (S/V = 180 cm^{-1}).

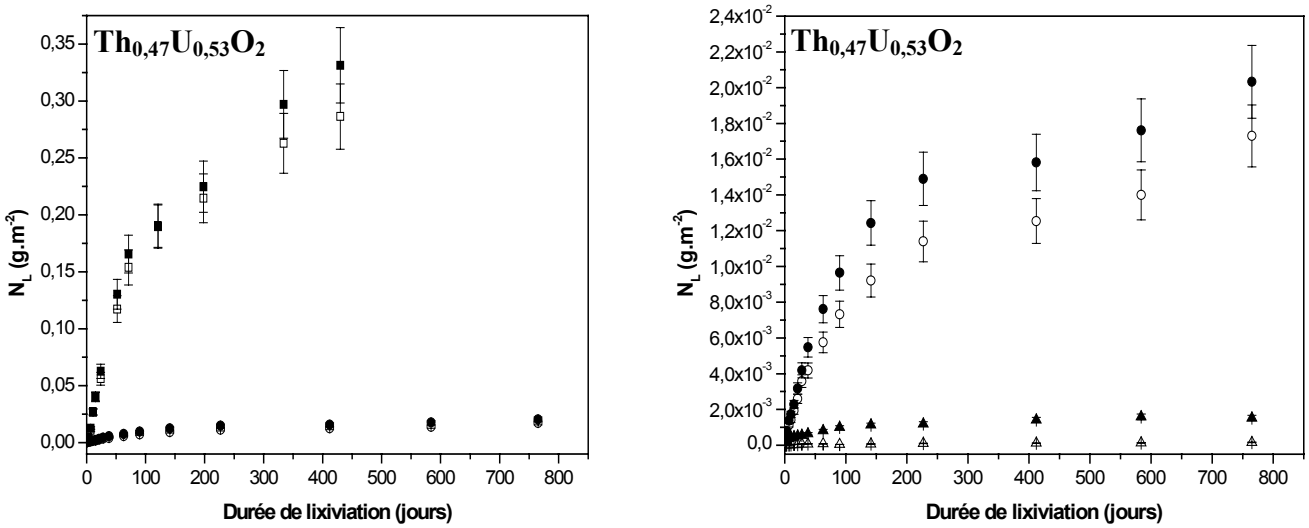


Figure 46 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu HNO_3 10^{-1}M (□/■), 10^{-2}M (○/●) et 10^{-3}M (△/▲) (S/V = 220 cm^{-1}).

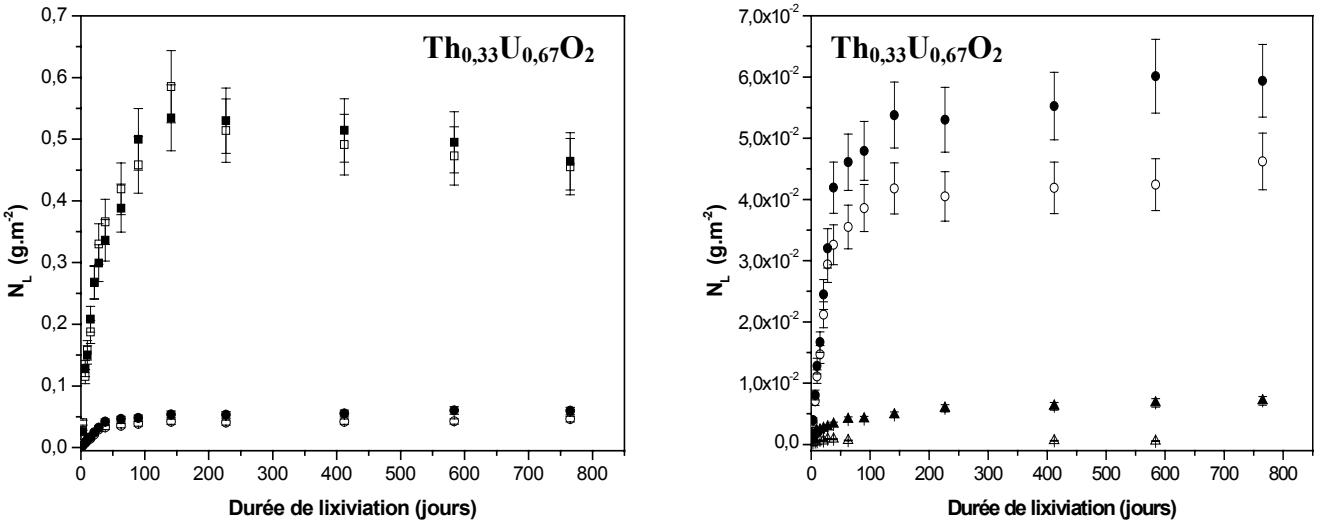


Figure 47 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ en milieu HNO_3 10^{-1}M (□/■), 10^{-2}M (○/●) et 10^{-3}M (△/▲) (S/V = 160 cm^{-1}).

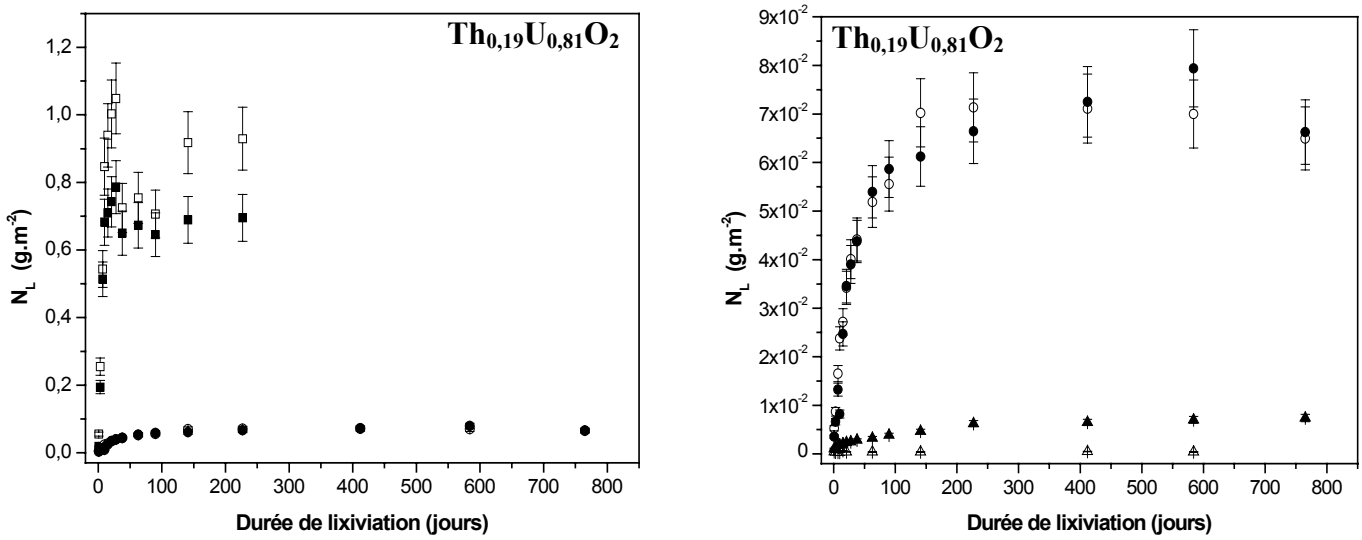


Figure 48 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ en milieu HNO_3 10^{-1}M (□/■), 10^{-2}M (○/●) et 10^{-3}M (△/▲) (S/V = 140 cm^{-1}).

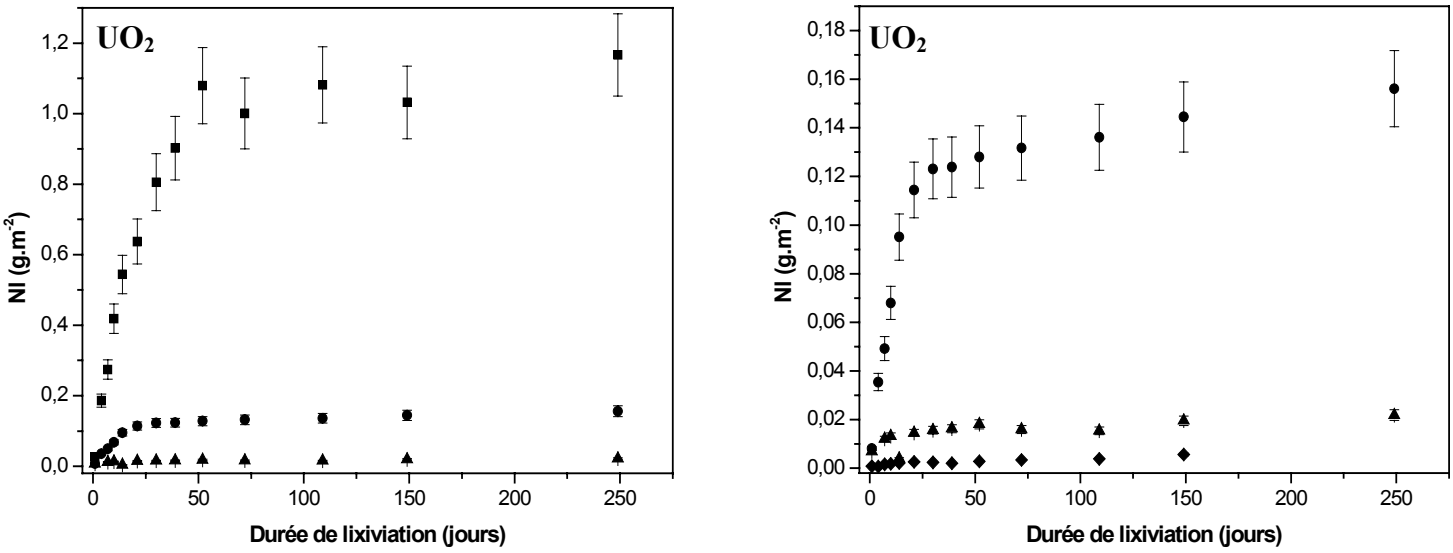


Figure 49 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ pour UO_2 en milieu HNO_3 10^{-1}M (■), 10^{-2}M (●), 10^{-3}M (▲) et 10^{-4}M (♦) (S/V = 160 cm^{-1}).

Pour chaque composition de solution solide $Th_{1-x}U_xO_2$, les pertes de masse normalisées du thorium et de l'uranium sont égales pour des concentrations en HNO_3 supérieures ou égales à 10^{-2} M confirmant que la dissolution de ces matériaux est congruente. En revanche, pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 3, la perte de masse normalisée du thorium est très inférieure à celle de l'uranium, ce qui confirme la précipitation du thorium (élément non conservatif) alors que l'uranium (élément conservatif) demeure présent dans le lixiviat, sa perte de masse normalisée continuant de croître en fonction du temps. Dans ces conditions, la dissolution des solutions solides demeure stœchiométrique mais devient incongruente.

Les courbes obtenues lors de l'étude de la dissolution de la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ présentent la même allure que celles obtenues pour ThO_2 et $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$. Cependant, on remarque que pour les solutions solides présentant une fraction molaire en uranium supérieure ou égale à 0,37, les taux de lixiviation normalisés initiaux, $R_{H,0}$, et les taux de lixiviation normalisés au cours du temps, $R_{H,t}$, sont du même ordre de grandeur. Ces valeurs représentent donc les vitesses réelles de dissolution des matériaux ce qui prouve que ces solides ont été suffisamment lavés préalablement au début des tests de lixiviation. Les vitesses de dissolution de ces solides étant plus importantes, le temps de lavage nécessaire est, de ce fait, plus court.

Les pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ obtenues lors de la lixiviation de $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ varient de manière linéaire pour des durées de contact entre solide et solution comprises entre 100 et 800 jours. La régression linéaire des données expérimentales conduit dans plusieurs milieux nitriques aux taux de lixiviation normalisés présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Valeurs de $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ en thorium et en uranium ($g.m^{-2}.j^{-1}$) de $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ en milieu nitrique (S/V = 180 cm^{-1}).

C_{HNO_3} solution électrolyte	$R_{H,0}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		$R_{H,t}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	
	thorium	uranium	thorium	uranium
5 M	$(1,8 \pm 0,2).10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,2).10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-4}$	$(3,2 \pm 0,3).10^{-4}$
1 M	$(5,3 \pm 0,5).10^{-5}$	$(5,3 \pm 0,5).10^{-5}$	$(5,9 \pm 0,6).10^{-5}$	$(6,7 \pm 0,7).10^{-5}$
10^{-1} M	$(1,0 \pm 0,1).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1).10^{-5}$	$(6,7 \pm 0,7).10^{-6}$	$(7,5 \pm 0,8).10^{-6}$
10^{-2} M	$(6,3 \pm 0,6).10^{-6}$	$(6,3 \pm 0,6).10^{-6}$	$(4,0 \pm 0,4).10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,4).10^{-6}$

Les vitesses de dissolution de $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ sont approximativement un ordre de grandeur supérieures à celles de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et trois ordres de grandeur supérieures à celles de ThO_2.

En ce qui concerne la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, les courbes de dissolution varient linéairement avec le temps de contact jusqu'à 80 jours environ, puis présentent une inflexion à partir d'une centaine de jours de lixiviation traduisant soit un ralentissement de la dissolution du solide, soit un début de précipitation de phases secondaires néoformées. Les vitesses de dissolution, reportées dans le Tableau 24, sont donc déterminées pour des temps de lixiviation n'excédant pas une centaine de jours.

Tableau 24 : Valeurs de $R_{H,t}$ en thorium et en uranium ($g.m^{-2}.j^{-1}$) de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu nitrique (S/V = 220 cm^{-1}).

C_{HNO_3} solution électrolyte	$R_{H,0} = R_{H,t}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	
	thorium	uranium
10^{-1} M	$(2,2 \pm 0,2).10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2).10^{-3}$
10^{-2} M	$(1,0 \pm 0,1).10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-4}$
10^{-3} M	NS	$(7,3 \pm 0,7).10^{-5}$

NS : non significatif

Les vitesses de dissolution de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ sont supérieures à celles de $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ dans les mêmes conditions expérimentales (environ 3 ordres de grandeur).

Les courbes de dissolution obtenues pour les solutions solides ayant une fraction molaire en uranium supérieure ou égale à 0,67 ne présentent pas la même allure que celles obtenues pour les solutions solides moins riches en uranium ou pour le dioxyde de thorium.
En effet, une forte augmentation linéaire initiale des pertes de masse normalisées de l'uranium et du thorium jusqu'à 50 à 100 jours est observée. Au-delà, les concentrations en thorium et en uranium mesurées dans le lixiviat atteignent un palier, voire diminuent, indiquant très

probablement un phénomène de saturation de la solution électrolyte et la formation probable d'une ou plusieurs phases secondaires néoformées par précipitation du thorium et de l'uranium dissous. Dans ces conditions, la dissolution de ces solutions solides est contrôlée par des phénomènes thermodynamiques qui seront traités dans le chapitre IV.

Dans ces conditions, les taux de lixiviation normalisés au cours du temps, $R_{H,t}$, représentant les vitesses de dissolution réelles des solides sont égaux aux taux de lixiviation normalisés initiaux, $R_{H,0}$, et sont déterminés pour des temps de dissolution inférieurs à 50 jours. Les valeurs obtenues pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$, $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ et UO_2 sont reportés dans le Tableau 25 .

Tableau 25 : Valeurs de $R_{H,t}$ en thorium et en uranium ($g.m^{-2}.j^{-1}$) de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ ($S/V = 160\ cm^{-1}$), $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ ($S/V = 140\ cm^{-1}$) et UO_2 ($S/V = 160\ cm^{-1}$) en milieu nitrique ($\theta = 25°C$).

C_{HNO_3} solution électrolyte		$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	UO_2
10^{-1} M	$R_{H,t}$ (Th)	$(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$	$(6,6 \pm 0,7).10^{-2}$	NS
	$R_{H,t}$ (U)	$(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$	$(6,6 \pm 0,7).10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,4).10^{-2}$
10^{-2} M	$R_{H,t}$ (Th)	$(1,0 \pm 0,1).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-3}$	NS
	$R_{H,t}$ (U)	$(1,0 \pm 0,1).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-3}$	$(4,8 \pm 0,5).10^{-3}$
10^{-3} M	$R_{H,t}$ (Th)	NS	NS	NS
	$R_{H,t}$ (U)	$(7,3 \pm 0,7).10^{-5}$	$(5,6 \pm 0,6).10^{-5}$	$(8,5 \pm 0,9).10^{-4}$
10^{-4} M	$R_{H,t}$ (Th)			NS
	$R_{H,t}$ (U)			$(6,9 \pm 0,7).10^{-5}$

NS : non significatif

Les vitesses de dissolution de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$, $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ et de UO_2 sont environ 5 ordres de grandeur supérieures à celle de ThO_2 dans les mêmes conditions expérimentales.

Les concentrations en uranium des lixiviats ont été mesurées à la fois par spectrofluorimétrie laser (SLRT) et par ICP-MS afin de vérifier le degré d'oxydation de l'uranium dans la solution électrolyte. En effet, la technique de spectroscopie de fluorescence induite par laser permet de mesurer la quantité d'ions uranyle, UO_2^{2+}, présents en solution contrairement à l'ICP-MS qui analyse la totalité de l'uranium dissous. Les concentrations obtenues à partir de ces deux techniques sont égales, ce qui indique que l'uranium dissous est quantitativement sous forme d'uranyle.
L'uranium est donc un bon traceur de la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ car l'uranium (VI) ne précipite pas dans nos conditions expérimentales. Cette hypothèse reste

toutefois valable à la condition que l'uranium ne soit pas coprécipité par entraînement lors de la précipitation du thorium tétravalent ou qu'il n'y ait pas de phénomènes diffusifs.

Dans les mêmes conditions expérimentales, plus la solution solide est riche en uranium et plus la vitesse de dissolution est importante. L'incorporation d'uranium tétravalent dans le dioxyde de thorium fragilise donc la structure cristalline du solide vis à vis de la corrosion aqueuse en milieu acide et en présence d'ions nitrate.

Cette augmentation de la vitesse de dissolution avec la teneur en uranium est nette comme le montre la Figure 50 représentant, à titre d'exemple, l'évolution des pertes de masse normalisées de l'uranium (excepté pour $x = 0$, où celle du thorium est présentée) des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 10^{-2}M.

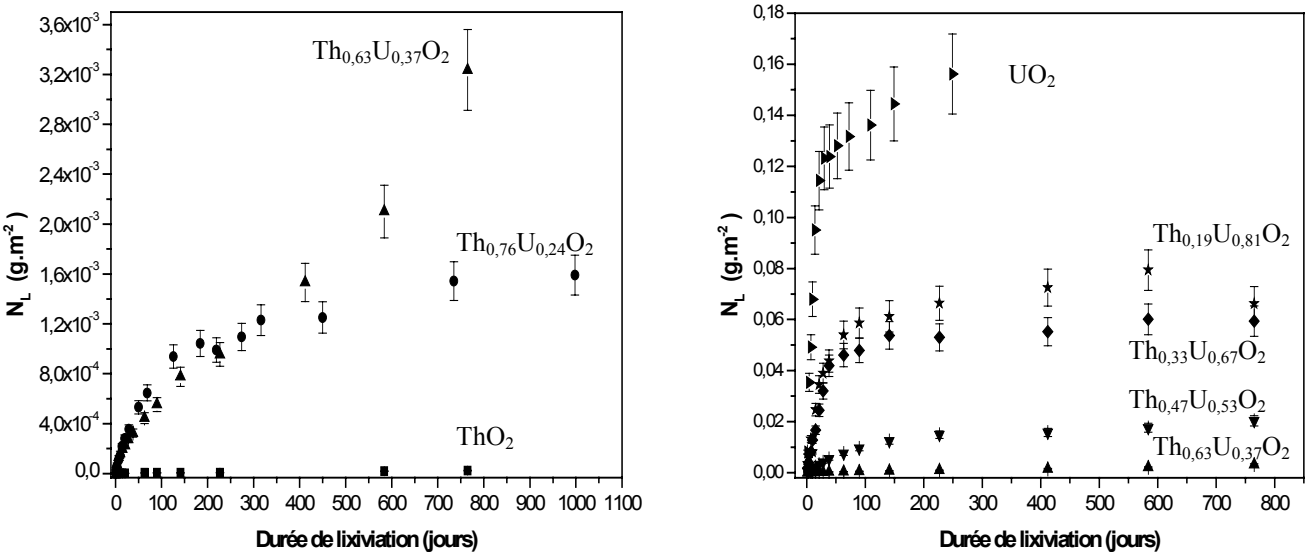


Figure 50 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ de ThO_2 (■), $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ (●),$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ (▲),$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (▼), $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ (♦), $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ (★) et de UO_2 (►) en milieu HNO_3 10^{-2}M ($\theta = 25°C$).

III.2.3. Influence de la concentration en protons sur la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

Pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, le taux de lixiviation normalisé du solide est égal à celui de l'uranium déterminé dans nos conditions expérimentales avant précipitation. Le thorium peut également représenter un élément conservatif pour le matériau considéré uniquement pour une concentration en protons supérieure ou égale à 10^{-2}M.

Dans un premier temps, la dissolution de ces composés sera considérée comme étant uniquement dépendante de la concentration en protons des solutions électrolytes (à 25°C et pression constante), suivant la relation (37).

Une régression linéaire de la fonction log R_H (U) = f ($a_{H_3O^+}$) permet d'obtenir le coefficient directeur de la droite correspondant à l'ordre partiel par rapport aux protons, *n*. Les constantes de vitesses k_T' seront déterminées dans le chapitre III.2.6. suivant les différents cas de figure.

III.2.3.1. Cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ où $x < 0,5$

Les variations de log R_H (U) en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) sont représentées sur la Figure 52 pour les solutions solides $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ et comparées à celle obtenue pour ThO_2.

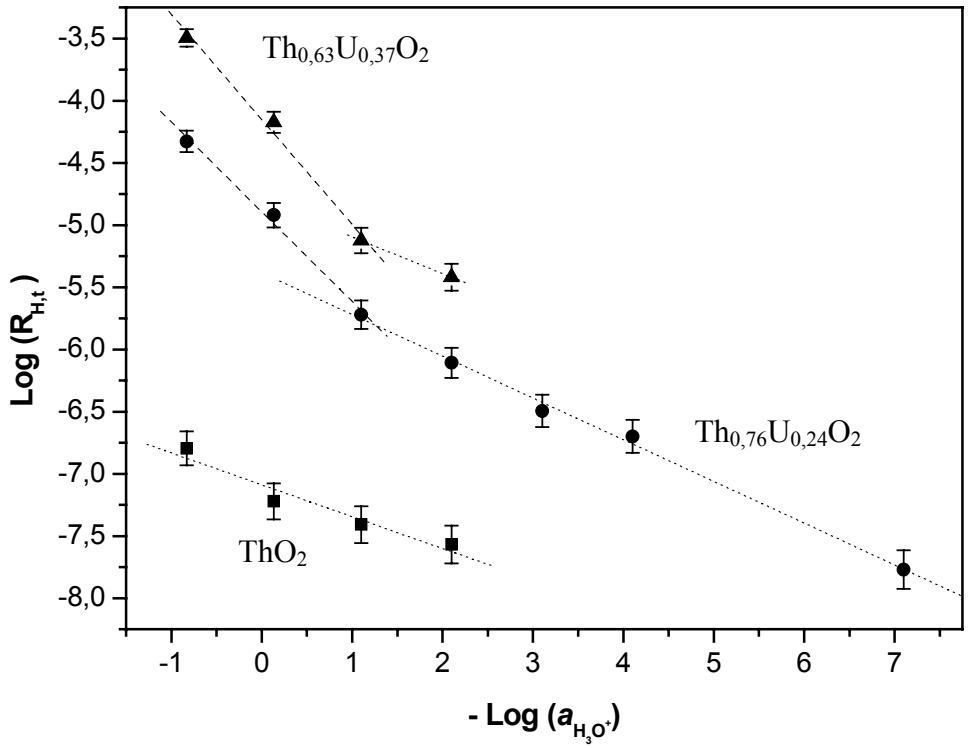


Figure 52 : Variation de log($R_{H,t}$) en fonction de log($a_{H_3O^+}$) de $Th_{1-x}U_xO_2$ (x = 0 (■), 0,24 (●) et 0,37 (▲)) en milieu nitrique.

A force ionique constante I = 0,1M, pour des concentrations en protons inférieures ou égales à 10^{-1}M, l'ordre partiel relatif aux protons de la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ déterminé graphiquement est estimé à n = 0,3 ± 0,1. Cette valeur est proche de la valeur déterminée pour ThO_2 (n = 0,26 ± 0,05) et pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ (n = 0,34 ± 0,02). Néanmoins, elle n'a pu être

calculée qu'à partir de deux points expérimentaux pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ ce qui conduit à être prudent quant à sa fiabilité.
Ces valeurs laissent apparaître une dépendance similaire de la vitesse de dissolution de ces solides vis à vis de l'activité en protons et donc des mécanismes de dissolution similaires pour ces trois solides.

Les tests de lixiviation de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ ont pu être menés jusqu'à un pH égal à 7. La loi cinétique est également vérifiée jusqu'à cette valeur de pH prouvant bien que l'uranium ne précipite pas en aval de son passage en solution et qu'il demeure présent en solution exclusivement au degré d'oxydation (VI).

Contrairement au dioxyde de thorium, pour des forces ioniques supérieures à 10^{-1}M, la loi cinétique (37) n'est plus vérifiée. Dans HNO_3 1M et 5M, les vitesses de dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ sont supérieures aux valeurs attendues d'après la relation (37) tout en demeurant proportionnelles à l'activité en protons en échelle logarithmique. Hormis la concentration en protons, seule la concentration en ions nitrate augmente dans ces solutions, ce qui met en évidence la participation de ces ions sur la dissolution des solutions solides. Ce phénomène peut s'expliquer par une oxydation de l'uranium tétravalent contenu dans les solutions solides en uranium hexavalent par les ions nitrate. Cela peut également expliquer l'augmentation des vitesses de dissolution des solutions solides avec la fraction molaire en uranium, l'uranium (VI) ayant une vitesse de solubilisation plus rapide que celle de l'uranium (IV) pour les oxydes d'uranium.

III.2.3.2. Cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ où $x > 0,5$

Les variations de log $R_H(U)$ de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$, $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ et de UO_2 sont représentés sur la Figure 53 en fonction $\log(a_{H_3O^+})$.

A force ionique constante, la loi cinétique (37) est vérifiée. Les vitesses de dissolution de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ sont proportionnelles à l'activité en protons, en échelle logarithmique, mais, contrairement aux solutions solides moins riches en uranium et à ThO_2, cette dépendance est beaucoup plus importante puisque les valeurs de n atteignent voire dépassent l'unité : 1,30 ± 0,08 pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, 1,13 ± 0,03 pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$, 1,5 ± 0,1 pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ et 0,91 ± 0,09 pour UO_2.
La dépendance des vitesses de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par rapport à l'activité en protons est similaire à celle de ThO_2 quand $x < 0,5$ alors qu'elle est plus importante pour des fractions molaires en uranium supérieures à 0,5, et elle est alors similaire à celle de UO_2.

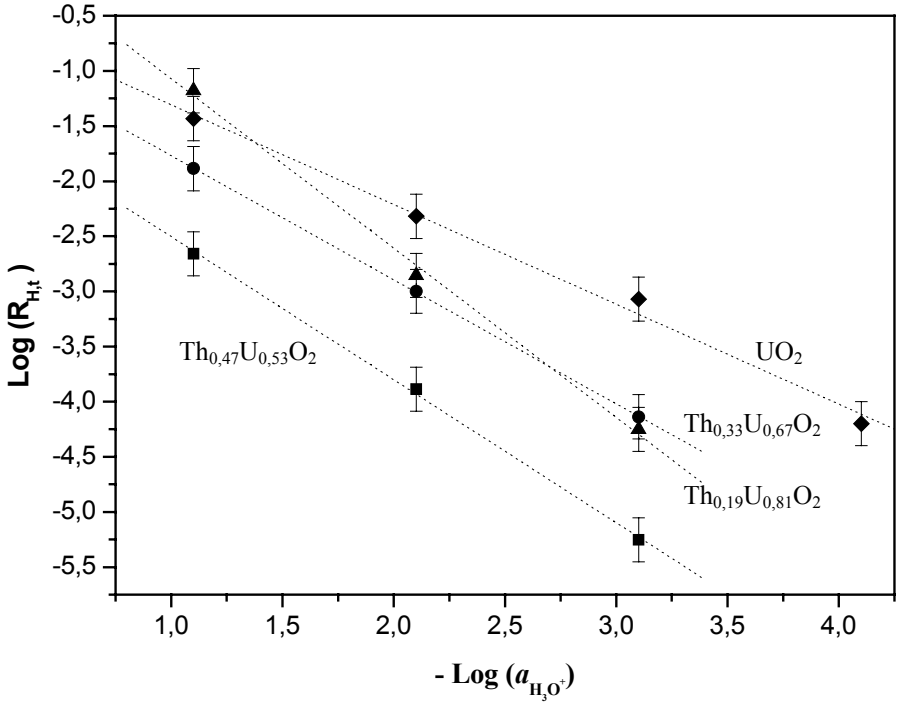


Figure 53 : Variation de log $R_{H,t}$ en fonction de log($a_{H_3O^+}$) de $Th_{1-x}U_xO_2$ (x = 0,53 (■), 0,67 (●), 0,81 (▲) et 1 (♦)) en milieu nitrique.

Les résultats des régressions linéaires obtenues à partir des données expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Valeurs des pentes obtenues à partir du tracé de log R_H (U) = f ($a_{H_3O^+}$) pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu nitrique (θ = 25°C).

solide	milieu	force ionique	pente obtenue pour log R_H (U) = f ($a_{H_3O^+}$)
ThO_2	$10^{-2}M \leq C_{HNO_3} \leq 5M$	variable	**0,26 ± 0,05**
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	$10^{-7}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**0,34 ± 0,02**
	$10^{-1}M \leq C_{HNO_3} \leq 5M$	variable	**0,72 ± 0,08**
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	$10^{-2}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**0,30 ± 0,10**
	$10^{-1}M \leq C_{HNO_3} \leq 5M$	variable	**0,84 ± 0,09**
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	$10^{-3}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**1,30 ± 0,08**
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	$10^{-3}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**1,13 ± 0,03**
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	$10^{-3}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**1,50 ± 0,10**
UO_2	$10^{-4}M \leq C_{HNO_3} \leq 10^{-1}M$	constante	**0,91 ± 0,09**

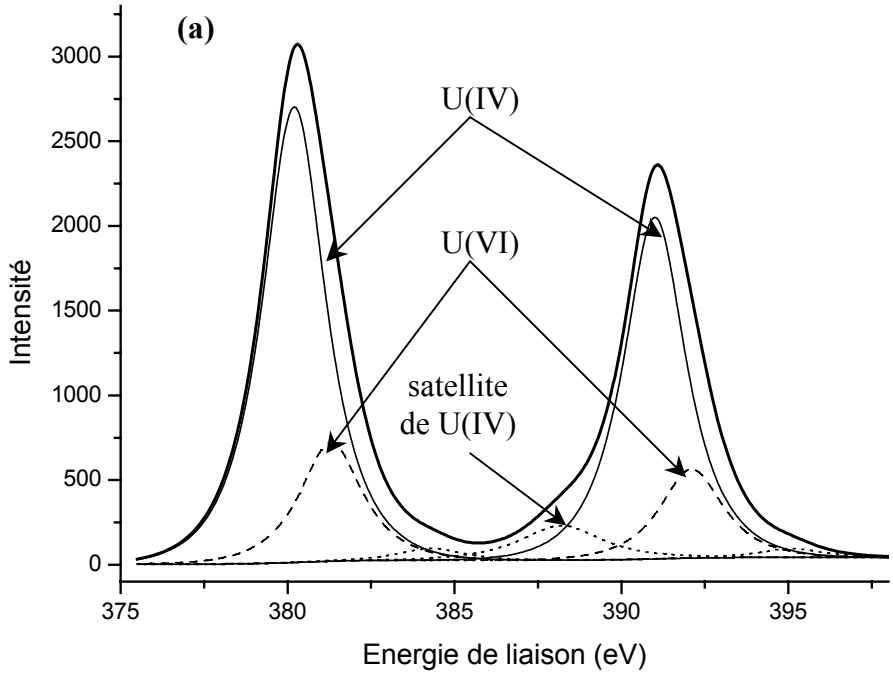
Ces valeurs représentent l'ordre partiel par rapport aux protons lorsque la force ionique des solutions d'électrolyte est constante (I = 0,1M).
Pour des concentrations en acide nitrique variant entre 5M et 10^{-1}M, une relation linéaire existe toujours, bien que la force ionique ne soit plus constante. La pente des droites est alors supérieure à celle observée à force ionique constante.

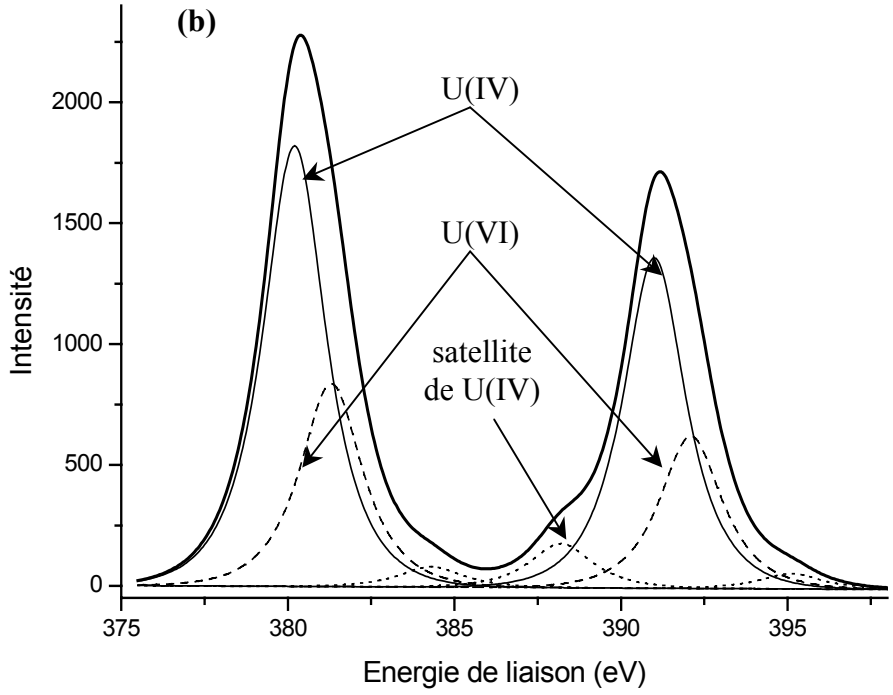
III.2.4. Caractérisation de la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu nitrique par spectroscopie de photo-électrons X

La spectroscopie de photo-électrons X permet d'évaluer la quantité d'uranium (IV) et d'uranium (VI) à la surface du solide, en analysant les pics des orbitales 4f de l'uranium ($4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$), leur énergie de liaison dépendant du degré d'oxydation et de l'environnement chimique de l'atome d'uranium. Par comparaison avec les solides non lixiviés, l'analyse des pics des orbitales 4f de l'uranium peut fournir des informations sur la quantité d'uranium oxydé présente à la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviés.

Les solides lixiviés sont tout d'abord rincés à deux reprises au moyen d'une solution identique à la solution électrolyte employée lors de leur lixiviation puis séchés à température ambiante pendant deux semaines dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère inerte (Argon). En agissant ainsi, les proportions d'uranium aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) sont peu modifiées.

Les pics de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium présent dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées sont déconvolués de la même manière que ceux de l'uranium contenu dans ces mêmes solutions solides « brutes de synthèse » (chapitre I paragraphe II.5.2.).
A titre d'exemple, les pics de photoémission obtenus pour la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ « brutes de synthèse », lixiviée dans HNO_3 10^{-1}M et dans HNO_3 5M durant deux ans ainsi que les résultats des déconvolutions sont respectivement présentés sur les Figures 54a, 54b et 54c.


(a)
U(IV)
U(VI)
satellite
de U(IV)
Intensité
Energie de liaison (eV)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
375
380
385
390
395


(b)
U(IV)
U(VI)
satellite
de U(IV)
Intensité
Energie de liaison (eV)
2000
1500
1000
500
0
375
380
385
390
395

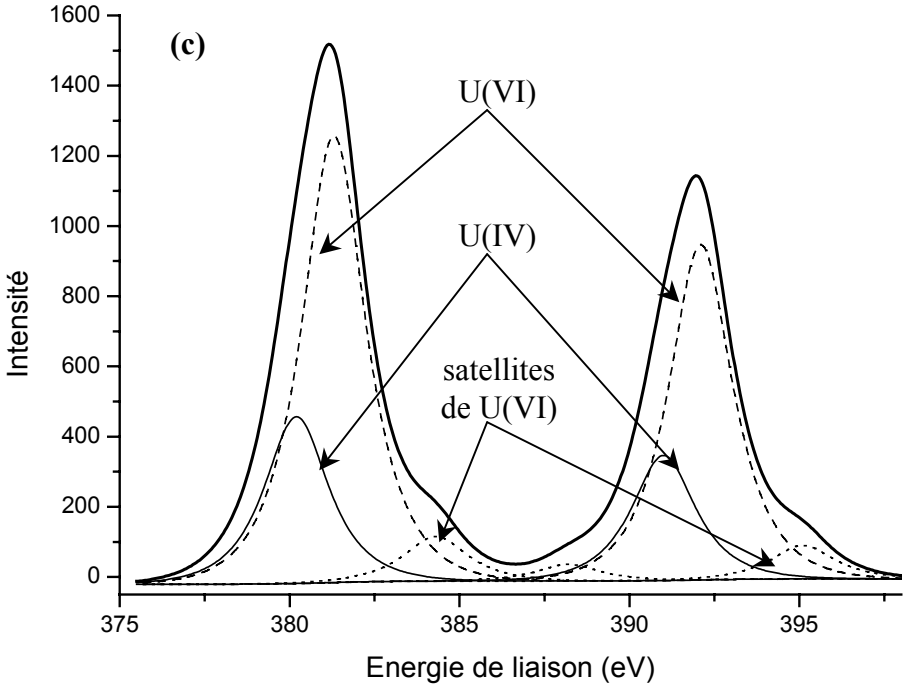


Figure 54 : Déconvolution des spectres de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ non lixivié (a), lixivié dans HNO_3 10^{-1}M (b) et dans HNO_3 5M (c) pendant deux ans (S/V = 180 cm^{-1}).

D'après cette étude, il apparaît nettement que la proportion d'uranium (VI) dans $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ augmente légèrement après lixiviation dans HNO_3 10^{-1}M pendant deux ans. En revanche, elle augmente considérablement lorsque la lixiviation a lieu en milieu HNO_3 5M, l'uranium (VI) devenant alors majoritaire par rapport à l'uranium (IV) à la surface du solide lixivié.

L'uranium (IV) est donc oxydé en uranium (VI) de manière significative à la surface des solides au contact des ions nitrate, ce qui accélère la dissolution de ces solides (l'uranium (VI) se solubilisant plus rapidement que l'uranium (IV)). Ceci confirme ce qui avait déjà été évoqué dans les paragraphes précédents.

Les pics de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium de plusieurs solutions solides lixiviées durant deux ans ont été ainsi déconvolués suivant le même protocole. Les pourcentages d'uranium (VI) présent à la surface de ces solides ont été estimés à partir du rapport des aires des différentes composantes de la raie $4f_{7/2}$. Les résultats, qualitatifs car peu précis, sont reportés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Evolution des rapports U(VI) / U total mesurés par XPS pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ non lixiviées et lixiviées en milieu nitrique.

Solide	Nature de l'altération	U(VI) / U total
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	non lixivié	9%
	HNO_3 10^{-3}M (I = 0,1M)	20%
	HNO_3 10^{-1}M	21%
	HNO_3 5M	50%
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	non lixivié	20%
	HNO_3 10^{-1}M	32%
	HNO_3 5M	73%
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	non lixivié	15%
	HNO_3 10^{-1}M	30%
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	non lixivié	13%
	HNO_3 10^{-3}M (I = 0,1M)	27%
	HNO_3 10^{-1}M	41%
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	non lixivié	14%
	HNO_3 10^{-3}M (I = 0,1M)	32%
	HNO_3 10^{-1}M	80%

Pour chaque solution solide, la proportion d'uranium (VI) présent en surface augmente sensiblement après lixiviation en milieu nitrique. Cependant, si la proportion d'uranium (VI) présent à la surface de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié dans HNO_3 10^{-3}M (I = 0,1M) est quasiment identique à celle obtenue après lixiviation dans HNO_3 10^{-1}M, pour les solutions solides plus riches en uranium, telles que $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$, cette proportion augmente d'autant plus que l'acidité du milieu croît. Cette augmentation met en évidence une action couplée des ions nitrates et des protons sur l'oxydation de l'uranium (IV), notamment pour les solutions solides les plus riches en uranium, mais aussi pour les solides lixiviés dans des milieux de fortes acidité et concentration en ions nitrate comme HNO_3 5M par exemple.

III.2.5. Caractérisation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu nitrique par spectroscopie d'absorption X

L'analyse de la structure fine d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) au seuil L_{III} de l'uranium permet de connaître le degré d'oxydation de l'uranium ainsi que son environnement local dans un solide. Les spectres d'absorption des solutions solides $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixiviées dans HNO_3 10^{-1}M ont été enregistrés aux seuils L_{III} du thorium (16300 eV) et de l'uranium (17166 eV) en mode transmission à température ambiante. Alors que les expériences XPS réalisées sur ces mêmes échantillons ne permettaient d'analyser que la surface des solides, les analyses de spectroscopie d'absorption X permettent de sonder la totalité des grains en profondeur. Les parties XANES du seuil de l'uranium des spectres d'absorption des deux solutions solides lixiviées ainsi que celles de deux références, UO_2 et U_3O_8, sont présentées sur la Figure 55. Les parties XANES du seuil du thorium des deux solutions solides lixiviées sont, quant à elles, identiques à celle de la référence ThO_2.

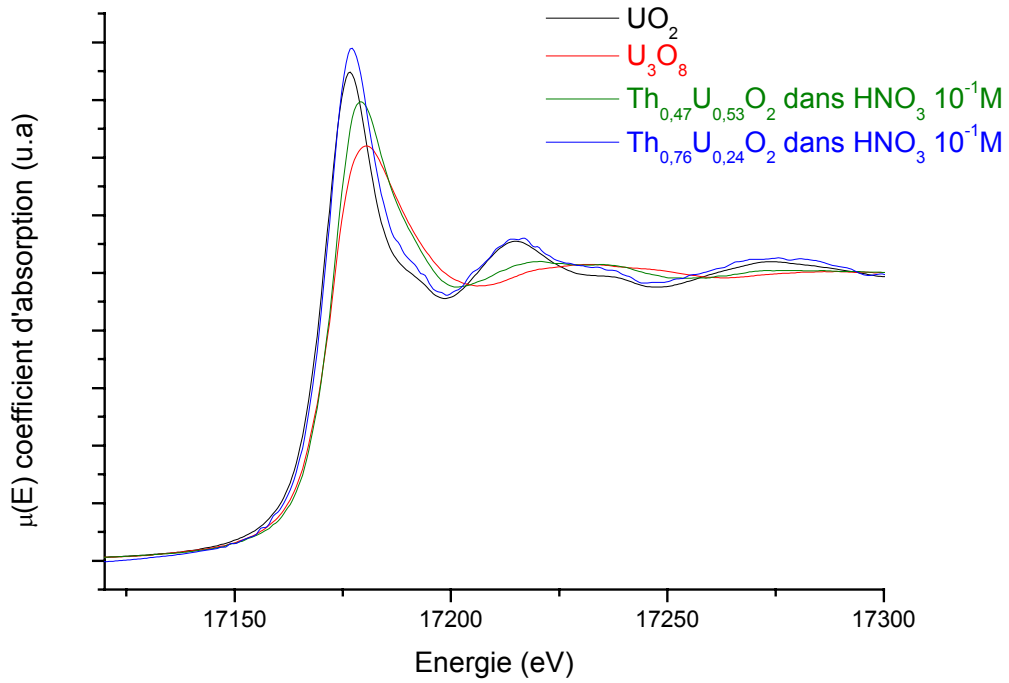


Figure 55 : Pics XANES du seuil de l'uranium de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M, de UO_2 et de U_3O_8.

Le spectre d'absorption (seuil L_{III} de l'uranium) de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié dans HNO_3 10^{-1}M est semblable à celui d'UO_2 ce qui indique que l'oxydation de l'uranium (IV) a lieu seulement à la surface du solide lixivié. En revanche, le spectre d'absorption de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, lixivié dans des conditions identiques, est très proche de celui de la référence U_3O_8 ce qui indique que

l'uranium (IV) a été oxydé partiellement en uranium (VI), certainement par diffusion d'espèces oxydantes dans le solide puisque cette oxydation s'observe dans la totalité du « bulk ». L'analyse des spectres EXAFS montre également une forte modification de la structure locale des première et seconde sphères de coordination de l'uranium de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié contrairement à $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié. Dans ce cas précis, la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) est supérieure à la vitesse de dissolution du solide puisque de l'uranium (VI) est présent dans le « bulk ». La stœchiométrie du solide a donc été modifiée, dans sa globalité, lors de la lixiviation dans HNO_3 10^{-1}M et peut s'écrire $Th_{0,47}U_{0,53}O_{2+y}$.

III.2.6. Loi cinétique de la réaction de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

Comme cela a pu être mis en évidence à partir des tests de lixiviation et d'après les analyses par spectroscopie de photo-électrons X, la réaction de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ sera considérée comme étant uniquement dépendante des concentrations en protons et en ions nitrate de la solution d'électrolyte, sur le domaine étudié de ces concentrations lors de nos expériences, à température et à pression constantes.

Le taux de lixiviation normalisé de ces solides s'exprime alors suivant la théorie de Lasaga, en fonction des activités des protons et des ions nitrate, tel que :

$$R_{H,t} = k'_T (a_{H_3O^+})^n (a_{NO_3^-})^m \qquad \textbf{(38)}$$

où k'_T est la constante de vitesse de la réaction de dissolution à température constante en milieu acide,

$a_{H_3O^+}$ et $a_{NO_3^-}$, les activités respectives des protons et des ions nitrate en solution,

n et m, respectivement les ordres partiels par rapport aux protons et aux ions nitrate.

soit :

$$R_{H,t} = k'_T (a_{H_3O^+})^n (\gamma_{NO_3^-} [NO_3^-])^m \qquad \textbf{(39)}$$

avec $\gamma_{NO_3^-}$, le coefficient d'activité des ions nitrate.

Deux cas distincts sont à envisager : soit la concentration en ions nitrate est constante, ce qui est valable pour des solutions d'électrolyte de concentration en acide nitrique inférieure ou égale à 10^{-1}M, soit la concentration en ions nitrate est variable, ce qui est le cas pour des solutions d'électrolyte de concentration en acide nitrique supérieure ou égale à 10^{-1}M.

III.2.6.1. Cas où $C_{HNO_3} \leq 0,1M$ à force ionique constante

La concentration en ions nitrate est fixée par le mélange HNO_3/KNO_3 et est égale à 10^{-1}M. La relation (38) devient alors :

$$R_{H,t} = k'_{T,I} (a_{H_3O^+})^n \quad \textbf{(40)}$$

où $k'_{T,I}$ représente la constante apparente de la vitesse de dissolution en milieu acide et correspondant à une concentration en ions nitrate égale à 0,1M.

soit :

$$\log R_{H,t} = \log k'_{T,I} + n \log a_{H_3O^+} \quad \textbf{(41)}$$

L'ordre partiel relatif aux protons est donc la pente de la droite $\log R_{H,t} = f(\log a_{H_3O^+})$, représentée pour chaque solution solide sur les Figures 52 et 53, tandis que l'ordonnée à l'origine s'identifie à $\log k'_{T,I}$. Les résultats obtenus pour les valeurs de pH comprises entre 1 et 7 pour la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et entre 1 et 2 pour la solution solide $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ conduisent à une valeur de l'ordre partiel par rapport aux protons, *n*, similaire pour ces composés et ThO_2. Cet ordre partiel est voisin de 0,3 pour les solutions solides $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, comme pour ThO_2, alors qu'il est plus important pour les solutions solides plus riches en uranium. Les constantes apparentes des vitesses de dissolution à température et force ionique constantes, ainsi que les ordres partiels relatifs aux protons de ces solutions solides sont reportés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Valeurs des constantes apparentes des vitesses de dissolution et des ordres partiels par rapport aux protons de $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 ($C \leq 10^{-1}$ M, $\theta = 25°C$).

solide	$R_{H,t} = k'_{T,I} (a_{H_3O^+})^n$	
	$k'_{T,I}$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	*n*
ThO_2	$(8,2 \pm 1,2).10^{-8}$	$0,26 \pm 0,05$
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	$(4,1 \pm 0,5).10^{-6}$	$0,34 \pm 0,02$
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	$(1,6 \pm 0,5).10^{-5}$	$0,30 \pm 0,10$
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	$(6 \pm 1).10^{-2}$	$1,30 \pm 0,08$
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	$(2,3 \pm 0,1).10^{-1}$	$1,13 \pm 0,03$
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	$2,9 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,1$
UO_2	$(4,0 \pm 1,6).10^{-1}$	$0,91 \pm 0,09$

Les constantes apparentes de la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ augmentent avec la fraction molaire en uranium. Cependant, si pour les solides ayant une fraction molaire minoritaire en uranium, les valeurs de ces constantes sont un à deux ordres de grandeurs plus grands comparativement à celle de ThO_2, dans le cas des solides ayant une fraction molaire majoritaire en uranium, on observe une forte augmentation de cette constante. Celle-ci est en effet quatre à cinq ordres de grandeur plus élevés que celle de ThO_2 et devient comparable à la valeur déterminée pour UO_2. Par ailleurs, l'ordre partiel par rapport aux protons *n* est similaire pour tous les solides ayant une fraction molaire minoritaire en uranium ainsi que pour ThO_2 (*n* proche de 0,3). Par contre, il devient supérieur ou proche de 1 pour toutes les autres compositions ayant une fraction molaire majoritaire en uranium, comme dans le cas d'UO_2.

Toutefois, cette augmentation n'est pas observée entre les solides $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ et UO_2. Il est possible que l'augmentation sensible de la valeur de l'ordre partiel par rapport aux protons soit due à une précipitation sélective du thorium à la surface des solides aux plus fortes valeurs de pH et pour les solides les plus solubles, ce qui aurait pour effet de ralentir la dissolution des matériaux. Ce phénomène n'est, bien entendu, pas observé sur le dioxyde d'uranium puisqu'il ne contient pas de thorium et c'est donc ce qui pourrait expliquer pourquoi la constante apparente de la vitesse de dissolution et l'ordre partiel par rapport aux protons d'UO_2 soient plus faibles que ceux de la solution solide $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$.

Cette hypothèse sera approfondie dans la partie IV du manuscrit.

III.2.6.2. Cas où $C_{HNO_3} \geq 0{,}1M$ à force ionique variable

La concentration en ions nitrate, NO_3^-, est fixée par la concentration en acide nitrique de la solution électrolyte. La concentration en ions nitrate est maintenant égale à la concentration en protons ($[NO_3^-] = [H_3O^+]$) et la relation (38) s'écrit :

$$R_{H,t} = k'_T (a_{H_3O^+})^{n+m} \left(\frac{\gamma_{NO_3^-}}{\gamma_{H_3O^+}}\right)^m \quad \textbf{(42)}$$

soit :

$$\log R_{H,t} = \log k'_T + m \log\left(\frac{\gamma_{NO_3^-}}{\gamma_{H_3O^+}}\right) + (n+m) \log a_{H_3O^+} \quad \textbf{(43)}$$

Afin de pouvoir déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions nitrate, *m*, il est possible de simplifier la relation (43). Le logarithme du rapport du coefficient d'activité des ions nitrate sur celui des protons est négligeable devant le logarithme de la constante de vitesse, k'_T, et ses variations sont minimes devant celle du logarithme de l'activité en protons.

La relation (43) peut donc être simplifiée telle que :

$$\log R_{H,t} \cong \log k'_T + (n + m) \log a_{H_3O^+} \quad \textbf{(44)}$$

La pente de la droite $\log R_{H,t} = f(\log a_{H_3O^+})$ est donc, dans ces conditions, la somme des ordres partiels par rapport aux protons et aux ions nitrate. L'ordre partiel par rapport aux protons ayant été déterminé pour des concentrations en ions nitrate inférieures ou égale à 10^{-1}M, l'ordre partiel par rapport aux ions nitrate peut donc être déduit. Les ordres partiels, *n* et *m*, respectivement par rapport aux protons et aux ions nitrate, ainsi que les constantes de vitesse de réaction de dissolution à température constante sont reportés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Valeurs des constantes apparentes des vitesses de dissolution et des ordres partiels par rapport aux protons et aux ions nitrate de $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 ($C \geq 10^{-1}$ M, $\theta = 25°C$).

solide	$R_{H,t} = k'_T (a_{H_3O^+})^n (a_{NO_3^-})^m$		
	k'_T ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	*n*	*m*
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-5}$	$0,34 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,06$
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	$(7,1 \pm 1,1).10^{-5}$	$0,3 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,10$

III.2.7. Influence de la température sur les vitesses de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

L'influence de la température sur la réaction de dissolution de ThO_2, $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ et UO_2 a été étudiée respectivement dans HNO_3 10^{-1}M et HNO_3 10^{-2}M (I = 0,1M) en procédant à des tests de lixiviation à 25°C, 60°C et 90°C.

L'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(Th)$ pour ThO_2 est présentée sur la Figure 56 pour les trois températures. Les valeurs des taux de lixiviation normalisés $R_H(Th)$ pour ThO_2 et $R_H(U)$ pour les solutions solides sont reportées dans le Tableau 30.

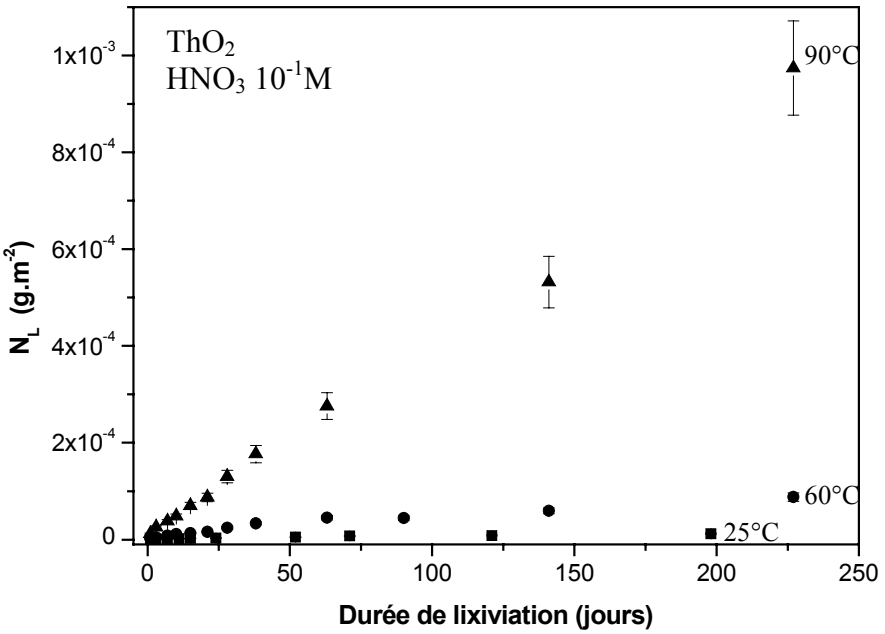


Figure 56 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) pour ThO_2 dans HNO_3 10^{-1}M à 25°C (■), 60 °C (●) et 90°C (▲) (S/V = 160 cm^{-1}).

Tableau 30 : Taux de lixiviation normalisés R_H(Th) pour ThO_2 et R_H(U) pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ et UO_2 en fonction de la température du lixiviat (milieu nitrique, 160 cm^{-1} < S/V < 220 cm^{-1}).

Solide	Milieu	Durée	R_H ($g.m^{-2}.j^{-1}$)		
			25°C	60°C	90°C
ThO_2	HNO_3 10^{-1}M	230 jours	$(1,1 \pm 0,1).10^{-7}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-7}$	$(3,7 \pm 0,4).10^{-6}$
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	HNO_3 10^{-2}M (I=0,1M)	90 jours	$(6,3 \pm 0,6).10^{-6}$	$(4,7 \pm 0,5).10^{-5}$	$(9,2 \pm 0,9).10^{-5}$
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	HNO_3 10^{-2}M (I=0,1M)	90 jours	$(1,3 \pm 0,1).10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,1).10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,4).10^{-4}$
UO_2	HNO_3 10^{-2}M (I=0,1M)	90 jours	$(4,8 \pm 0,5).10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$	$(3,3 \pm 0,3).10^{-2}$

Une augmentation de la température du lixiviat conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution du solide comme l'indique la loi d'Arrhenius permettant de relier le taux de lixiviation normalisé à la température de la solution d'électrolyte (équation 29).

La variation de ln R_H en fonction de l'inverse de la température est linéaire pour chaque échantillon considéré (Figure 57) ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution par régression linéaire. Ces énergies sont reportées dans le

Tableau 31 et comparées à celles reportées dans la littérature pour d'autres minéraux et matériaux de type céramique.

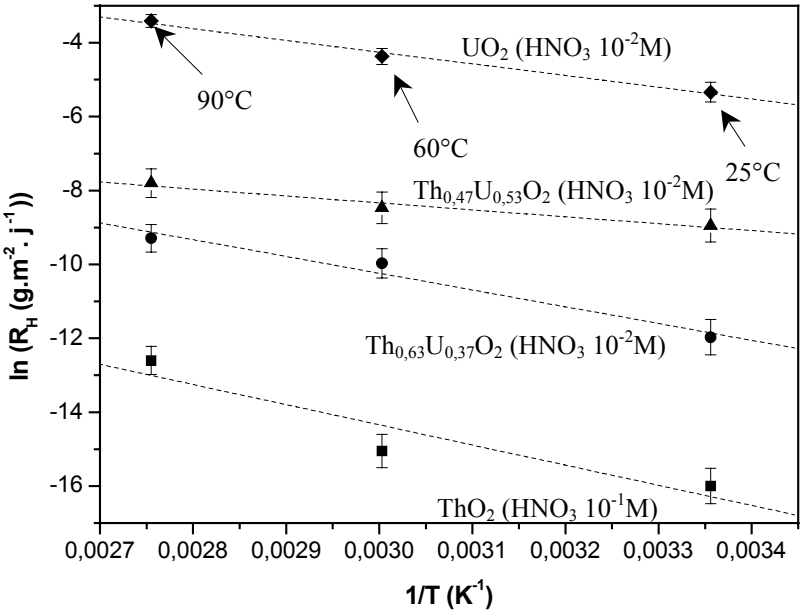


Figure 57 : Variation de ln(R_H) en fonction de 1/T pour ThO_2, $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ et UO_2 (milieu nitrique, 160 cm^{-1} < S/V < 220 cm^{-1}).

Tableau 31 : Energies d'activation apparentes des réactions de dissolution déterminées pour plusieurs minéraux et matériaux de type céramique.

Solide	Référence	Milieux	E_{app} ($kJ.mol^{-1}$)
ThO_2	cette étude	HNO_3 10^{-1}M	45 ± 8
$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$	cette étude	HNO_3 10^{-2}M	38 ± 7
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	cette étude	HNO_3 10^{-2}M	16 ± 3
UO_2	cette étude	HNO_3 10^{-2}M	26 ± 3
UO_2	[Pab-99]	pH = 8 (HCO_3^- = 10^{-4}M)	35,3
Albite	[Ros-91]	pH = 1,4	71,6
PDT	[Tho-00]	HNO_3 5M	42 ± 3
PDTPu	[Tho-00]	Eau déionisée	41 ± 1
PDTU	[Tho-00]	HNO_3 10^{-2}M-10^{-4}M	37
Britholite	[Dac-03]	HNO_3 10^{-2}M	30
Zircon ($ZrSiO_4$)	[Hel-99]	pH = 12	23,2
Synroc	[Rin-88]	Eau déionisée	15-30
Monazite ($GdPO_4$)	[Ter-03]	HCl 10^{-1}M-10^{-4}M	39-45

L'énergie d'activation apparente est comprise entre 16 et 45 kJ.mol^{-1} pour l'ensemble des solides étudiés au cours de notre étude, ce qui traduit une faible dépendance de la vitesse de dissolution de ces solides par rapport à la température. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles reportées pour d'autres matériaux particulièrement insolubles et susceptibles de constituer des matrices de conditionnement de déchets nucléaires.

Les réactions contrôlées par diffusion sont généralement caractérisés par une énergie d'activation apparente inférieure à 20 kJ.mol^{-1} **[Sto-82]** tandis que les réactions de surface, qui représentent l'essentiel des réactions de dissolution des minéraux, nécessitent une énergie beaucoup plus importante (de 160 à 400 kJ.mol^{-1}) pour rompre une liaison covalente. L'énergie complémentaire nécessaire pour assurer la rupture de la liaison chimique est apportée par une espèce venant s'adsorber à la surface du solide (la chaleur de réaction liée à l'adsorption chimique est, en général, supérieure à 80 kJ.mol^{-1}). Le mécanisme de dissolution comprendrait alors 2 étapes : adsorption d'espèces à la surface du solide (complexation de surface) puis détachement du complexe activé de la surface.

Il apparaît donc que la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ est principalement contrôlée par des réactions de surface, ce qui reste compatible avec la valeur de l'énergie d'activation apparente de 16 à 45 kJ.mol^{-1} (la valeur de l'énergie d'activation déterminée pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ reste toutefois compatible avec une dissolution de ce solide contrôlée par des phénomènes de diffusion). Il semble cependant que l'incorporation d'uranium dans ThO_2 abaisse la valeur de l'énergie d'activation apparente de dissolution du solide en milieu nitrique. Toutefois, en raison de vitesses de dissolution plus élevées, les tests de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ n'ont pas été effectués au même pH que dans le cas de ThO_2 ce qui peut entraîner une légère différence de l'énergie apparente d'activation de dissolution. Néanmoins, des expériences réalisées sur le PDT **[Tho-00]** montrent que l'acidité du lixiviat a très peu d'influence sur cette énergie d'activation apparente de dissolution.
La seule différence entre le processus de dissolution de ThO_2 et celui des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3 provient du fait que l'uranium tétravalent s'oxyde entraînant une augmentation de la vitesse de dissolution d'autant plus importante que la fraction molaire en uranium est élevée. Il est fort probable que la température ait également une influence sur les réactions d'oxydation de l'uranium tétravalent dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ au point de modifier l'énergie d'activation apparente de dissolution.

III.2.8. Discussion et mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique

La mesure des concentrations en thorium et en uranium relâchés par les solides ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ dans le lixiviat en milieu nitrique a permis de montrer que les taux de lixiviation normalisés de ces solides augmentaient proportionnellement d'une part, à l'activité en protons de la solution lixiviante à force ionique constante, et d'autre part, à l'activité en ions nitrate pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ alors qu'aucune influence notable de l'activité en ions nitrate n'était observable sur ThO_2.

Tous les paramètres décrivant le comportement cinétique des oxydes mixtes d'actinides $Th_{1-x}U_xO_2$, en milieu nitrique, pour des pH < 4 et à force ionique I ≥ 0,1M (ordre partiel par rapport aux protons et aux nitrates, constantes apparentes des vitesses de dissolution, énergie d'activation apparente) ont été déterminés pour plusieurs compositions de solutions solides, x variant de 0,24 à 0,81, ainsi que pour ThO_2 et UO_2. Pour ThO_2 et $Th_{1-x}U_xO_2$ avec $x < 0,5$, l'ordre partiel par rapport aux protons est sensiblement du même ordre de grandeur ($n = 0,3 \pm 0,1$), tandis que la constante apparente des vitesses de dissolution augmente avec le taux de substitution du thorium par l'uranium dans la structure cristalline. En revanche, l'ordre partiel par rapport aux protons augmente considérablement et devient proche de 1 ou supérieur ($0,91 < n < 1,5$) dans le cas des solutions solides où $x > 0,5$ ainsi que UO_2, et la constante apparente des vitesses de dissolution devient similaire à la valeur déterminée pour UO_2.

La dissolution des oxydes métalliques a été largement étudiée par Stumm *et al* qui ont proposé un modèle généralisé sur les mécanismes de dissolution contrôlés par les réactions de surface **[Stu-92]**. Pour les oxydes, la réaction de dissolution est considérée comme étant le résultat d'une série d'étapes séquentielles :

1) transport des ions en solutions (H^+, OH^-, NO_3^-) vers la surface du solide hydratée (>Me-OH),
2) adsorption des ions sur la surface hydratée du solide (>Me-OH_2^+ pour le cas des protons) formant un complexe activé,
3) détachement du complexe activé de la surface.

En général, le transport des ions (protons, ligand) vers la surface est plus rapide que la réaction de détachement du complexe activé de la surface du solide. Dans ce cas, la réaction de dissolution est contrôlée par les réactions de surface et la vitesse de dissolution est proportionnelle à l'activité des espèces adsorbées, soit H^+ ou NO_3^-, dans notre cas.

Pour la dissolution de ThO_2, le mécanisme de dissolution a lieu en deux étapes :

- Protonation (réaction rapide) de la surface : $>Th\text{-}OH + H^+ \rightarrow >Th\text{-}OH_2^+$
- Puis détachement du complexe : $>Th\text{-}OH_2^+ + (n\text{-}1)\ H_2O \rightarrow Th(OH)_n^{(4-n)+} + n\ H^+$

Les ions nitrate n'ont aucune influence sur le mécanisme de dissolution du dioxyde de thorium car le logarithme du taux de lixiviation normalisé augmente linéairement avec la concentration en protons, aussi bien à force ionique constante (I = 0,1M) qu'aux fortes acidités ($C_{HNO_3} > 0,1M$).

Dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, l'analyse des spectres XPS des échantillons avant et après lixiviation a permis de conclure que les ions nitrate présentent une action oxydante sur l'uranium (IV) en contact avec la solution lixiviante d'autant plus forte que la concentration en ion nitrate est élevée. Dans ces conditions, la présence d'espèces telles que NO_3^- ou HNO_2, présentes en milieu nitrique concentré, peut jouer un rôle important sur la vitesse de la réaction d'oxydation U(IV) → U(VI) qui accélère le processus de dissolution du solide, U(VI) étant plus soluble que U(IV).

Pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, on peut proposer le mécanisme de dissolution suivant 3 étapes séquentielles:

1) Oxydation du site U(IV) à la surface par l'oxygène dissous (45), les ions nitrates (46) ou l'acide nitreux (47) suivant les réactions suivantes (non exhaustives) :

$$>UO_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightarrow >UO_3 \quad \textbf{(45)}$$

$$3>UO_2 + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow 3>UO_3 + 2\ NO\uparrow + H_2O \quad \textbf{(46)}$$

$$>UO_2 + 2\ HNO_2 \rightarrow >UO_3 + 2\ NO\uparrow + H_2O \quad \textbf{(47)}$$

2) Protonation (réaction rapide) des différents sites de surface Th(IV), U(IV) et U(VI),

3) Détachement des complexes activés formés.

A partir des valeurs des potentiels électrochimiques standards des espèces impliquées dans les réactions d'oxydation (45), (46) et (47), la réaction d'oxydation de l'uranium, dans les conditions standards, par l'oxygène ($E^0_{O_2/H_2O}$) = 1,229 V) est plus favorable que par les ions nitrate ($E^0_{NO_3^-/NO)}$ = 0,957 V) ou l'acide nitreux ($E^0_{HNO_2/NO}$ = 0,984 V), le potentiel électrochimique standard du couple UO_2^{2+}/U^{4+} étant $E^0_{UO_2^{2+}/\ U^{4+}}$ = 0,269 V. Cependant en

milieu nitrique concentré (1M et 5M), les espèces NO_3^- et HNO_2 sont plus importantes dans le lixiviat, et ont une grande mobilité, ce qui peut accélérer la réaction d'oxydation des sites U(IV) à la surface du solide. C'est ce qui est observé expérimentalement.

Par ailleurs, à partir de l'analyse des spectres XPS réalisés sur des échantillons $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviés, nous avons mis en évidence une oxydation de l'uranium (IV) d'autant plus importante que le taux de substitution en uranium est grand ($x > 0,5$) dans les mêmes conditions expérimentales de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M). De plus, l'analyse des spectres d'absorption X réalisés sur les échantillons lixiviés concentrés en uranium a clairement mis en évidence la présence d'uranium (VI) en profondeur des grains de solide. De même, aussi bien dans le cas des échantillons lixiviés en milieu nitrique concentré ($C_{HNO_3} >$ 0,1M) que dans le cas des solutions solides concentrées en uranium ($x > 0,5$) lixiviées, on observe un changement de comportement vis à vis de la loi cinétique, l'ordre partiel par rapport aux protons devenant proche de 1.
La vitesse d'oxydation de l'uranium tétravalent semble dans ces cas particuliers, être supérieure à la vitesse de dissolution du solide. Au contraire, lorsque ces solutions solides sont lixiviées dans des solutions aux pH plus élevés ou dans le cas de solutions solides ayant une fraction molaire minoritaire en uranium ($x < 0,5$), une proportion d'uranium (VI) beaucoup plus faible est observée à la surface des solides, indiquant que la vitesse d'oxydation de l'uranium tétravalent est plus lente que la vitesse de passage en solution de l'uranium (VI). L'étape limitante de la dissolution des solides est alors l'étape d'oxydation de l'uranium tétravalent.

La fraction molaire en uranium des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ semble avoir une importance primordiale sur la vitesse d'oxydation de l'uranium tétravalent. Dans les même conditions expérimentales de lixiviation, l'uranium (IV) s'oxyde d'autant plus rapidement que la solution solide est riche en uranium.
Nous proposons un schéma du mécanisme hypothétique de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ dans des milieux oxydants tels que les milieux nitrique (Figure 58). Ce schéma correspond à un mécanisme simplifié qui ne tient pas compte des phénomènes de précipitation ou de diffusion.
D'après ce schéma, il est clair que les processus de dissolution des solutions solides sont gouvernés par l'importance relative des processus décrits par la vitesse initiale de dissolution du solide $R_{H,0}$, par la vitesse de dissolution du solide pour des durées de lixiviation plus importantes $R_{H,t}$ et par la vitesse d'oxydation de l'uranium tétravalent $R_{ox}(U^{IV})$, après dissolution de la phase oxydée initiale de surface. La cinétique de dissolution des solides sera donc gouvernée par la réaction la plus rapide.

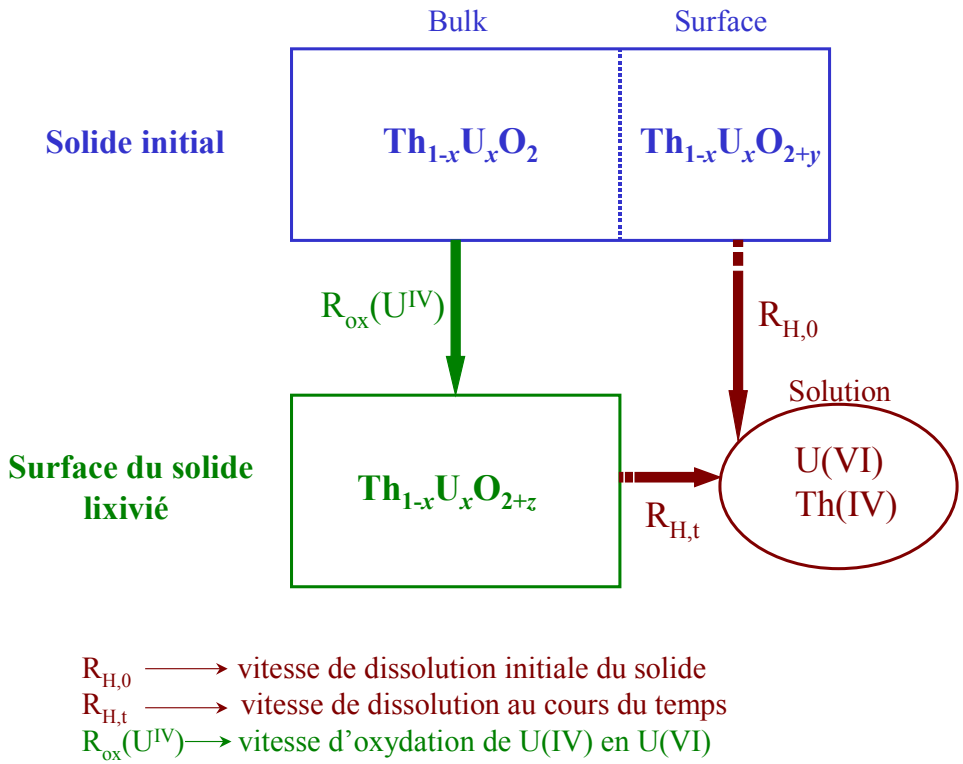


Figure 59 : Schéma des mécanismes de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique.

Les résultats expérimentaux montrent que dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ de composition $x < 0,5$, la vitesse de dissolution $R_{H,0}$ est toujours supérieure aux vitesses $R_{H,t}$ et $R_{ox}(U^{IV})$, la vitesse $R_{H,t}$ étant probablement égale à la vitesse $R_{ox}(U^{IV})$.

Par contre en milieu nitrique concentré ($C_{HNO_3} > 0,1M$), et dans le cas des solutions solides de composition $x > 0,5$, le changement de comportement vis à vis de la cinétique de dissolution résulte du fait que la vitesse $R_{H,t}$ devient plus faible que la vitesse d'oxydation $R_{ox}(U^{IV})$, et ce d'autant plus que la concentration en protons est élevée. C'est la raison pour laquelle l'ordre partiel par rapport aux protons augmente et devient supérieur ou proche de 1. Le comportement vis à vis de la dissolution des solutions solides riches en uranium est similaire au comportement d'UO_2. C'est alors, uniquement pour ces solides, que l'on observe un ralentissement de la vitesse de dissolution au bout d'une centaine de jours, indiquant alors un phénomène de saturation et probablement la formation d'une phase secondaire à la surface du solide.

A partir de l'analyse de l'ensemble des résultats concernant les expériences de cinétique de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en fonction de la concentration en protons et de la concentration en uranium dans le solide, il apparaît que lorsque la fraction molaire en thorium est supérieure à celle de l'uranium, le thorium ralentit l'oxydation de l'uranium car les ordres

partiels par rapport aux protons sont identiques à celui de ThO_2. Cependant la structure cristalline est affaiblie par la présence d'uranium et la dissolution de ces solides se rapproche de celle de ThO_2, avec une constante de vitesse de dissolution d'autant plus grande que la teneur en uranium du solide augmente. En revanche, lorsque l'uranium est majoritaire dans les solutions solides, la dissolution des composés en milieu nitrique est probablement gouvernée par la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) et par la vitesse de dissolution d'un solide $Th_{1-x}U_xO_{2+y}$: la vitesse de dissolution $R_{H,t}$, hors phénomènes de saturation du lixiviat, est alors similaire à celle de UO_2, la présence du thorium renforçant la structure cristalline puisque la constante de vitesse de dissolution est d'autant plus faible que la teneur en thorium du solide augmente.

L'étape de dissolution reste alors similaire à celle décrite pour ThO_2 avec une étape de protonation des trois sites de surface Th(IV), U(IV) et U(VI) puis une étape de détachement des complexes activés. Cependant, bien que l'uranium (VI) soit beaucoup plus soluble que l'uranium tétravalent ou le thorium, une dissolution congruente des deux actinides U et Th est toujours observée quelques soient les conditions expérimentales.

Les réactions de détachement des cations métalliques du solide peuvent être décrites d'après les réactions suivantes :

$$>Th-OH_2^+ + (n-1)\,H_2O \rightarrow Th(OH)_n^{(4-n)+} + n\,H^+ \quad \textbf{(48)}$$

$$>U(IV)-OH_2^+ + (n-1)\,H_2O \rightarrow U(OH)_n^{(4-n)+} + n\,H^+ \quad \textbf{(49)}$$

$$>U(VI)-OH_2^+ + (n-1)\,H_2O \rightarrow UO_2(OH)_{n-2}^{(4-n)+} + (n+2)\,H^+ \quad \textbf{(50)}$$

III.3 Influence de l'électrolyte sur la dissolution de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$

En site géologique profond, on s'attend à ce que les conditions de stockage direct d'un combustible irradié soient anoxiques et fortement réductrices. Dans le site de Bure (Meuse) actuellement étudié pour le stockage de déchets radioactifs, la composition de l'eau est particulièrement riche en ions chlorure et sulfate : il nous a paru donc intéressant d'étudier l'effet de ces ions sur la dissolution de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$, en conditions anoxiques.

III.3.1 Lixiviation de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

III.3.1.1. Influence du pH sur la dissolution de ThO_2 en milieu chlorhydrique

Les évolutions des pertes de masse normalisées, $N_L(Th)$, lors de la lixiviation de ThO_2 dans HCl (de concentrations supérieures ou égales à 10^{-2}M) sont représentées sur la Figure 60. Comme pour les tests de dissolution réalisés en milieu nitrique, la concentration en thorium dissous devient très faible (inférieure à 10^{-10}M), et est donc proche de la limite de détection de l'ICP-MS. Par conséquent, les tests de lixiviation ont été menés en milieu fortement acide pour des concentrations en protons de 1M, 10^{-1}M et 10^{-2}M.
Par ailleurs, comme cela avait pu être observé en milieu nitrique, la vitesse de dissolution de ThO_2 augmente lorsque la concentration en protons augmente dans la solution.

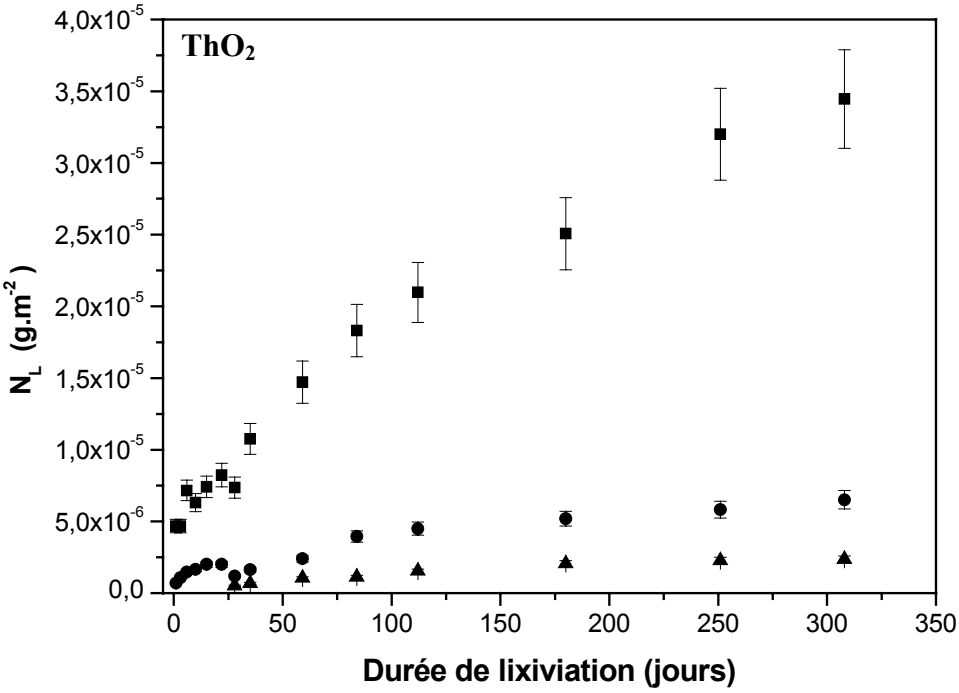


Figure 60 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ pour ThO_2 en milieu chlorhydrique 1M (■), 10^{-1}M (●) et 10^{-2}M (▲) (S/V = 160 cm^{-1}).

Afin d'exprimer les vitesses de dissolution de ThO_2 en fonction de l'activité en protons, il est nécessaire de calculer les coefficients d'activité des protons. Dans nos conditions expérimentales, la théorie des interactions spécifiques permet d'effectuer ce calcul puisque les concentrations des solutions HCl utilisées n'excèdent pas 1M.
Les coefficients d'activité des protons ainsi que l'activité des protons en fonction de la force ionique sont reportés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Coefficients d'activité et activités des protons suivant les différentes solutions électrolytes employées.

	Force ionique (molale)			
	1,0222 mol.kg^{-1}	*0,1005 mol.kg^{-1}*		
solution électrolyte	HCl 1M	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M *	HCl 10^{-4}M *
$\gamma_{H_3O^+}$	0,828	0,792		
$a_{H_3O^+}$	0,846 M	$7,96.10^{-2}$ M	$7,96.10^{-3}$ M	$7,96.10^{-5}$ M
- log ($a_{H_3O^+}$)	- 0,072	1,10	2,10	4,10

* Force ionique maintenue à 10^{-1}M par ajout de KCl 10^{-1}M

Les valeurs des taux de lixiviation normalisé initiaux, $R_{H,0}$, ont été déterminées pour des durées de lixiviation comprises entre 3 et 20 jours, tandis que les valeurs de $R_{H,t}$ l'ont été pour des périodes supérieures à 100 jours. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Taux de lixiviation normalisés, R_H (Th), pour ThO_2 en milieu chlorhydrique (S/V = 160 cm^{-1}).

Milieu	HCl 1M	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M
- log ($a_{H_3O^+}$)	- 0,072	1,10	2,10
$R_{H,0}$ (g.m^{-2}.j^{-1})	$(1,5 \pm 0,2).10^{-7}$	$(3,6 \pm 0,4).10^{-8}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-8}$
$R_{H,t}$ (g.m^{-2}.j^{-1})	$(7,4 \pm 0,7).10^{-8}$	$(1,8 \pm 0,2).10^{-8}$	$(5,6 \pm 0,6).10^{-9}$

Dans HCl 1M, les vitesses de dissolution sont voisines de celles déterminées en milieu nitrique. En revanche, dans HCl 10^{-1}M et 10^{-2}M, les vitesses de dissolution sont plus faibles que celles déterminées en milieu nitrique. Cette différence de vitesses entre les milieux nitrique et chlorhydrique, hormis les erreurs expérimentales et la reproductibilité incertaine de ces tests, peut être le fait d'influences différentes des ions nitrate et chlorure, soit sur la dissolution du solide en elle-même (ces ions intervenant plus ou moins lors de la formation du complexe activé) ou bien soit sur la complexation du thorium dissous, empêchant ainsi

partiellement sa précipitation pour les milieux les moins acides. Pour cette raison, l'ordre partiel par rapport aux protons ne sera pas déterminé pour ThO_2 en milieu HCl.

La constante de la première complexation de Th^{4+} par NO_3^- est légérement supérieure à celle de Th^{4+} par Cl^- d'après les valeurs de la littérature [Sil-64] pour les réactions suivantes (θ = 25°C, $HClO_4$ 0,5M) :

$$Th^{4+} + NO_3^- \Leftrightarrow Th(NO_3)^{3+} \qquad \log K_1 = 0,67 \qquad \textbf{(51)}$$

$$Th^{4+} + Cl^- \Leftrightarrow ThCl^{3+} \qquad \log K_1 = 0,25 \qquad \textbf{(52)}$$

Toutefois, les ions chlorure et nitrate sont des ions faiblement complexants vis à vis du thorium.

Les variations de $\log(R_{H,0})$ et de $\log(R_{H,t})$ en fonction de l'activité en protons sont représentées sur la Figure 61.

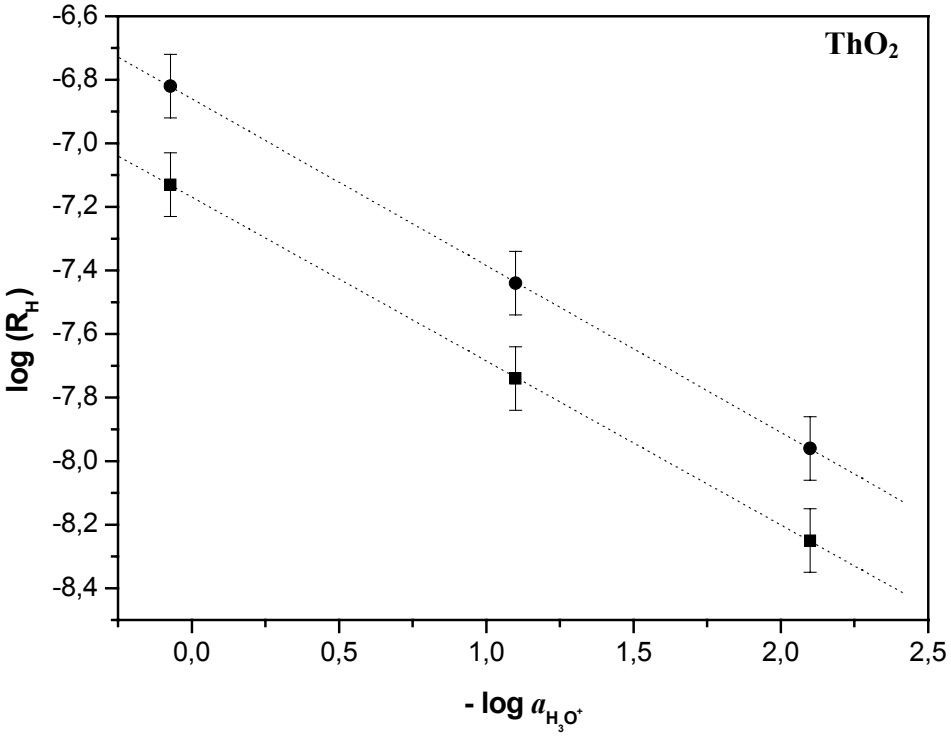


Figure 61 : Variation de $\log(R_{H,0})$ (●) et de $\log(R_{H,t})$ (■) en fonction de $\log (a_{H_3O^+})$ pour ThO_2 en milieu chlorhydrique (S/V = 160 cm^{-1}).

La constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution du dioxyde de thorium en milieu HCl, à température ambiante, déterminée à partir des taux de lixiviation normalisés du thorium, $R_{H,t}$, est de : $k'_T = (6,8 \pm 0,1).\ 10^{-8}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$.

La constante de vitesse de la réaction de dissolution du dioxyde de thorium en milieu chlorhydrique est du même ordre de grandeur que celle déterminée en milieu nitrique ($(8,2 \pm 1,2).10^{-8}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$). Les mécanismes de dissolution sont donc semblables dans les deux milieux.

III.3.1.2. Influence du pH sur la vitesse de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

Les tests de lixiviation ont été effectués dans des solutions HCl 1M, 10^{-1}M, 10^{-2}M et 10^{-4}M sur $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$, pour une durée de lixiviation de 140 jours, et sur la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, pour une durée de lixiviation de 1 an, à température ambiante et sous atmosphère d'argon.

a) cas de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$

Les évolutions des pertes de masse normalisée $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ obtenues pour la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont présentées sur la Figure 62.

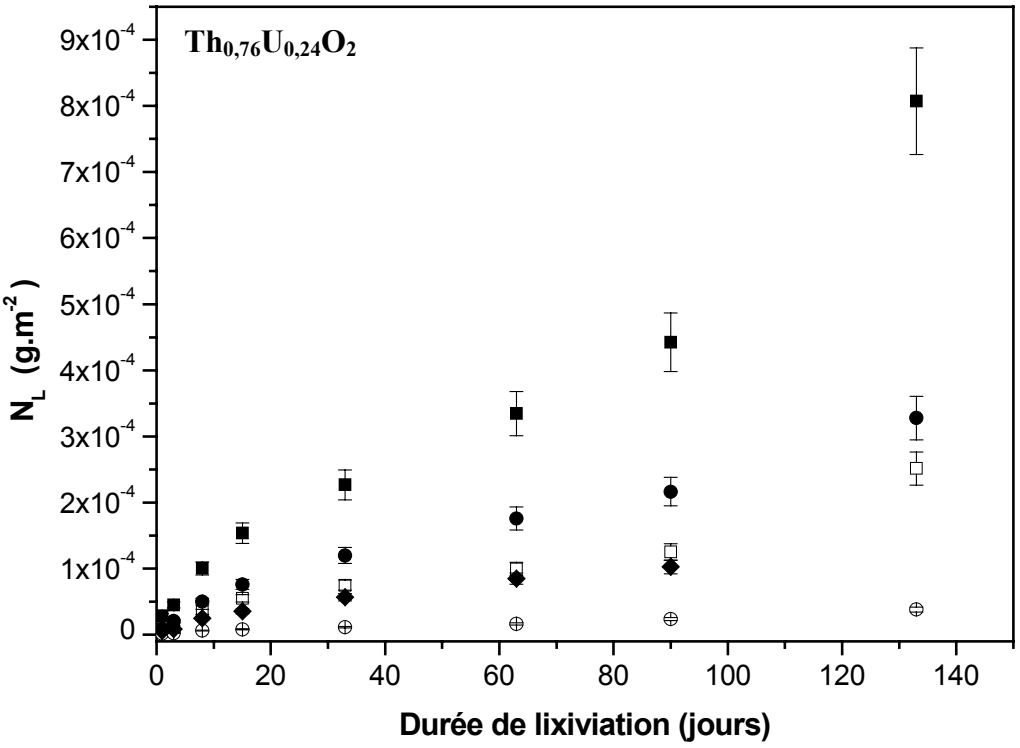


Figure 62 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (symbole vide) et $N_L(U)$ (symbole plein) pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu HCl 10^{-1}M (□/■), 10^{-2}M (○/●) et 10^{-4}M (♦) (S/V = 260 cm^{-1}).

La perte de masse normalisée $N_L(U)$ est supérieure à $N_L(Th)$ dans HCl 10^{-1}M et 10^{-2}M ce qui avait déjà été observé en milieu nitrique. Comme pour la dissolution du même solide en milieu nitrique, au cours des vingt premiers jours, on observe une vitesse de dissolution initiale plus rapide due à une phase minoritaire contenant de l'uranium (VI), non éliminée lors de l'étape de lavage.

Dans HCl 10^{-4}M, la perte de masse relative à l'uranium augmente de manière linéaire alors que le thorium n'est plus détectable en solution, la dissolution du solide est donc incongruente dans ce cas. Ces comportements différents du thorium et de l'uranium dissous traduisent une solubilisation plus élevée de l'uranium comparativement au thorium, ce qui tend à montrer que l'uranium a été partiellement oxydé lors de la lixiviation, probablement par les traces d'oxygène dissous.

Les taux de lixiviation normalisés initiaux, $R_{H,0}$ (durées de lixiviation comprises entre 3 et 20 jours) et $R_{H,t}$ sont reportés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ obtenus lors de la lixiviation de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu chlorhydrique en fonction de l'activité en protons (θ = 25°C).

- log ($a_{H_3O^+}$)	1,10	2,10	4,10
$R_{H,0}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(3,3 \pm 0,3).10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-7}$	/
$R_{H,0}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(9,1 \pm 0,9).10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,3).10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-6}$
$R_{H,t}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(1,6 \pm 0,2).10^{-6}$	$(2,5 \pm 0,3).10^{-7}$	/
$R_{H,t}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(5,3 \pm 0,5).10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-6}$	$(8,0 \pm 0,8).10^{-7}$

Afin de comparer les milieux chlorhydrique et nitrique, les logarithmes des taux de lixiviation normalisés $R_{H,t}(U)$ de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$, déterminés pour des durées de lixiviation identiques, entre 30 et 130 jours, sont représentés sur la Figure 63 en fonction du pH.

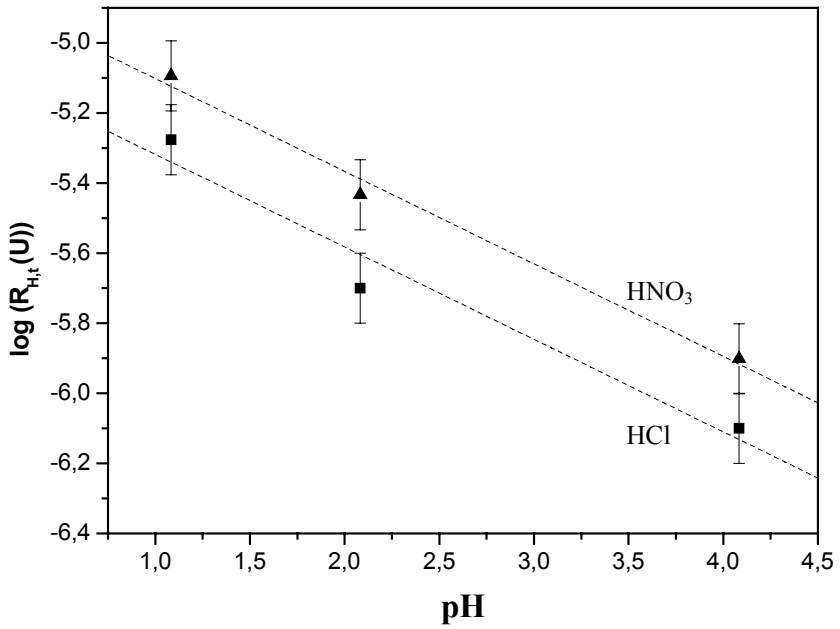


Figure 63 : Variation de log($R_{H,t}$ (U)) en fonction du pH du lixiviat pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu chlorhydrique (■) et en milieu nitrique (▲) (S/V = 260 cm^{-1}).

Les vitesses de lixiviation de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont légèrement inférieures en milieu chlorhydrique par rapport à celles déterminées en milieu nitrique tout en restant du même ordre de grandeur et l'ordre partiel relatif aux protons est similaire (n = 0,26 ± 0,06 en milieu chlorhydrique et n = 0,34 ± 0,02 en milieu nitrique). Les ions nitrate ainsi que la présence d'oxygène dissous dans le lixiviat peuvent donc accélérer légèrement la vitesse de dissolution de cette solution solide mais leurs influences demeurent faibles.
Les vitesses de lixiviation de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont approximativement 300 fois plus élevées que celles déterminées pour ThO_2 dans les mêmes conditions expérimentales. Comme cela a déjà été mentionné, l'incorporation d'uranium dans la structure cristalline fragilise donc cette dernière vis à vis de la corrosion aqueuse.

b) cas de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$

Suivant la même démarche, les évolutions des pertes de masse normalisée N_L(Th) et N_L(U) obtenues lors de la dissolution de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ sont représentées sur les Figures 64a et 64b.

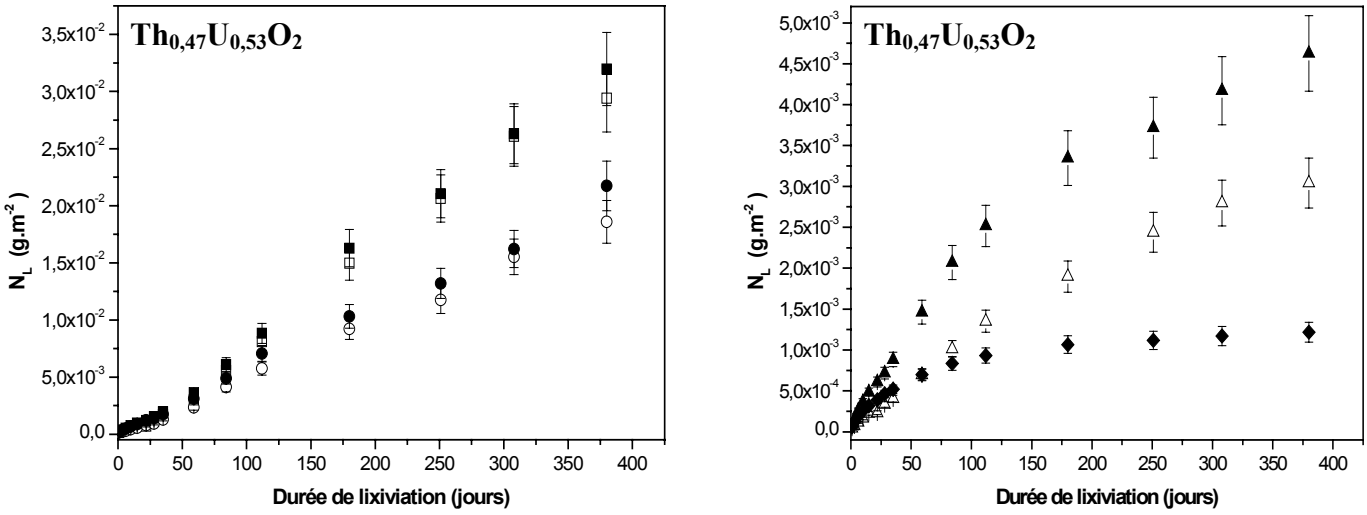


Figure 64 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu HCl 1M (□/■), 10^{-1}M (○/●), 10^{-2}M (△/▲) et 10^{-4}M (♦) (S/V = 220 cm^{-1}).

La dissolution de la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ est congruente dans HCl 1M et 10^{-1}M. Cependant, en milieu HCl 10^{-2}M, la perte de masse normalisée du thorium reste inférieure à celle de l'uranium, contrairement aux tests de lixiviation réalisés en milieu nitrique dans les mêmes conditions. Au-delà de cent jours, on observe un ralentissement de la vitesse de dissolution pour des valeurs de pH supérieures ou égale à 2, indiquant que le thorium précipite partiellement dans l'acide chlorhydrique. A pH = 4, la perte de masse normalisée du thorium devient constante au-delà de 150 jours ce qui indique que la saturation de la solution est atteinte.

Les taux de lixiviation normalisés initiaux, $R_{H,0}$, (durées comprises entre 3 et 20 jours) et $R_{H,t}$ sont reportés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu chlorhydrique en fonction de l'activité en protons (S/V = 220 cm^{-1}).

- log ($a_{H_3O^+}$)	- 0,072	1,10	2,10	4,10
$R_{H,0}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(3,8 \pm 0,4).10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,4).10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	/
$R_{H,0}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(3,8 \pm 0,4).10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,4).10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$
$R_{H,t}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(8,8 \pm 0,9).10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,5).10^{-5}$	$(6,9 \pm 0,7).10^{-6}$	/
$R_{H,t}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(8,8 \pm 0,9).10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,5).10^{-5}$	$(8,4 \pm 0,8).10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1).10^{-6}$

Les vitesses de dissolution de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ sont environ 10 fois plus élevées que celles déterminées, dans les mêmes conditions expérimentales, pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$. Cependant, elles sont 10 à 50 fois plus faibles que celles déterminées pour le même solide en milieu nitrique.

Les variations des logarithmes des taux de lixiviation normalisés de l'uranium, log $R_{H,t}(U)$, déterminés pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, sont représentés sur la Figure 65 en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) en milieux chlorhydrique et nitrique.

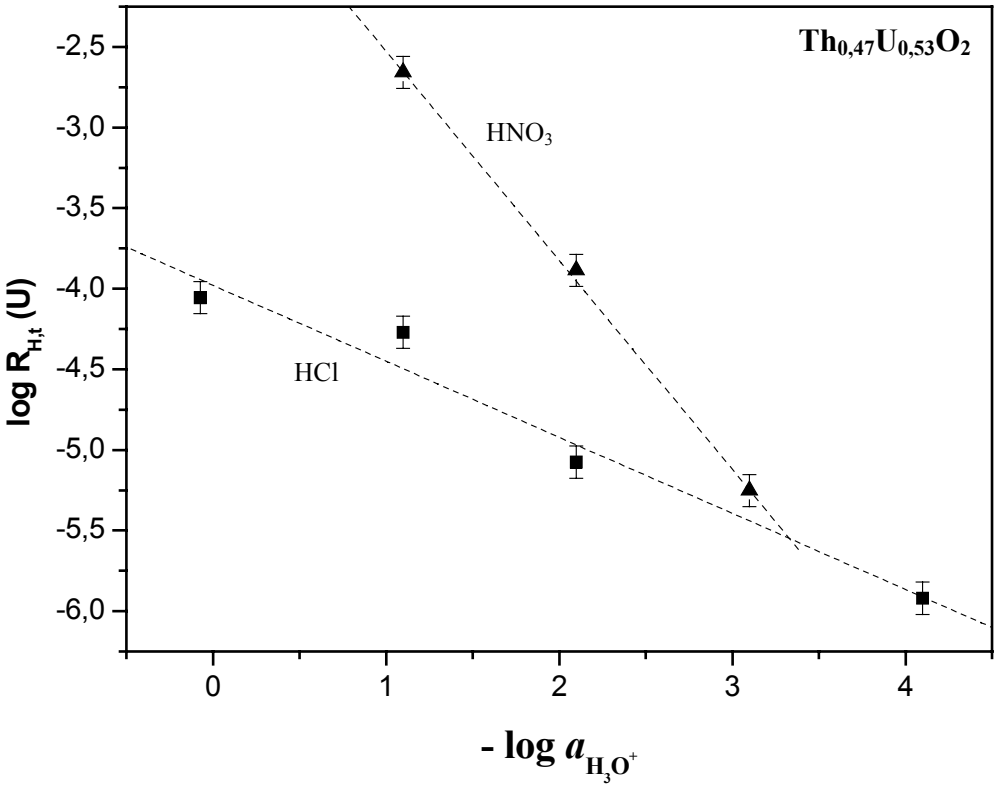


Figure 65 : Variation de log $R_{H,t}$ (U) en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu chlorhydrique (■) et en milieu nitrique (▲) (S/V = 220 cm^{-1}).

Dans le cas de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, la dissolution en milieu chlorhydrique diffère sensiblement de celle effectuée en milieu nitrique : les taux de lixiviation normalisés sont plus faibles en milieu chlorhydrique qu'en milieu nitrique. La différence est d'autant plus marquée que les valeurs de pH sont faibles. Ces vitesses sont 40 fois plus faibles à pH = 1 et 15 fois plus faibles à pH = 2. L'ordre partiel par rapport à la concentration en protons, *n*, est, lui aussi, plus faible en milieu chlorhydrique (0,47 ± 0,06) qu'en milieu nitrique (1,30 ± 0,08) et devient similaire aux valeurs obtenues lors de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ ($x \leq 0,37$) en milieu nitrique ou chlorhydrique.

Les ions nitrate n'interviennent dans l'oxydation de l'uranium, et donc dans l'augmentation de la vitesse de dissolution, sur la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ qu'à partir d'une concentration en acide nitrique voisine de 10^{-3}M (I = 10^{-1}M). Pour des valeurs de pH supérieures, que ce soit en milieu nitrique ou en milieu chlorhydrique, l'augmentation des vitesses de dissolution des solutions solides avec la fraction molaire en uranium est essentiellement due à la présence d'oxygène dissous dans les solutions électrolytes. Malgré le dégazage des solutions en milieu chlorhydrique, l'absence intégrale d'oxygène ne peut être garantie : le gaz inerte (Argon) employé pour remplacer l'air dans la boîte à gants contient des traces d'oxygène.

Dans le cas des solutions solides où l'uranium est minoritaire, le milieu de l'électrolyte ne semble pas jouer un rôle important sur la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV), quel que soit le pH, et, par conséquent, le comportement de la solution solide vis à vis de la lixiviation est similaire à celui de ThO_2. Par contre, pour les solutions solides où l'uranium est majoritaire, les milieux plus oxydants tels que HNO_3 augmentent la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) d'autant plus que la concentration en protons est élevée.

III.3.1.3. Caractérisation de la surface des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées en milieu chlorhydrique par spectroscopie de photo-électrons X

La surface des échantillons de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixiviés en milieu chlorhydrique a été analysée par spectroscopie de photo-électrons X afin d'observer le degré d'oxydation de l'uranium.
La préparation des échantillons XPS est identique à celle déjà reportée dans le paragraphe III.2.4. de ce chapitre. Les pics de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium sont déconvolués de manière identique à ceux exposés dans le chapitre I paragraphe II.5.2.

Les pics de photoémission de l'uranium du composé présentant la vitesse de dissolution la plus élevée (donc présentant des modifications de surface les plus importantes), à savoir $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixiviée dans HCl 1M pendant 1 an, sont présentés sur la Figure 66.

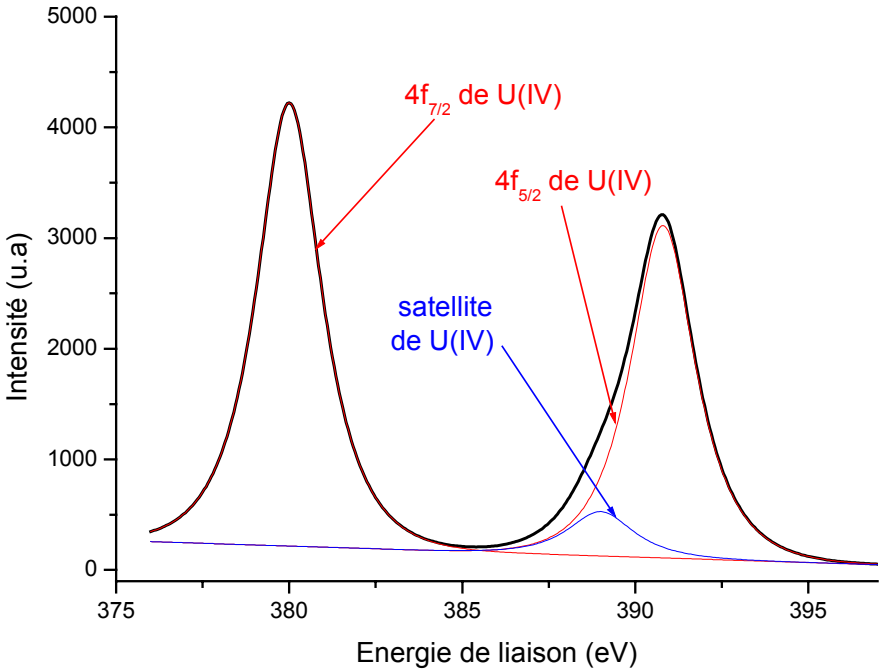


Figure 66 : Déconvolution des spectres de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium dans $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié dans HCl 1M.

Alors que le solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ « brut de synthèse » présentait une fraction non négligeable d'uranium (VI) en surface (environ 15%) ce même composé, une fois lixivié dans HCl 1M durant un an, ne présente plus ou peu d'uranium oxydé en surface. Cette absence d'uranium (VI) a également été vérifiée à la surface de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ et de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviés dans HCl 0,1M.

Tandis que la fraction d'uranium (VI) augmentait, en surface, après lixiviation de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique, elle diminue drastiquement pour devenir négligeable après lixiviation en milieu chlorhydrique et en conditions anaérobiques. L'uranium (VI) présent sur les solides « bruts de synthèse » a donc été très certainement éliminé lors du lavage ou bien lors des premiers jours de lixiviation en milieu chlorhydrique. Néanmoins, nous ne pouvons garantir, par le biais de ces analyses, que l'uranium (IV) ne peut être oxydé en uranium (VI) à la surface des solides. En effet, des traces d'oxygène dissous ne peuvent être éliminées dans le lixiviat, ce qui pourrait conduire à cette oxydation U(IV) →U(VI). Il se peut donc que l'oxydation de l'uranium (IV) par l'oxygène existe, ce qui expliquerait l'augmentation des vitesses de dissolution suivant la fraction molaire en uranium. Comme la présence d'uranium (VI) n'est pas détectable à la surface des solides lixiviés, la vitesse de dissolution du solide est, de ce fait, supérieure à la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) dans ces conditions expérimentales.

III.3.1.4. Expression de la vitesse de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

Bien qu'il n'y ait eu qu'un seul point expérimental effectué en milieu chlorhydrique pour une force ionique supérieure à 0,1M ($Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ dans HCl 1M), il apparaît que les ions chlorure, contrairement aux ions nitrate, ne modifient pas les vitesses de dissolution des solides étudiés. Seule l'activité des protons de la solution d'électrolyte influe sur la vitesse de dissolution quelque soit le composé étudié à température et pression constantes.
La seule dépendance de la vitesse de dissolution des solides en milieu chlorhydrique étant l'activité des protons, le taux de lixiviation normalisé du thorium pour ThO_2 ou de l'uranium pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ s'exprime alors suivant la relation (33).

Les constantes apparentes de vitesse de dissolution, k'_T, et les ordres partiels par rapport aux protons, n, déterminés pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ ($10^{-1}M \geq C_{HCl} \geq 10^{-4}M$) et pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ ($1M \geq C_{HCl} \geq 10^{-4}M$) sont reportés dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Valeurs de k'_T et de n de $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HCl.

Solide	k'_T ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	n
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	$(9 \pm 3).10^{-6}$	$0,26 \pm 0,06$
$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$	$(1,1 \pm 0,4).10^{-4}$	$0,47 \pm 0,06$

En milieu chlorhydrique, les valeurs de n sont du même ordre de grandeur pour les deux composés (entre 0,3 et 0,5) tandis que les constantes des vitesses de dissolution augmentent avec la fraction molaire en uranium des solides. Cependant, la constante de vitesse de dissolution de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ est environ 500 fois plus faible en milieu chlorhydrique qu'en milieu nitrique.

III.3.1.5. Mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu chlorhydrique

Le mécanisme de dissolution de ThO_2 dans HCl est similaire à celui proposé pour le milieu nitrique, et en règle générale, pour chaque milieu acide où les ions appartenant à la solution d'électrolyte ont peu d'affinité pour le solide. Il apparaît que les ions chlorure ne participent pas à la formation du complexe activé et que seuls les protons influencent la vitesse de dissolution de ThO_2 à température et pression constantes.
Il en est de même pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. Cependant, les vitesses de dissolution de ces composés sont systématiquement supérieures à celle de ThO_2 bien que la dépendance

de ces vitesses avec l'activité en protons soit pratiquement identique. De plus, les vitesses de dissolution augmentent suivant la quantité d'uranium présente dans les solides. L'incorporation d'uranium (IV) fragilise donc le dioxyde de thorium soit par l'affaiblissement mécanique de la structure cristalline, soit, comme dans le cas de la dissolution en milieu nitrique, par un changement du degré d'oxydation de l'uranium.
Cette étape d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) reste possible par la présence de traces d'oxygène dissous suivant la réaction (45).

Néanmoins, le milieu chlorhydrique étant peu oxydant, l'oxydation de l'uranium est caractérisée par une vitesse beaucoup plus lente que celle de la dissolution du matériau puisque la présence d'uranium (VI) n'a pu être mise en évidence à la surface des solutions solides lixiviées. Dans ces conditions, cette étape d'oxydation de l'uranium tétravalent constitue l'étape contrôlant la dissolution des solutions solides comme cela a pu déjà être observé lors de la dissolution d'UO_2 dans l'eau [Bru-98].

III.3.2 Lixiviation de ThO_2 et de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

Les tests de lixiviation ont été entrepris en milieu sulfurique en boîte à gants dans des solutions d'électrolytes préalablement dégazées. Les durées de lixiviation de ces tests demeurant faibles, seule une première indication de l'influence des ions sulfate et hydrogénosulfate sur la dissolution de ThO_2 et de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sera évoquée ici.

III.3.2.1. Dissolution de ThO_2 en milieu sulfurique

La dissolution de ThO_2 a été réalisée en milieu sulfurique à pH = 1. L'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(Th)$ est présentée sur la Figure 67. Y figurent aussi celles obtenues dans les mêmes conditions en milieu nitrique et chlorhydrique, à titre de comparaison.

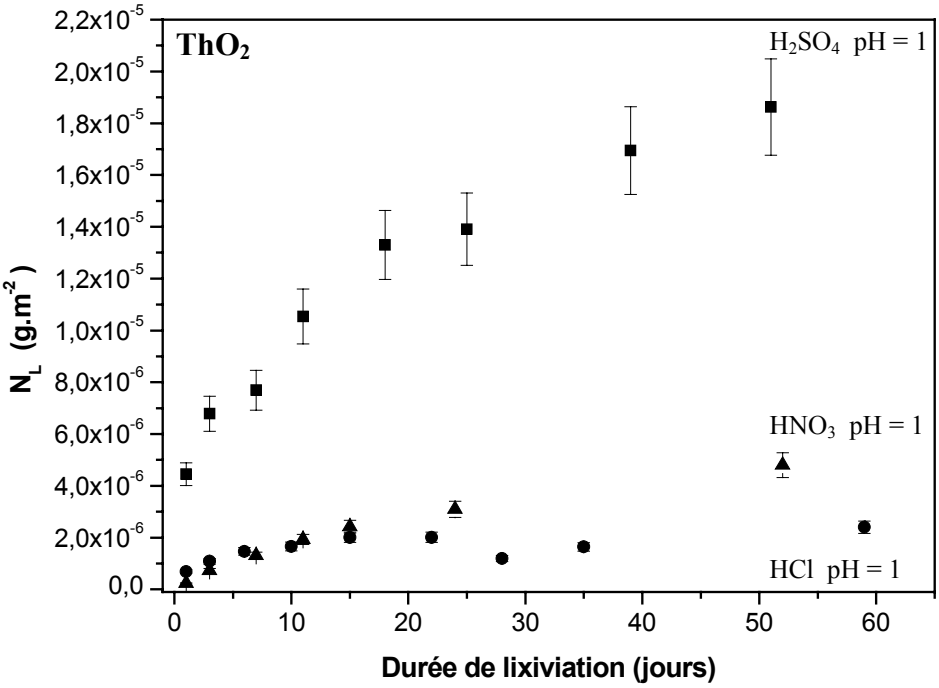


Figure 67 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) de ThO_2 en milieux sulfurique (■), chlorhydrique (●) et nitrique (▲) à pH = 1, (S/V = 160 cm^{-1}).

Bien que les temps de contact soient faibles, la perte de masse normalisée du thorium augmente beaucoup plus rapidement en milieu sulfurique par rapport à celles relevées en milieux nitrique et chlorhydrique.

Comme le thorium n'est pas sensible aux phénomènes d'oxydo-réduction, cette augmentation provient probablement de la complexation du thorium par les ions hydrogénosulfate et sulfate à la surface du solide.

Le taux de lixiviation normalisé de ThO_2 en milieu sulfurique à pH = 1, déterminé pour des temps de contact compris entre 11 et 52 jours, est de $(2,0 \pm 0,2).10^{-7}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ ce qui correspond approximativement à une vitesse de dissolution quatre fois plus élevée qu'en milieu nitrique et qu'en milieu chlorhydrique (vitesses déterminées pour des durées de lixiviation équivalentes).

III.3.2.2. Dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

Les tests de lixiviation ont été effectués sur la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans H_2SO_4 pour deux valeurs de pH (1 et 3), à température ambiante. Les évolutions des pertes de

masse normalisées $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ obtenues pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont représentées sur la Figure 68.

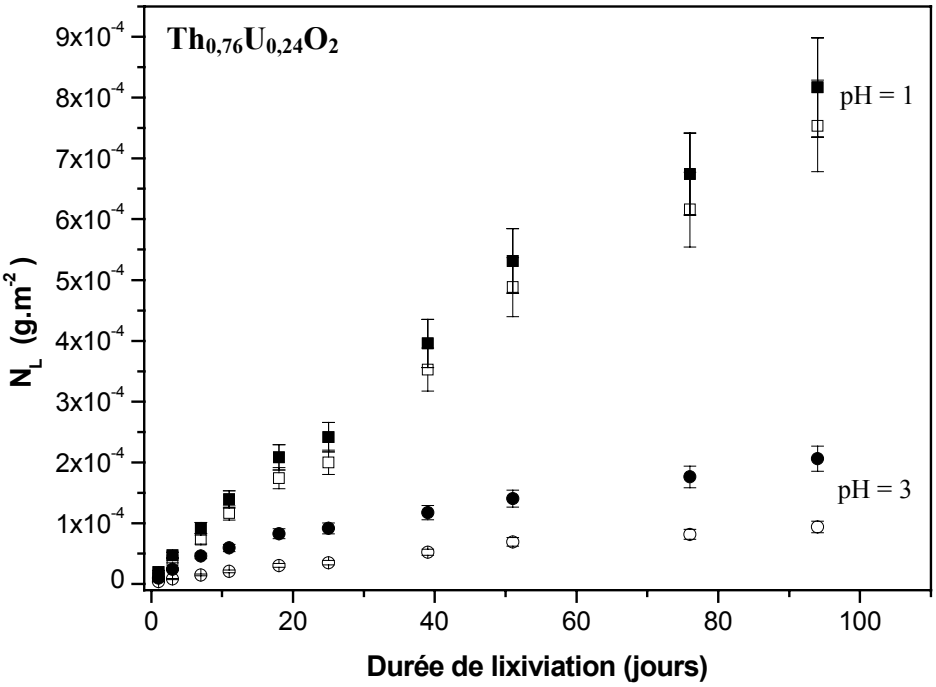


Figure 68 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Th)$ (symbole vide) et $N_L(U)$ (symbole plein) pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu sulfurique à pH = 1 (□/■) et à pH = 3 (○/●) (S/V = 260 cm^{-1}).

La dissolution apparaît congruente dans H_2SO_4 (pH = 1) alors que pour pH = 3, la perte de masse normalisée du thorium est nettement inférieure à celle de l'uranium ce qui met en évidence la précipitation du thorium. Cependant, cette précipitation sélective du thorium est moins prononcée en milieu sulfurique qu'en milieu nitrique.

Les ions hydrogénosulfate et sulfate, en plus de complexer le thorium à la surface du solide et d'accélérer la vitesse de dissolution du matériau, complexent également le thorium dissous ce qui retarde probablement sa précipitation. Les taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ sont reportés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ en milieu sulfurique en fonction de l'activité en protons (S/V = 260 cm^{-1}).

- Log ($a_{H_3O^+}$)	1,083	3,083
$R_{H,0}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(9,4 \pm 0,9).10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-6}$
$R_{H,0}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,4).10^{-6}$
$R_{H,t}$ (Th) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(7,7 \pm 0,7).10^{-6}$	$(8,5 \pm 0,9).10^{-7}$
$R_{H,t}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(8,1 \pm 0,8).10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2).10^{-6}$

L'ordre partiel par rapport aux protons ne peut être déterminé dans nos conditions expérimentales puisque, d'une part, nous ne disposons que de deux points expérimentaux, et, d'autre part, les concentration en ions sulfate et hydrogénosulfate varient suivant les deux tests effectués ($[HSO_4^-]$ = 9.10^{-2} M, $[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M à pH = 1, et $[HSO_4^-] = 9.10^{-5}$ M, $[SO_4^{2-}] = 9.10^{-4}$ M à pH = 3). De ce fait, nous ne chercherons pas à établir de loi cinétique de dissolution de ce composé en milieu sulfurique.

De manière à comparer la dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans les milieux sulfurique, nitrique et chlorhydrique, les évolutions des pertes de masses normalisées $N_L(U)$ sont présentées sur la Figure 69 pour des temps de contact inférieurs à cent jours et pH = 1.

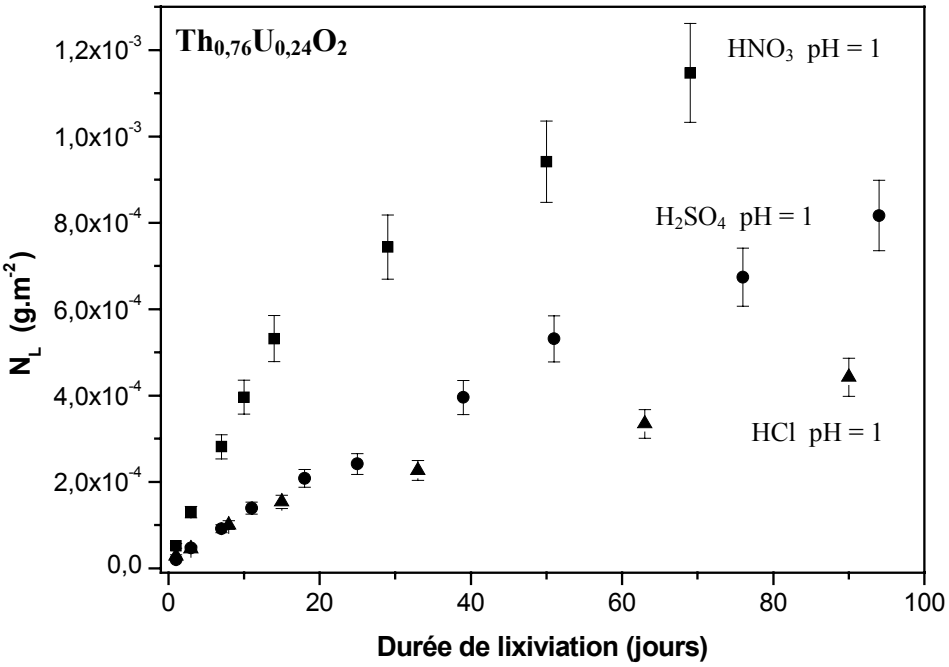


Figure 69 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans H_2SO_4 (●), HCl (▲) et HNO_3 (■) à pH = 1, (S/V = 260 cm^{-1}).

L'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ déterminée dans H_2SO_4 (pH = 1) est comprise entre celles obtenues en milieu nitrique et chlorhydrique alors que le taux de lixiviation normalisé de l'uranium en milieu sulfurique est voisin de celui obtenu en milieu nitrique.

Dans ces conditions, l'oxydation de l'uranium tétravalent par les ions nitrate a probablement plus d'influence sur la vitesse de dissolution de la solution solide que la complexation de la surface du solide par les ions hydrogénosulfate et sulfate. Cette constatation devrait rester exacte pour des fractions molaires en uranium plus importantes dans les solutions solides puisque la capacité à s'oxyder de l'uranium semble augmenter avec la teneur en uranium des solides alors que la complexation de la surface des solides par les ions sulfate et hydrogénosulfate ne devrait pas fondamentalement changer suivant le pourcentage d'atomes d'uranium. En effet, la complexation d'éléments tétravalents, Th(IV) et U(IV) dans notre cas, par les ions sulfate et hydrogénosulfate reste similaire. Les valeurs de ces constantes de complexation à 25°C des ions rencontrés lors de notre étude sont reportés dans le Tableau 38 **[Sil-64,Gre-92]**.

Tableau 38 : Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+}, U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions sulfate et hydrogénosulfate [Sil-64,Gre-92].

Réactions		Milieux	Log K_1	Log K_2
$Th^{4+} + n\ SO_4^{2-} \Leftrightarrow Th(SO_4)_n^{4-2n}$	**(53)**	$NaClO_4$ 2M	3,3 ± 0,1	/
$U^{4+} + n\ SO_4^{2-} \Leftrightarrow U(SO_4)_n^{4-2n}$	**(54)**	$NaClO_4$ 2M	3,8 ± 0,1	4,9 ± 0,1
$U^{4+} + n\ HSO_4^{-} \Leftrightarrow U(SO_4)_n^{4-2n} + n\ H^{+}$	**(55)**	$HClO_4$ 2M	2,41 ± 0,05	3,72 ± 0,25
$UO_2^{2+} + n\ SO_4^{2-} \Leftrightarrow UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$	**(56)**	$NaClO_4$ 1M	1,85 ± 0,10	2,4 ± 0,2
$UO_2^{2+} + n\ HSO_4^{-} \Leftrightarrow UO_2(SO_4)_n^{2-2n} + n\ H^{+}$	**(57)**	$HClO_4$ 2M	0,88 ± 0,06	1,23 ± 0,13

III.3.2.3 Caractérisation de la surface de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviée en milieu sulfurique par spectroscopie de photo-électrons X

La surface de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ a été analysée par spectroscopie de photo-électrons X afin d'observer le degré d'oxydation de l'uranium après lixiviation en milieu sulfurique et en sous atmosphère inerte. Le protocole utilisé est identique à celui déjà exposé dans le paragraphe III.2.4. de cette partie.

Les pics de photoémission de l'uranium de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviée dans H_2SO_4 à pH = 1 pendant 70 jours sont présentés sur la Figure 70.

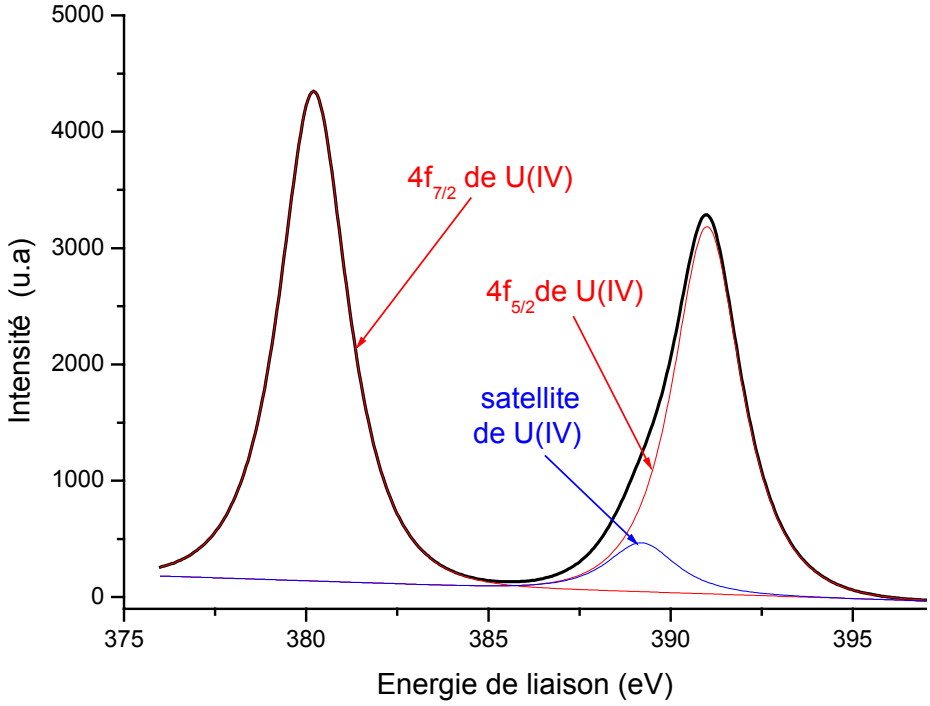


Figure 70 : Déconvolution des spectres de photoémission des raies $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de l'uranium dans $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié dans H_2SO_4 (pH = 1).

Comme lors de la lixiviation en milieu chlorhydrique, l'uranium (VI) n'est pas détecté à la surface de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviée en milieu sulfurique. Cependant, l'oxydation de l'uranium (IV) ne peut être négligé puisque des traces d'oxygène dissous sont certainement présentes dans les lixiviats. Dans ce cas, l'uranium, une fois oxydé au degré d'oxydation (VI), se solubilise donc rapidement et ne s'accumule pas à la surface des solides, la vitesse d'oxydation U(IV) → U(VI) étant inférieure ou égale à la vitesse de dissolution du complexe activé.

III.3.2.4. Mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu sulfurique

A la différence des mécanismes de dissolution de ces solides proposés lors de la lixiviation en milieux HCl et HNO_3, ceux ayant lieu en milieu sulfurique font intervenir, en plus des protons, les ions sulfate et hydrogénosulfate, que l'on notera SO_4^{2-} afin de simplifier les notations. Les ions sulfate participent donc également à la formation du complexe activé puisqu'ils permettent d'augmenter la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ sans que l'oxydation de l'uranium tétravalent, responsable également d'un accroissement de la vitesse de dissolution, ne soit significative. Cette constatation est surtout probante dans le cas du dioxyde de thorium où aucune réaction d'oxydo-réduction n'est envisageable.

Toutefois, l'oxydation de l'uranium tétravalent par de faibles quantités d'oxygène dissous dans la solution électrolyte est très certainement présente puisque la vitesse de dissolution de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ est 40 fois plus importante que celle de ThO_2 dans H_2SO_4 à pH = 1 (réaction (45)).

La formation du complexe activé faisant intervenir à la fois les protons et les ions sulfate peut s'écrire de la manière suivante :

$$>An-OH + H^+ + m\ SO_4^{2-} \rightarrow >An-OH_2(SO_4)_m^{1-2m} \quad \textbf{(58)}$$

An pouvant être Th(IV), U(IV) ou U(VI).

L'étape de détachement du complexe activé peut être décrite par les réactions :

$$>Th(IV)-OH_2(SO_4)_m^{1-2m} + (n-1)\ H_2O \rightarrow Th(OH)_n(SO_4)_m^{4-n-2m} + n\ H^+ \quad \textbf{(59)}$$

$$>U(IV)-OH_2(SO_4)_m^{1-2m} + (n-1)\ H_2O \rightarrow U(OH)_n(SO_4)_m^{4-n-2m} + n\ H^+ \quad \textbf{(60)}$$

$$>U(VI)-OH_2(SO_4)_m^{1-2m} + (n-1)\ H_2O \rightarrow UO_2(OH)_{n-2}(SO_4)_m^{4-n-2m} + (n+2)\ H^+ \quad \textbf{(61)}$$

III.4 Lixiviation de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans des eaux naturelles

Les eaux souterraines d'infiltration qui seraient éventuellement amenées à entrer en contact avec les combustibles nucléaires stockés directement seront de compositions complexes ce qui peut entraîner d'importantes modifications quant à la dissolution des solides par rapport aux systèmes simples que nous avons choisi d'étudier.
Afin d'observer l'influence de milieux naturels aqueux complexes sur les vitesses de dissolution des solides, des tests de lixiviation ont été effectués dans des conditions anaérobies et pour des temps de contact allant jusqu'à 130 jours sur $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans des eaux de différentes compositions : l'eau Hydroxydase (eau fortement chargée en anions chlorure, $[Cl^-] = 10^{-2}$M, et carbonate, $[HCO_3^-] = 7{,}5.10^{-2}$M, pH = 7), ainsi que dans l'eau de Brides (eau fortement chargée en anions chlorure, $[Cl^-] = 2{,}9.10^{-2}$M, et sulfate, $[SO_4^{2-}] = 2{,}9.10^{-2}$M, pH = 6,5).

Les évolutions des pertes de masse normalisées de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans ces deux milieux à 25°C sont présentées sur la Figure 71 comparativement à celle obtenue dans un milieu nitrique 10^{-1}M à pH = 7. Les valeurs de pH des solutions électrolytes étant proches, la contribution des protons sur la dissolution des solides sera jugée équivalente suivant les

différents milieux considérés. De même, les forces ioniques de ces deux eaux sont très proches : leurs compositions détaillées figurent dans le Tableau 18.

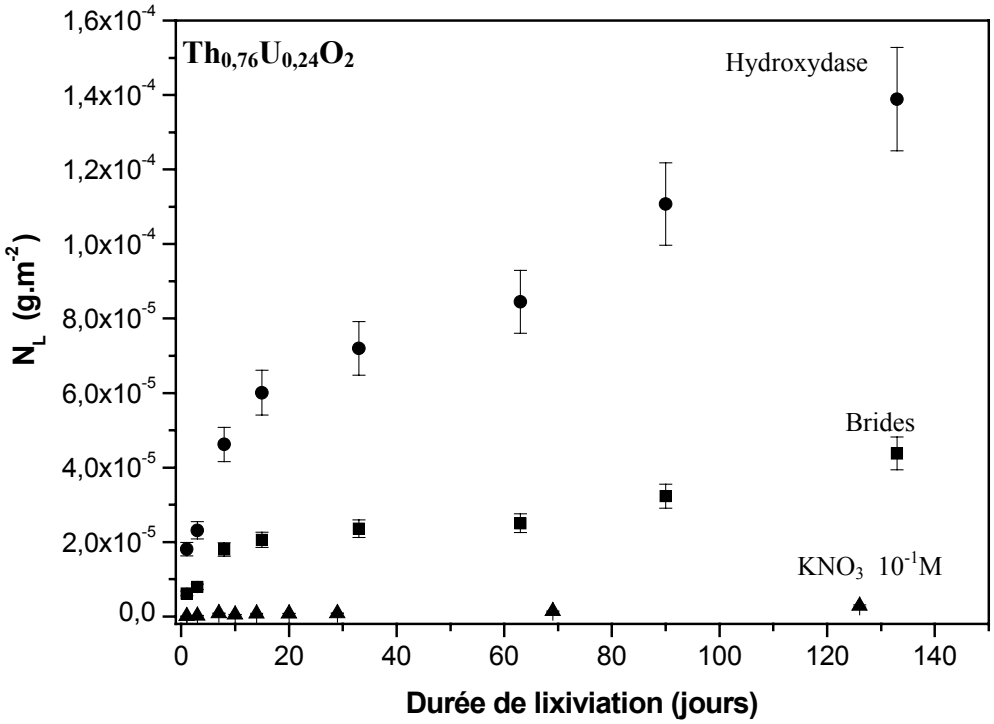


Figure 71 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans KNO_3 10^{-1}M à pH = 7 (▲), dans l'eau de Brides à pH = 6,5 (■) et dans l'Hydroxydase à pH = 7 (●), (S/V = 260 cm^{-1}).

Le passage de l'uranium en solution lors de la dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ est beaucoup plus rapide dans l'eau de Brides et l'eau Hydroxydase que dans KNO_3 10^{-1}M, pour des valeurs de pH équivalentes. Les valeurs des taux de lixiviation normalisés déduites des courbes de dissolution sont reportées dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans des eaux naturelles et dans KNO_3 10^{-1}M (S/V = 260 cm^{-1}).

Solution électrolyte	Eau de Brides (pH = 6,5)	Hydroxydase (pH = 7)	KNO_3 10^{-1} M (pH = 7)
$R_{L,0}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(1,1 \pm 0,1).10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,3).10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$
$R_{L,t}$ (U) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$(1,9 \pm 0,2).10^{-7}$	$(6,7 \pm 0,7).10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$

La vitesse de dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ est 10 fois plus élevée dans l'eau de Brides et 40 fois plus élevée dans l'eau Hydroxydase que dans KNO_3 10^{-1}M. Bien que l'action oxydante des ions nitrate ait été observée sur l'uranium (IV), une concentration élevée en protons est requise pour parvenir à l'oxydation de l'uranium tétravalent sur ce solide, comme l'indique la réaction (36).

Comme cela a pu être démontré lors des tests de lixiviation en milieu sulfurique, la présence d'ions hydrogénosulfate et sulfate conduit à une augmentation des vitesses de dissolution des solides par complexation, ce qui explique la valeur plus forte de la vitesse de dissolution de cette solution solide dans l'eau de Brides, riche en ions sulfate.

Östhols et al ont mis en évidence l'effet complexant des ions carbonate sur la dissolution de ThO_2 **[Ost-95]**, la réaction prédominante en solution étant :

$$ThO_2 + 4\,H^+ + 5\,CO_3^{2-} \Leftrightarrow Th(CO_3)_5^{6-} + 2\,H_2O \qquad \textbf{(62)}$$

l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport aux ions carbonate étant de $0,88 \pm 0,51$.
L'augmentation sensible de la vitesse de dissolution dans l'eau Hydroxydase, riche en ions carbonate, est donc très probablement liée à l'action complexante de ces ions.

En considérant les résultats obtenus dans l'eau Hydroxydase et dans l'eau de Brides, l'effet complexant des ions carbonate et sulfate est similaire quant à sa conséquence sur l'augmentation de la vitesse de dissolution du matériau.

III.5 Lixiviation de frittés de la solution solide $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ en milieu nitrique

De manière à étudier l'influence de la morphologie sur la vitesse de dissolution des matériaux, plusieurs tests de dissolution ont été effectués sur des échantillons frittés de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ dans des conditions expérimentales identiques à celles déjà citées pour des échantillons pulvérulents, à savoir HNO_3 10^{-2}M (I = 0,1M) et 10^{-3}M (I = 0,1M).
Les évolutions des pertes de masse normalisées des échantillons frittés de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ sont présentées sur la Figure 72. Les valeurs correspondantes des taux de lixiviation normalisés sont reportées dans le Tableau 40.

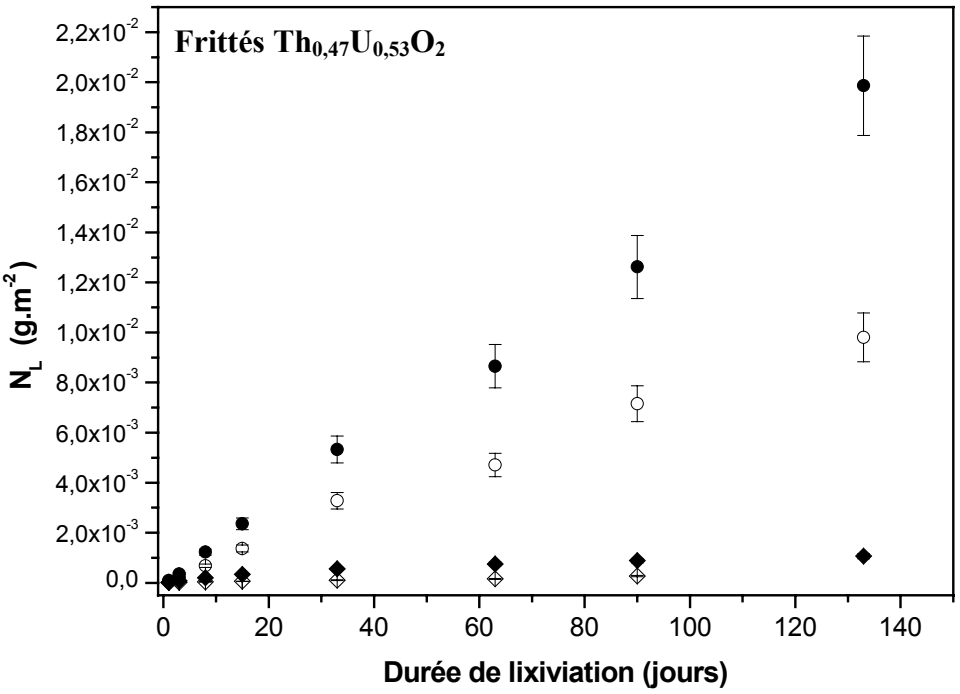


Figure 72 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (symbole vide) et N_L(U) (symbole plein) pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (frittés) en milieu nitrique 10^{-2}M (○/●) et 10^{-3}M (♦/◇) (160 cm^{-1} ≤ S/V ≤ 220 cm^{-1}).

Les évolutions des pertes de masse normalisées des échantillons frittés de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ sont linéaires, comme pour le même solide sous forme pulvérulente, ce qui indique que le lavage a été suffisamment efficace.

Tableau 40 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (frittés) en milieu nitrique en fonction de l'activité en protons (160 cm^{-1} ≤ S/V ≤ 220 cm^{-1}).

- log ($a_{H_3O^+}$)	2,083	3,083
$R_{H,0}$ (Th) (g.m^{-2}.j^{-1})	(1,0 ± 0,1).10^{-4}	(2,7 ± 0,3).10^{-6}
$R_{H,0}$ (U) (g.m^{-2}.j^{-1})	(1,6 ± 0,2).10^{-4}	(1,7 ± 0,2).10^{-5}
$R_{H,t}$ (Th) (g.m^{-2}.j^{-1})	(6,7 ± 0,7).10^{-5}	NS
$R_{H,t}$ (U) (g.m^{-2}.j^{-1})	(1,3 ± 0,1).10^{-4}	(4,9 ± 0,5).10^{-6}

La variation des vitesses de dissolution normalisées de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ fritté en fonction du pH est présentée en échelle logarithmique sur la Figure 73 et comparée à celle déterminée sur des échantillons pulvérulents, dans les mêmes conditions expérimentales.

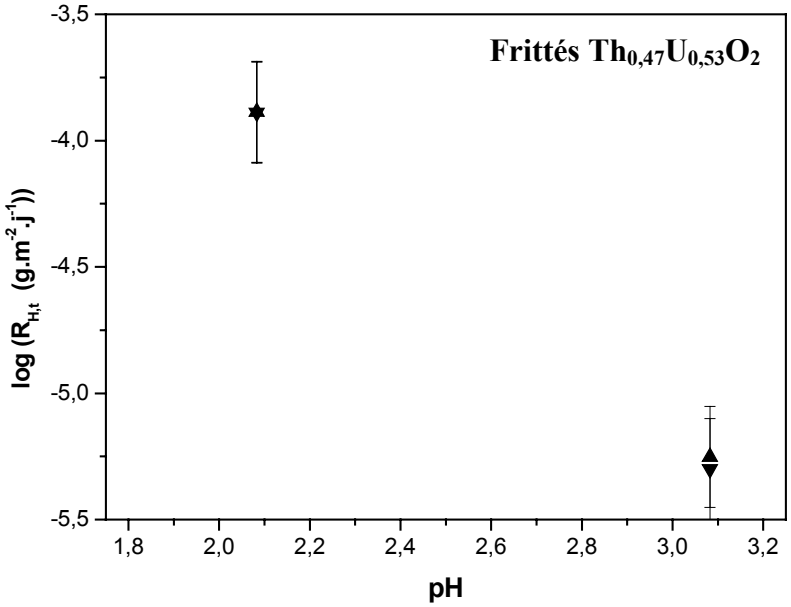


Figure 73 : Variation de log($R_{H,t}$ (U)) en fonction du pH pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ pulvérulents (▲) et frittés (▼) en milieu nitrique 10^{-1}M (160 cm^{-1} ≤ S/V ≤ 220 cm^{-1}).

Les vitesses de dissolution normalisées sont équivalentes dans les deux milieux étudiés ce qui confirme le fait que seule la surface du solide exposée au lixiviat a une influence sur cette vitesse de dissolution.
Néanmoins, de manière à confirmer ces résultats, il apparaît nécessaire de poursuivre ces tests de dissolution sur des périodes de temps plus importantes car des variations sensibles de surface spécifique lors de la dissolution sont à prévoir pour les échantillons frittés en raison, par exemple, de fracturations éventuelles des échantillons.

La morphologie d'échantillons de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ pulvérulents et frittés, lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M durant cent jours a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage. Ces micrographies sont présentées respectivement sur les Figures 74a et 74b.

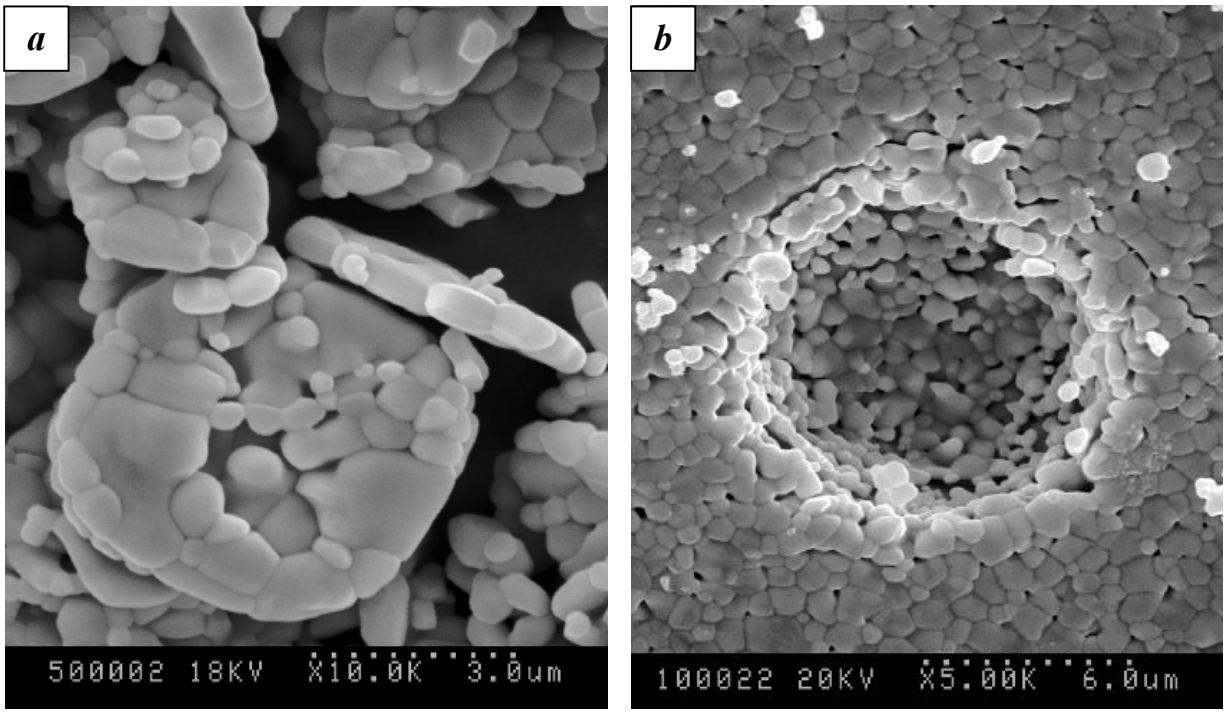


Figure 74 : Observation par MEB d'échantillons pulvérulent (a) et fritté (b) de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié durant 100 jours (HNO_3 10^{-1}M).

Ces clichés montrent nettement une altération régulière sur la totalité de la surface des grains, dans le cas du solide pulvérulent (Figure 74a), conduisant à une diminution légère de la surface spécifique. En revanche, la surface de l'échantillon fritté lixivié dans les mêmes conditions présente plusieurs « puits » de corrosion (Figure 74b), formés par désagrégation locale de la structure du fritté. Cette création de puits peut entraîner une augmentation significative à long terme de la surface spécifique. Toutefois, lors de notre étude, cette augmentation de surface spécifique n'a pu être mise en évidence lors des tests de dissolution.

III.6 Lixiviation de la solution solide $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ en milieu nitrique

Les expériences de dissolution ont été entreprises à 25°C, en boîte à gants, sur des échantillons de solution solide $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M, 10^{-2}M et 10^{-3}M, la force ionique étant maintenue constante à 10^{-1}M par ajout de KNO_3. Des tests ont également été menés dans HNO_3 1M et 5M. Seule la concentration en plutonium a été déterminée dans les lixiviats par scintillation liquide α, du fait de la forte activité des échantillons, et donc nous n'avons pas pu obtenir d'informations concernant la congruence de la dissolution même si cette dernière est fort probable si l'on se réfère aux résultats obtenus pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$.

Les évolutions de la perte de masse normalisée $N_L(Pu)$ obtenues lors de la dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ dans HNO_3 5M, 1M et 10^{-1}M sont représentées sur la Figure 75 pour des temps de contact allant jusqu'à environ 300 jours. Les résultats obtenus dans HNO_3 10^{-2}M et 10^{-3}M sont reportés sur la Figure 76.

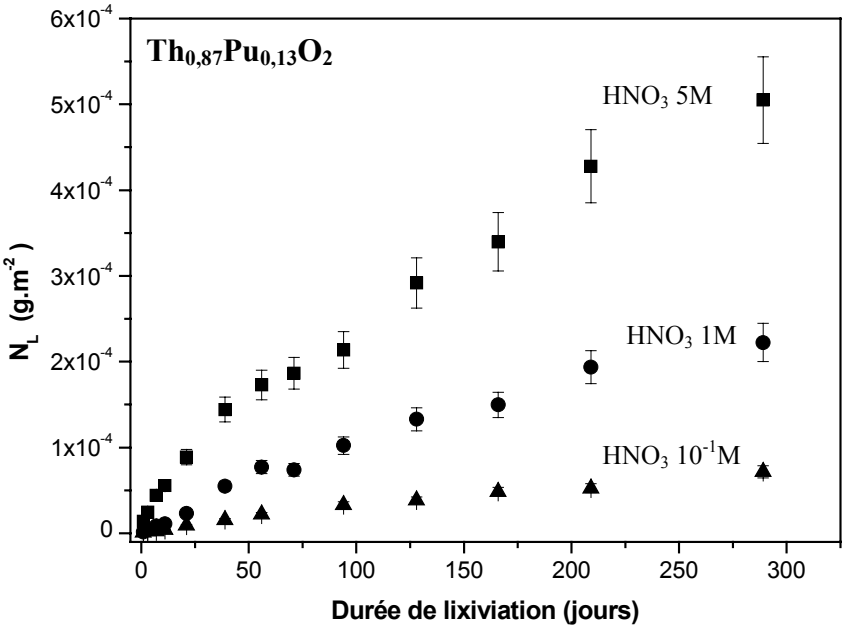


Figure 75 : Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(Pu)$ pour $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ dans HNO_3 5M (■), 1M (●) et 10^{-1}M (▲) (S/V = 500 cm^{-1}).

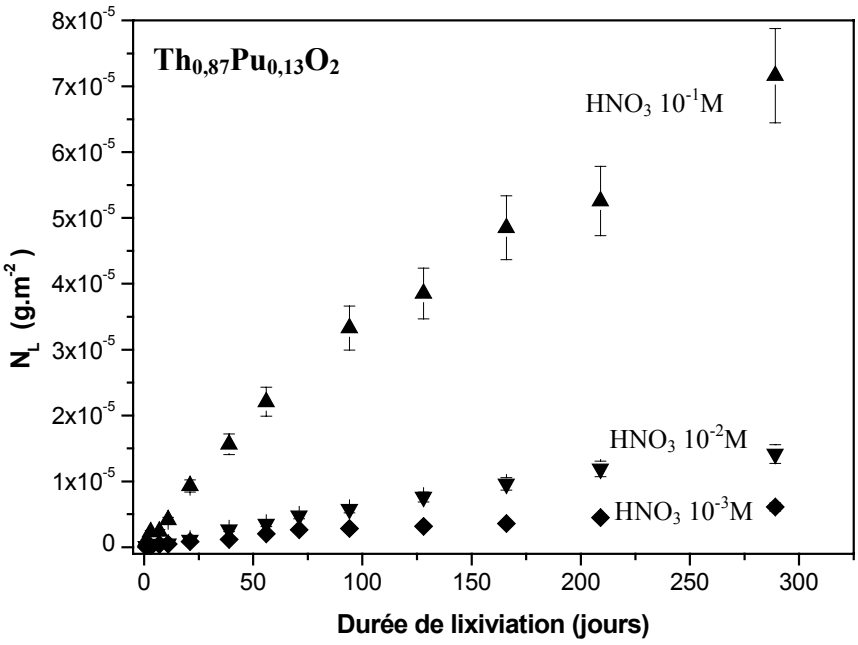


Figure 76 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Pu) pour $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M (▲), 10^{-2}M (▼) et 10^{-3}M (♦) (S/V = 500 cm^{-1}).

Comme dans le cas de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ faiblement chargées en uranium, les courbes de dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ présentent une inflexion après 50 jours de lixiviation, mettant en évidence un lavage incomplet des solides. De ce fait, les taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ (temps de contact compris entre 3 et 20 jours) et $R_{H,t}$ (temps de contact supérieurs à 50 jours) seront calculés. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 41 pour les différents milieux.

Tableau 41 : Taux de lixiviation normalisés $R_{H,0}$ et $R_{H,t}$ du plutonium de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ dans HNO_3 à différentes concentrations (S/V = 500cm^{-1}).

C_{HNO_3}	$R_{H,0}$ (Pu) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	$R_{H,t}$ (Pu) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
5 M	$(2,6 \pm 0,3).10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-6}$
1 M	$(1,5 \pm 0,2).10^{-6}$	$(6,7 \pm 0,7).10^{-7}$
10^{-1} M	$(3,9 \pm 0,4).10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,2).10^{-7}$
10^{-2} M	$(7,0 \pm 0,7).10^{-8}$	$(4,5 \pm 0,5).10^{-8}$
10^{-3} M	$(3,6 \pm 0,4).10^{-8}$	$(1,6 \pm 0,2).10^{-8}$

Comme cela a déjà été observé pour ThO_2 et les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, la vitesse de dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ croît avec l'acidité de la solution lixiviante. Cependant, les taux de lixiviation normalisés demeurent environ 4 à10 fois supérieurs à ceux reportés pour ThO_2

pour des concentrations en protons supérieures ou égale à 10^{-1}M. L'incorporation de plutonium (IV) dans le solide semble donc diminuer légèrement la durabilité chimique du dioxyde de thorium, comme dans le cas de l'uranium (IV).

L'ordre partiel par rapport aux protons peut être déterminé en traçant le logarithme du taux de lixiviation normalisé du plutonium en fonction de l'activité des protons suivant l'équation (33).

Les variations de log ($R_{H,t}$) du plutonium en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) sont présentées sur la Figure 77 et comparées à celles obtenues pour ThO_2 et $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$, dans les mêmes conditions expérimentales.

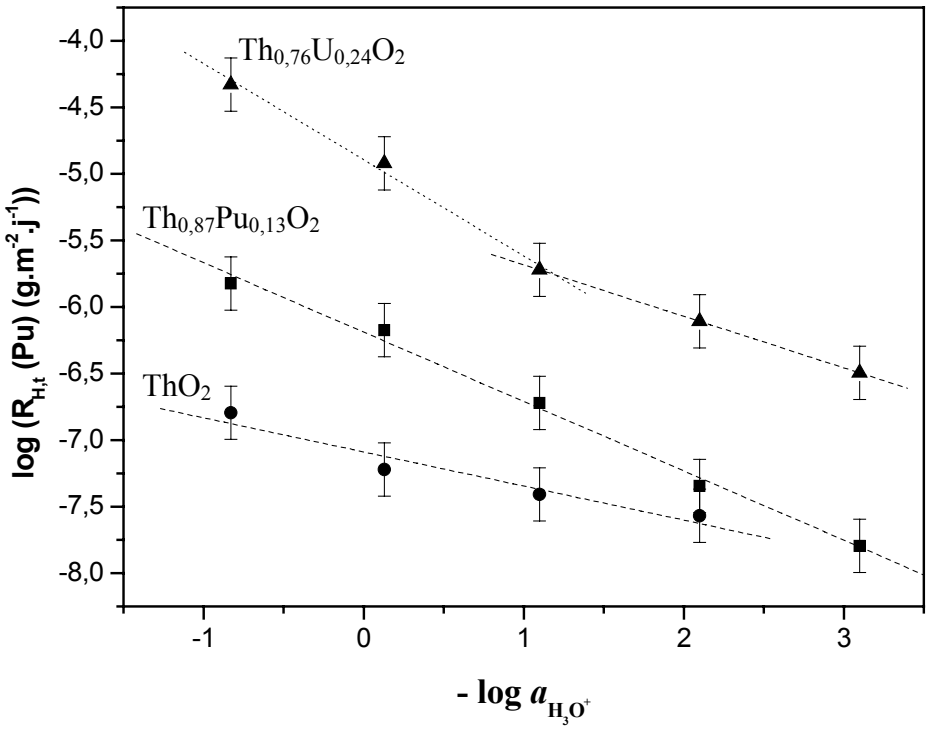


Figure 77 : Variation de log($R_{H,t}$) en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) pour $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ (■), ThO_2 (●) et $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ (▲) en milieu HNO_3.

La variation de log ($R_{H,t}$) du plutonium varie de manière linéaire en fonction de log ($a_{H_3O^+}$) comme pour ThO_2, quelle que soit la force ionique, ce qui indique que la vitesse de dissolution du solide ne dépend que de la concentration en protons. Les ions nitrate ont donc ici peu d'influence sur la dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ contrairement à ce qui a été observé pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. Cependant, le taux de substitution du thorium par le plutonium est faible dans ce composé. Par ailleurs, cette variation est linéaire jusqu'à pH = 3, comme dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ mais contrairement à ThO_2. Ceci

semblerait indiquer qu'il n'y a pas de phénomène de précipitation de phase secondaire contenant le plutonium, ce qui paraît contradictoire au regard de la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de plutonium (IV) (log K^0_{sp} ($Pu(OH)_4$) = -58,7 ± 0,9 [Kno-99]) et de la concentration en plutonium mesurée dans le lixiviat (C_{Pu} = 1,4.10^{-7}M après 300 jours de lixiviation dans HNO_3 10^{-3}M).

L'ordre partiel par rapport aux protons et la constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ en milieu HNO_3 et à température ambiante, déterminés à partir des taux de lixiviation normalisés du plutonium, $R_{H,t}$, par régression linéaire, sont égaux à :

$$n = 0,52 \pm 0,06 \quad \text{et} \quad k'_T = (6,5 \pm 0,6).\ 10^{-7}\ \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$$

La valeur de l'ordre partiel par rapport aux protons obtenue pour $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ est supérieure à celle de ThO_2 (n = 0,26 ± 0,05 dans les mêmes conditions expérimentales) tandis que la vitesse de dissolution est de 2 à 10 fois plus élevée comparativement à celle de ThO_2 et ce, d'autant plus que le pH est faible.

Cela peut paraître, dans un premier temps, contradictoire puisque le produit de solubilité de PuO_2 est inférieur à celui de ThO_2 (log K^0_{sp} (ThO_2) = -53,2 ± 0,4 [Nec-03] et log K^0_{sp} (PuO_2(am)) = -56,85 à force ionique nulle [Rai-99]). Toutefois, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer que les vitesses de dissolution ainsi que l'ordre partiel par rapport aux protons soient plus élevés pour $Th_{0,88}Pu_{0,13}O_2$ que pour ThO_2.

- Le plutonium peut fragiliser la structure cristalline du dioxyde de thorium vis à vis de l'altération, d'un point de vue physique, du fait de l'écart important des rayons ioniques du thorium et du plutonium tétravalents en coordinence VIII ($^{VIII}r(Th^{4+})$ = 1,05 Å et $^{VIII}r(Pu^{4+})$ = 0,96 Å) . Les énergies de liaison peuvent alors être modifiées par l'ajout de plutonium dans le solide et le rendre plus soluble. Les expériences réalisées par SAX ont révélé que ce solide formait des solutions solides légèrement plus imparfaites que celles de $Th_{1-x}U_xO_2$. Par ailleurs, le degré de cristallinité de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ est probablement moins élevé que ceux des autres solides étudiés, le traitement thermique ayant été effectué à 900°C comparativement à 1300°C pour les autres échantillons. D'autre part, il faut noter que pour des températures de calcination inférieures à 1300°C, la présence de colloïdes peut modifier les paramètres de la cinétique de dissolution (Annexe 1).

- L'activité spécifique importante des échantillons préparés peut accélérer la dissolution du solide en provoquant des dégâts d'irradiation. Toutefois, la tendance à la métamictisation, c'est à dire l'amorphisation sous irradiation, du dioxyde de thorium est très faible, comme pour le dioxyde d'uranium et la plupart des céramiques ayant un écart important entre les températures de cristallisation et de fusion [Tay-96]. Elle peut être également responsable de la

formation d'espèces telles que le peroxyde d'hydrogène ou des radicaux libres, par radiolyse de l'eau, pouvant modifier le degré d'oxydation du plutonium ou complexer la surface du solide et donc entraîner une augmentation de la vitesse de dissolution. Par ailleurs, ces espèces complexantes peuvent retarder la précipitation du plutonium, ce qui expliquerait pourquoi nous n'observons pas cette précipitation dans HNO_3 10^{-3}M.

- On peut également envisager l'hypothèse de l'oxydation du plutonium (IV) en contact avec la solution, ce qui entraînerait une augmentation de la vitesse de dissolution du solide, Pu(IV) étant moins soluble que Pu(V) ou Pu(VI). L'oxydation du plutonium (IV) par l'oxygène dissous dans la solution électrolyte a déjà été mise en évidence lors d'étude portant sur la dissolution de PuO_2 [Has-02], suivant la réaction :

$$PuO_2 + (x/2)\, O_2 \Rightarrow PuO_{2+x} \qquad \textbf{(63)}$$

La non participation des ions nitrate dans le processus d'oxydation du plutonium (IV) du solide est cohérente avec le fait que log ($R_{H,t}$) varie linéairement avec l'activité en protons, quelle que soit la concentration en nitrate.

Comme pour les autres solides étudiés, le mécanisme de dissolution fait probablement intervenir deux étapes : la protonation des sites de surface (Th(IV), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI)) formant le complexe activé puis le détachement de ces complexes suivant les réactions suivantes :

$$\mathbf{>Th-OH_2^+ + (\mathit{n}-1)\,H_2O \rightarrow Th(OH)_\mathit{n}^{(4-\mathit{n})+} + \mathit{n}\,H^+} \qquad \textbf{(64)}$$

$$\mathbf{>Pu(IV)-OH_2^+ + (\mathit{n}-1)\,H_2O \rightarrow Pu(OH)_\mathit{n}^{(4-\mathit{n})+} + \mathit{n}\,H^+} \qquad \textbf{(65)}$$

$$\mathbf{>Pu(V)-OH_2^+ + (\mathit{n}-1)\,H_2O \rightarrow Pu(OH)_{\mathit{n}-2}^{(3-\mathit{n})+} + (\mathit{n}+2)\,H^+} \qquad \textbf{(66)}$$

$$\mathbf{>Pu(VI)-OH_2^+ + (\mathit{n}-1)\,H_2O \rightarrow PuO_2(OH)_{\mathit{n}-2}^{(4-\mathit{n})+} + (\mathit{n}+2)\,H^+} \qquad \textbf{(67)}$$

IV. Conclusion générale sur les expériences de lixiviation

Lors de notre étude, l'influence de plusieurs paramètres sur la dissolution de ThO_2, $Th_{1-x}U_xO_2$ et $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ tels que le pH, la force ionique, la température et la nature de la solution électrolyte ainsi que la morphologie du solide et le taux de substitution du thorium, a pu être étudiée.

La vitesse de dissolution de ThO_2 est directement dépendante de la concentration en protons et n'est pas modifiée par la présence d'ions nitrate et chlorure. L'ordre partiel par rapport aux protons est, dans ces milieux, voisin de 0,3. En revanche, la vitesse de dissolution de ce solide augmente en présence d'ions sulfate, cette espèce complexant les sites de surface du solide pour former un complexe activé permettant une solubilisation plus importante du thorium.

Dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, les vitesses de dissolution dépendent également de la concentration en protons mais aussi fortement du potentiel électrochimique des solutions électrolytes. L'uranium (IV) est très peu soluble mais il s'oxyde facilement en uranium (VI), formant des composés plus solubles. Des conditions de lixiviation oxydantes liées à la présence d'oxygène dissous, d'ions nitrate ou d'acide nitreux conduisent donc à l'oxydation à la surface de l'uranium (IV) et à l'augmentation importante des vitesses de dissolution des composés. En revanche, la fraction molaire en uranium contenue dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ est primordiale quant à la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV).

D'après nos résultats expérimentaux, la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) est faible vis à vis de la vitesse de dissolution du solide lorsque :

- la fraction molaire en uranium, x, est inférieure à celle du thorium dans le solide, en milieu HNO_3 à pH ≥ 1
- la lixiviation a lieu en milieu HCl (jusqu'à 1M), sous atmosphère inerte, pour une fraction molaire en uranium allant jusqu'à 53% (les expériences n'ayant pas été effectuées pour des compositions plus riches en uranium).

Dans ces conditions expérimentales, les ordres partiels par rapport aux protons sont voisins de ceux déterminés pour ThO_2 mais les vitesses de dissolution sont plus importantes du fait de l'oxydation de l'uranium (IV).

Par ailleurs, la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) est supérieure à la vitesse de dissolution du solide lorsque :

- la fraction molaire en uranium devient supérieure à celle du thorium dans le solide en milieu HNO_3
- en milieu HNO_3 concentré (1M et 5M), quelle que soit la composition de la solution solide $Th_{1-x}U_xO_2$.

Dans ces conditions expérimentales, les ordres partiels par rapport aux protons deviennent proches voire supérieurs à 1. Les analyses des échantillons lixiviés ont mis en évidence de fortes quantités d'uranium (VI) à la surface des grains (XPS) et au sein même des grains (SAX). La composition des solides lixiviés a donc été modifiée et les vitesses de dissolution déterminées sont probablement celles de solides oxydés de type $Th_{1-x}U_xO_{2+y}$.

Comme pour le dioxyde de thorium, la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ augmente en présence d'ions sulfate du fait de la complexation probable des sites de surface par les ions sulfate et hydrogénosulfate, plus complexants que les ions nitrate ou chlorure.

Dans chaque cas, la congruence de la dissolution a pu être vérifiée, à l'exception de la solution solide la moins soluble ($Th_{0,76}U_{0,24}O_2$) et pour des durées de lixiviation très courtes (inférieures à 100 jours). Dans ces conditions, la dissolution était toujours légèrement surstœchiométrique en uranium, ce qui a été expliqué par un lavage incomplet des solides.

Les tests de lixiviation effectués sur $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ ont montré que la vitesse de dissolution de ce composé, comme pour ThO_2, augmente proportionnellement à la concentration en protons, quelle que soit la force ionique du lixiviat. La vitesse de dissolution normalisée plus importante pour ce solide par rapport à celle de ThO_2 peut être interprétée, soit par l'oxydation du plutonium tétravalent conduisant à une solubilisation plus rapide du plutonium (cependant, la congruence de la dissolution n'a pu être vérifiée), soit par l'effet radiolytique due à l'activité spécifique élevée des échantillons ou encore à la formation de colloïdes lors de la lixiviation, liée au traitement thermique moins élevé de ces solides.

Les tests de dissolution effectués sur des échantillons frittés conduisent aux mêmes vitesses de dissolution normalisées déterminées sur des échantillons pulvérulents de compositions identiques mais la variation de surface spécifique peut fausser les résultats dans le cas de composés plus solubles.

En milieu oxydant, ThO_2 possède une vitesse de dissolution environ 10^6 fois plus faible que celle d'UO_2, l'actuel combustible nucléaire dont plusieurs pays étudient la possibilité de stockage direct en profondeur. Le combustible au thorium apparaît donc comme étant beaucoup plus sûr si l'on considère le conditionnement dans des matrices spécifiques pour le

combustible UO_2, que le combustible à l'uranium dans l'optique du stockage du combustible irradié.

Les taux de lixiviation normalisés des solides ThO_2, $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$, qui représentent les compositions s'approchant le plus d'un combustible à base de thorium, ont été évaluées par extrapolation pour un pH de 5,5 (eau distillée) à partir des valeurs des ordres partiels par rapport aux protons et des constantes de vitesse de dissolution obtenues en milieu nitrique, et/ou chlorhydrique. Cette extrapolation permet de comparer les vitesses normalisées de dissolution de ces solides à celles répertoriées dans la littérature de matériaux particulièrement insolubles à savoir les matrices actuellement envisagées dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. Ces vitesses ne prennent pas en compte la formation de phases secondaires néoformées bien que le thorium précipite rapidement pour de telles valeurs de pH (dès que pH $\geq$ 2). Les conditions se rapprochent donc de la lixiviation en mode dynamique ce qui induira des vitesses de dissolution majorées.

Les valeurs des énergie apparentes d'activation déterminées grâce aux tests de lixiviation effectués à différentes températures permettent également de faire une extrapolation de ces vitesses pour une température de 90°C, proches des conditions réelles de stockage. Les forts écarts observés entre les différentes valeurs de ces énergies suivant les solides nous conduiront à prendre en compte la valeur la plus importante, et donc la plus pessimiste, c'est à dire 45 $kJ.mol^{-1}$. Les valeurs des taux de lixiviation normalisés et extrapolés à pH = 5,5, à 25°C et 90°C, sont regroupées dans le Tableau 42, comparativement à celles d'autres matrices de stockage.

Solide	Référence	R_L ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	Température
ThO_2	**cette étude**	3.10^{-9} (HNO_3) -10^{-10} (HCl)	25°C
ThO_2	**cette étude**	8.10^{-8} (HNO_3) - $2,5.10^{-9}$ (HCl)	90°C
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	**cette étude**	$5,5.10^{-8}$ (HNO_3) - $3,5.10^{-7}$ (HCl)	25°C
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	**cette étude**	$1,5.10^{-6}$ (HNO_3) - $8,5.10^{-6}$ (HCl)	90°C
$Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$	**cette étude**	9.10^{-10} (HNO_3)	25°C
$Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$	**cette étude**	$2,3.10^{-8}$ (HNO_3)	90°C
$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$	**[Tho-00]**	3.10^{-6}	90°C
$LaPO_4$	**[Sal-83]**	$1,2.10^{-6}$	90°C
Apatite	**[Val-98]**	2.10^{-3}	25°C
$ZrSiO_4$	**[Hel-99]**	$4,6.10^{-5}$	90°C
Zirconolite	**[Gli-94]**	10^{-3}	90°C
Synroc	**[Har-98]**	$10^{-4} – 10^{-3}$	70°C

Tableau 42 : Taux de lixiviation normalisés extrapolés à pH = 5,5 et à différentes températures et comparés avec ceux de matrices diverses.

Bien que les expériences de lixiviation des composés d'oxydes à base de thorium contenant d'autres actinides tétravalents tels que l'uranium et le plutonium aient été réalisées dans des conditions oxydantes, défavorables comparativement aux conditions des sites de stockage, les vitesses de dissolution des solides étudiés sont extrêmement faibles par rapport à celles de la plupart des matériaux de stockage actuellement étudiés, et ce, même si des hypothèses pessimistes ont pu être considérées (pas de formation de phases secondaires néoformées et valeur de l'énergie apparente d'activation de la réaction de dissolution majorée).

En conclusion, les vitesses de dissolution de ces solides, de compositions proches de celle d'un combustible au thorium de type oxyde à la sortie du réacteur, sont extrêmement faibles et le stockage direct du combustible irradié en milieu naturel apparaît envisageable en site géologique profond.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Aag-82] : P. Aagard, H.C. Helgeson, *Am. J. Sci.*, **1982**, 237, 282.

[Aka-94] : M. Akabori, T. Shiratori, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **1994**, 31(6), 539.

[Bar-99] : K. Barthelet, *Rapport de DEA*, Université Paris XI, Orsay, **1999**.

[Blu-88] : A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, **1988**, 431, 331.

[Bra-96] : P.V. Brady, W.A. House, *Surface-controlled dissolution and growth of minerals, Physics and Chemistry of mineral surface*, eds. P.V. Brady, CRC Press Inc., Albuquerque, **1996**, 225.

[Bru-90] : J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomènech, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1990**, 55, 647.

[Bru-95] : J. Bruno, I. Casas, E. Cera, J. de Pablo, J. Giménez, M.E. Torrero, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 353, 601.

[Bru-98] : J. Bruno, J. de Pablo, T. Eriksen, B. Grambow, *Development of a kinetic model for the dissolution of the UO_2 spent nuclear fuel*, technical report TR-98-22, **1998**, Svensk Kärnbränsllehantering AB.

[Cas-94] : I. Casas, J. Giménez, V. Marti, M.E. Torrero, J. de Pablo, *Radiochimica Acta*, **1994**, 66-67, 23.

[Cho-95] : L. Chou, R. Wollast, *Am. J. Sci.*, **1985**, 963, 258.

[Dac-97] : N. Dacheux, J. Aupiais, *Analytical Chemistry*, **1997**, 69, 13, 2275.

[Dac-99] : N. Dacheux, A.C. Thomas, B. Chassigneux, E. Pichot, V. Brandel, M. Genet, *« Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. »*, Eds. D.J. Wronkiewicz, J.H. Lee, **1999**, 85, 556.

[Dac-03] : N. Dacheux, N. Clavier, A-C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J-E. Lartigue, C. Guy, **2003**, à paraître dans CRADS-Chimie.

[Dav-64] : W. Davies, *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1964**, 26, 1069.

[Eri-95] : T.E. Eriksen, U.B. Eklund, L. Werme, J. Bruno, *Journal of Nuclear Materials*, **1995**, 227, 76.

[Eyr-35] : H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 107, 3.

[For-86] : R.S. Forsyth, L.O. Werme, J. Bruno, *Journal of Nuclear Materials*, **1986**, 138, 1.

[Fur-86] : G. Furrer, W. Stumm, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1986**, 1847, 50.

[Gen-02] : M.Genet, *communication privée*, **2002**.

[Gim-97] : J. Giménez, J. de Pablo, M.E. Torrero, I. Casas, *Radiochimica Acta*, **1997**, 78, 21.

[Gli-94] : P. Mc Glinn, K.P. Hart, E.H. Loi, E.R. Vance, *"Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc."*, Eds. T. Murakami, R.C. Ewing, **1994**, 353, 847.

[Gre-84] : H.D. Greiling, K.H. Lieser, *Radiochimica Acta*, **1984**, 35, 79.

[Gre-92] : I. Grenthe, *"Chemical Thermodynamics of Uranium"*, Chemical Thermodynamics Volume 1, **1992**, OCDE, Nuclear energy Agency, Eds. H. Wanner, I. Forest, North-Holland.

[Gre-97] : I. Grenthe, I. Puigdomenech, Scientific Editors, **1997**, *OCDE*, Nuclear energy Agency, Paris.

[Gre-97bis] : I. Grenthe, A.V. Plyasunov, K. Spahiu, *"Modelling in aquatic chemistry"*, **1997**, 325, OCDE, Nuclear energy Agency, Eds. I. Grenthe, I. Puigdomenech.

[Gui-00] : S. Guibert, M.J. Guittet, N. Barré, M. Gauthier-Soyer, P. Trocellier, D. Gosset, Z. Andriambololona, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 282, 75.

[Gui-02] : S. Guibert, M.J. Guittet, N. Barré, M. Gauthier-Soyer, P. Trocellier, Z. Andriambololona, *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, 75.

[Ham-72] : W.J. Hamer, Y.C. Wu, *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, REF. Data 1, 1047.

[Har-98] : K.P. Hart, E.R. Vance, R. Stanojevic, *"Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, Mat. Res. Soc. Symp. Proc."*, Eds. D.J. Wronkiewicz, J.H. Lee, **1998**, 556, 173.

[Has-02] : J.M. Haschke, V.M. Oversby, *Journal of Nuclear Materials*, **2002**, 305, 187.

[Hel-84] : H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagard, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1984**, 2405, 78.

[Hel-99] : K.B. Helean, W. Lutze, R.C. Ewing, *"Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IV"*, Eds. J.C. Marra, G.T. Candler, **1999**, 93, 297.

[Hub-01] : S.Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N.Dacheux, N. Baglan, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 297, 206.

[Kno-99] : R. Knopp, V. Neck, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **1999**, 86, 101.

[Lan-01] : A. Landgren, H. Ramebäck, *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 75.

[Las-84] : A.C. Lasaga, *J. Geophys. Res.*, **1984**, 4009, 89.

[Las-95] : A.C. Lasaga, *"Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals"*, Ed. A.F. White, S.L. Brantley, Rev. Mineral., **1995**, 23, 31.

[Las-97] : A.C. Lasaga, *« Kinetic Theory in the Earth Sciences »*, **1997**, PRINCETON Series in Geochemistry.

[Luc-01] : J.F. Luchini, thèse : *« Influence de la radiolyse α de l'eau sur l'altération de la matrice UO_2 du combustible nucléaire usé »*, Université Paris XI, Orsay, N° ordre 6628, **2001**.

[Moi-01] : P. Moisy, *communication privée*, **2001**.

[Nec-01] : V. Neck, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 1.

[Nec-02] : V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, 485.

[Nec-03] : V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, 253.

[Ola-98] : D.R. Olander, *Journal of Nuclear Materials*, **1998**, 252, 121.

[Ost-94] : E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1994**, 613, 58.

[Ost-95] : E. Östhols, M. Malmström, *Radiochimica Acta*, **1995**, 68, 113.

[Pab-95] : J. de Pablo, J. Giménez, M.E. Torrero, I. Casas, E. Cera, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 353, 609.

[Pab-99] : J. De Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M. Rovira, L. Duro, J. Bruno, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1999**, 63, 19/20, 3097.

[Pit-73] : K.S. Pitzer, G. Mayorga, *The Journal of Physical Chemistry*, **1973**, 77, 19, 2300.

[Rai-99] : D. Rai, N.J. Hess, A.R. Felmy, D.A. Moore, M. Yui, P. Vitorge, *Radiochimica Acta*, **1999**, 86, 89.

[Rin-88] : A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm, *"Radioactive Waste Forms for the Future"*, W. Lutze, R.C. Ewing (Eds.), **1988**, North-Holland Press, Amsterdam.

[Ron-00] : V.V. Rondinella, Hj. Matzke, J. Cobos, T. Wiss, *Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 527.

[Ros-91] : N.M. Rose, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1991**, 55, 3273.

[Sal-83] : B.C. Sales, C.W. White, L.A. Boatner, *"Nuclear and Chemical Waste Management"*, **1983**, 4, 281.

[Sch-81] : J. Schott, R.A. Berner, E.L. Sjoberg, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1981**, 45, 2123.

[Ser-98] : J.A. Serrano, J.P. Glatz, E.H. Toscano, D. Papaioannou, J. Barrero, M. Coquerelle, *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 271-273, 573.

[Sil-64] : L.G. Sillén, *"Stability Constants of Metal-Ion Complexes"*, Section I : Inorganic Ligands, Special Publication N°17, **1964**, London : The Chemical Society, Burlington House, W.1.

[Sto-82] : S.T. Sto, J.A. Pask, *Journal of the American Ceramic Society*, **1982**, 65, 360.

[Str-02] : S. Stroes-Gascoyne, F. King, J.S. Betteridge, F. Garisto, *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, 603.

[Stu-83] : W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Chem. Acta*, **1983**, 593, 56.

[Stu-92] : W. Stumm, *"Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems"*, Ed. W. Stumm, J. Wiley, Interscience, New-York, **1992**, 157.

[Sun-97] : S. Sunder, D.W. Shoesmith, N.H. Miller, *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 244, 66.

[Sun-00] : S. Sunder, N.H. Miller, *Journal of Nuclear Materials*, **2000**, 279, 118.

[Tay-96] : P. Taylor, W.H. Hocking, L.H. Johnson, R.J. McEachern, S. Sunder, *Nuclear Technology*, **1996**, 116, 222.

[Ter-03] : O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New Journal of Chemistry*, **2003**, 27, 957.

[Tho-00] : A.C. Thomas, thèse : *« Etude de la dissolution du phosphate diphosphate de thorium : aspect cinétique, aspect thermodynamique (analyse des phases néoformées) »*, Université Paris XI, Orsay, IPNO-T-00.09, **2000**.

[Tro-95] : P. Trocellier, J.P. Gallien, C. Cachoir, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1995**, 104, 547.

[Val-98] : E. Valsami-Jones, K.V. Radnagsttodir, A. Putnis, D. Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, *Chem.. Biol.*, **1998**, 151, 215.

CHAPITRE IV : LIXIVIATION
ASPECT THERMODYNAMIQUE

PARTIE IV : LIXIVIATION DE ThO_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}U_xO_2$, ASPECT THERMODYNAMIQUE

Comme cela a été exposé dans le chapitre précédent, les concentrations des solutions électrolytes en actinides dissous sont contrôlées dans un premier temps après dissolution du solide initial par la cinétique de dissolution de ces solides. Dans un second temps, ces concentrations sont contrôlées par des équilibres thermodynamiques dès lors que la saturation du lixiviat est atteinte. Cette saturation peut conduire à la précipitation d'une ou plusieurs phases secondaires néoformées qu'il sera important de caractériser afin d'en déterminer les produits de solubilité. L'ensemble des phases néoformées sera étudié dans la dernière partie de ce manuscrit.

Les conditions expérimentales employées lors des tests de lixiviation, à savoir en mode statique, favorisent la saturation du lixiviat puisque la solution est faiblement renouvelée, contrairement aux tests de lixiviation entrepris en mode dynamique. Pour notre part, la précipitation de phases secondaires néoformées n'intervient pas systématiquement pour chaque échantillon lixivié, même après des temps de contact supérieurs à 1000 jours. De manière générale, cette saturation se produit d'autant plus rapidement que le solide est soluble mais également d'autant plus rapidement que la solution électrolyte est moins acide bien que les vitesses de dissolution soient plus faibles dans ces conditions. C'est pourquoi nous n'avons pu observer la saturation du lixiviat que dans le cas des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ riches en uranium ($x \geq 0,67$) lors des tests entrepris en milieu acide ($1 \leq pH \leq 4$). Les tests de lixiviation ont été entrepris dans HNO_3 pour des durées de lixiviation importantes (300 à 1000 jours) et les résultats qui en découlent proviennent des mêmes tests qui ont permis de déterminer les vitesses de dissolution normalisées des solides étudiés.

Compte tenu des très faibles quantités de phases secondaires néoformées, leur caractérisation physico-chimique par diffraction des rayons X, par spectroscopie de photoélectrons X et par microscopie électronique à balayage s'est avérée délicate et n'a pas permis de caractériser une phase néoformée différente du solide étudié. Néanmoins, les calculs de produits de solubilité effectués à partir des résultats expérimentaux ont permis de confirmer les hypothèses posées quant à la formule chimique de ces phases.

I. Rappels théoriques concernant la solubilité des matériaux Définition du produit de solubilité

I.1 Définition du produit de solubilité

Par dissolution progressive d'un composé ionique dans l'eau, la saturation du surnageant finit par être atteinte à partir d'une certaine quantité de solide dissous. Avant saturation, le composé se dissout intégralement alors qu'après saturation, toute adjonction du composé à la solution ne conduit plus à sa dissolution apparente, mais à son accumulation à l'état solide dans le mélange. En fait, lorsque la saturation du lixiviat est atteinte, un état quasi-stationnaire paraît être observé lorsque les vitesses de précipitation et de dissolution sont voisines. Dans ces conditions, l'état d'équilibre entre les deux phases du système, l'une solide et l'autre liquide, peut être décrit par :

$$A_nB_m \text{ (solide)} \Leftrightarrow n\, A^{m+} \text{ (aqueux)} + m\, B^{n-} \text{ (aqueux)} \quad \textbf{(68)}$$

Cet équilibre est caractérisé dans les conditions standards de pression et de température [Gre-92] par sa constante thermodynamique K_{sp}, appelée produit de solubilité, définie à partir de la loi d'action de masse, comme étant le produit des concentrations des espèces constitutives du solide (les coefficients d'activité sont alors égaux à 1 et les concentrations sont assimilées aux activités) et celles présentes en solution, élevées à la puissance des coefficients stœchiométriques de ces espèces dans le solide, selon :

$$K_{sp} = [A^{m+}]^n \times [B^{n-}]^m \quad \textbf{(69)}$$

Le produit de solubilité peut être alors extrapolé à force ionique nulle. Les concentrations en espèces constitutives du solide mesurées en solution sont alors remplacées par leurs activités. Les coefficients d'activité des ions sont calculés à partir de la théorie de l'interaction spécifique. Le produit de solubilité à force ionique nulle, K^0_{sp}, s'écrit alors :

$$K^0_{sp} = (a_{A^{m+}})^n \times (a_{B^{n-}})^m = [A^{m+}]^n \times [B^{n-}]^m \times (\gamma_{A^{m+}})^n \times (\gamma_{B^{n-}})^m \quad \textbf{(70)}$$

où $a_{A^{m+}}$ et $a_{B^{n-}}$ représentent les activités respectives des ions A^{m+} et B^{n-},
et $\gamma_{A^{m+}}$ et $\gamma_{B^{n-}}$ sont les coefficients d'activité des ions A^{m+} et B^{n-}.

Le produit des concentrations des espèces dissoutes et constitutives du solide ne peut être supérieur au produit de solubilité de ce solide : la précipitation ou l'absence de dissolution du solide initial en est la conséquence directe. La quantité maximale de solide pouvant être dissous par unité de volume dans une solution ne contenant pas initialement les ions

constitutifs du solide est appelée solubilité, et notée S. Ainsi, si l'équilibre thermodynamique est atteint en l'absence d'ajout d'ions communs, la solubilité à force ionique nulle s'écrit :

$$S = [A^{m+}] / n = [B^{n-}] / m \quad \textbf{(71)}$$

La relation entre la solubilité du solide et son produit de solubilité est donc :

$$K^0_{sp} = (n\,S)^n \times (m\,S)^m = n^n m^m S^{(n+m)} \quad \textbf{(72)}$$

I.2 Détermination expérimentale du produit de solubilité

La détermination du produit de solubilité peut être effectuée expérimentalement par la mesure des concentrations des espèces constitutives du solide et dissoutes lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Deux techniques permettent d'étudier cet équilibre :

- approche de l'équilibre par sursaturation :

les espèces constitutives du solide sont introduites en excès, sous forme dissoute, en solution de manière à ce que le produit des concentrations de ces espèces, élevées aux coefficients stœchiométriques respectifs, soit supérieur au produit de solubilité du solide étudié. Les espèces en solution précipitent alors pour former le solide considéré. Cependant, la vitesse de précipitation peut être lente, notamment à température ambiante, ce qui requiert d'effectuer plusieurs prélèvements à différents intervalles de temps afin de s'assurer que les concentrations en espèces dissoutes soient constantes au cours du temps, ce qui garantit alors l'établissement d'équilibre thermodynamique.

- approche de l'équilibre par sous-saturation :

le solide dont le produit de solubilité doit être déterminé est introduit en excès dans une solution ne contenant aucun de ses éléments constitutifs. La dissolution du solide s'arrête lorsque la saturation de la solution est atteinte et, par conséquent, lorsque les concentrations des espèces dissoutes sont constantes au cours du temps. Il est également nécessaire d'effectuer plusieurs mesures successives des concentrations en espèces dissoutes de manière à s'assurer de l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre peut survenir au bout d'un temps très long dans le cas de très faible vitesse de dissolution du solide.

L'obtention de l'équilibre thermodynamique permettant de déterminer le produit de solubilité d'un solide est schématisé sur la Figure 78 qui représente l'évolution des concentrations des espèces dissoutes suivant les deux approches précédemment décrites.

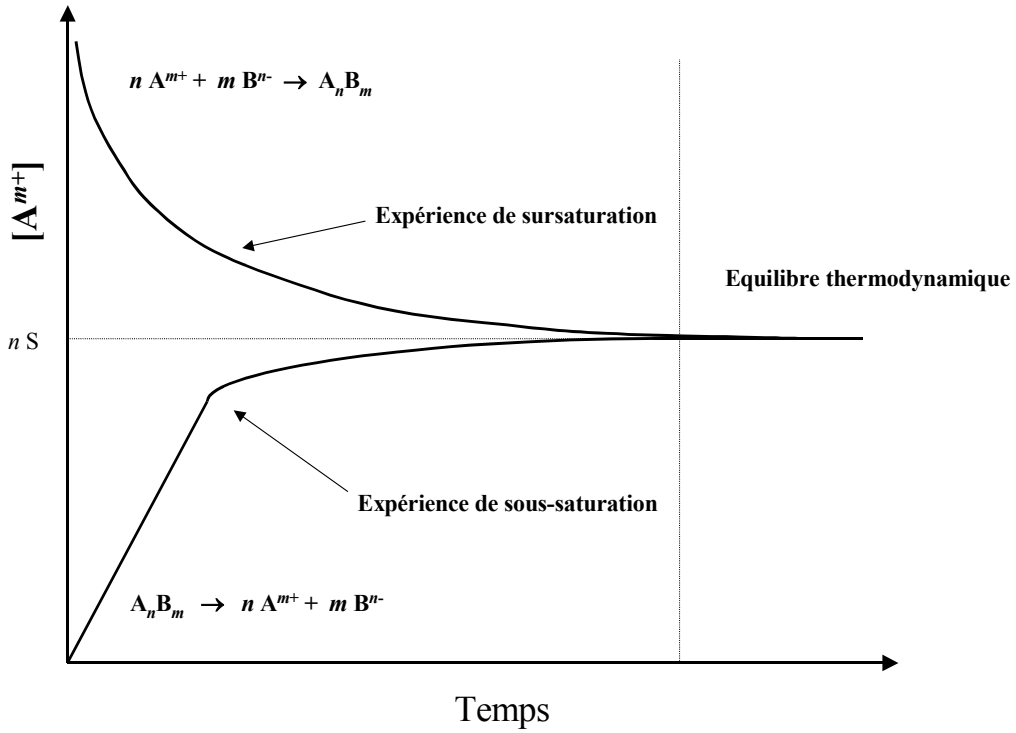


Figure 78 : Evolution de la concentration en solution de l'ion A^{m+}, constitutif du solide A_nB_m, lors de la précipitation de ce solide par sursaturation et par sous-saturation.

Après avoir mesuré les concentrations en éléments dissous dans la solution électrolyte saturée, les coefficients d'activité des ions participant à la précipitation de la phase solide doivent être calculés (ce calcul a été réalisé suivant la théorie de l'interaction spécifique pour cette étude), ce qui permet alors d'accéder aux valeurs des produits de solubilité des phases précipitées.

II. Synthèse et caractérisation de l'hydroxyde de thorium, $Th(OH)_4$

Comme cela a déjà été mentionné, plusieurs courbes représentatives de la dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3 ont mis en évidence la formation d'une phase néoformée. Très rapidement, en considérant plusieurs résultats mentionnés dans la littérature, il est apparu que le tétrahydroxyde de thorium était une phase potentielle intéressante pour appréhender les résultats obtenus. Dans ces conditions, nous nous sommes consacrés à la préparation de ce solide.

D'après la littérature, l'hydroxyde de thorium est supposé se former lors de la dissolution des oxydes à base de thorium, soit directement à la surface des solides soit par précipitation du thorium dissous. En effet, le produit de solubilité de ce composé est extrêmement faible

(log K^0_{sp} ($Th(OH)_4$ (amorphe)) = - 47,0 ± 0,8 à force ionique nulle [Nec-01, Nec-02]) et devrait être rapidement atteint lors des expériences de dissolution de ThO_2.
La caractérisation de l'hydroxyde de thorium synthétisé et des oxydes à base de thorium lixiviés devraient, s'il s'agit des mêmes solides, conduire à la mise en évidence de cette phase secondaire.

II.1. Préparation de l'hydroxyde de thorium

L'hydroxyde de thorium est obtenu directement par précipitation du thorium tétravalent, Th^{4+}, par des ions hydroxyde. Pour cela, le nitrate de thorium, $Th(NO_3)_4$, $5H_2O$, est dissous dans l'eau déionisée à raison de 15 $g.L^{-1}$ ($2{,}6.10^{-2}$ M) puis une solution titrée d'hydroxyde de sodium 10^{-1}M de volume double est alors ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique à la vitesse de 60 $mL.h^{-1}$. L'excès d'ions hydroxyde permet une précipitation quantitative du thorium. Le précipité d'hydroxyde de thorium est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée, filtré sur verre fritté puis séché sous vide.

La réaction de précipitation correspond à :

$$Th^{4+} + 4\ OH^- \longrightarrow Th(OH)_4 \downarrow \qquad \textbf{(73)}$$

L'hydroxyde de thorium ainsi préparé est généralement considéré dans la littérature soit comme un dioxyde de thorium hydraté et amorphe noté ThO_2, nH_2O ou ThO_2(am), soit comme un hydroxyde de thorium anhydre, $Th(OH)_4$ [Nec-01,Nec-02,Nec-03].

II.2. Observations par microscopie électronique à balayage

La taille et la morphologie des grains de $Th(OH)_4$ fraîchement synthétisé puis séché ont été visualisés par microscopie électronique à balayage. Les micrographies de ce composé sont présentées sur les Figures 79a et 79b.

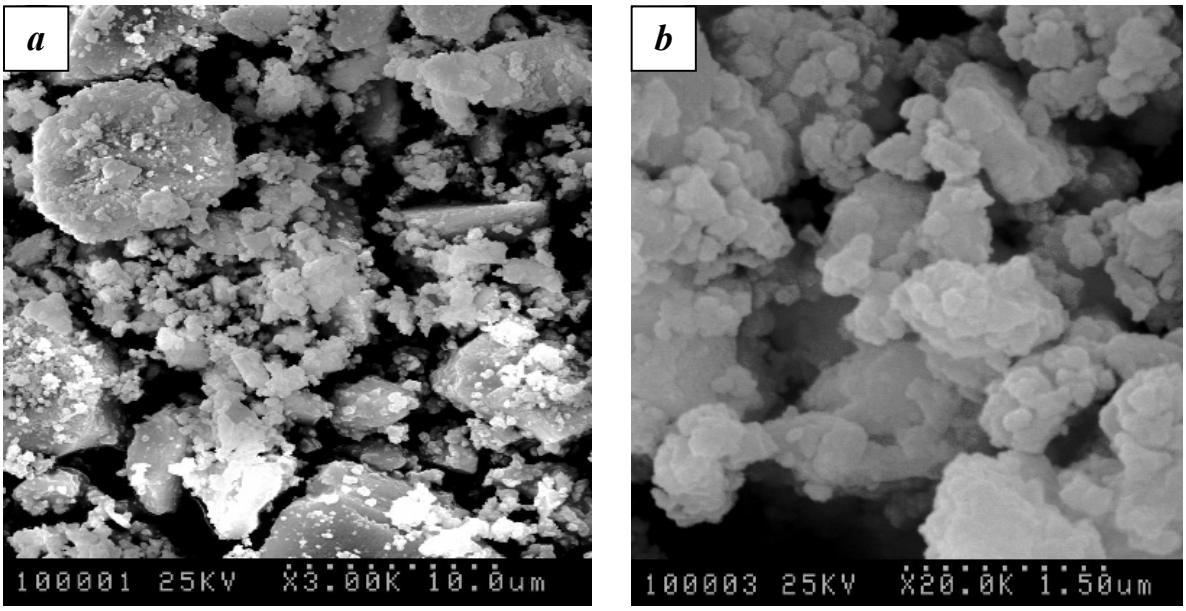


Figure 79 : Observation par MEB de $Th(OH)_4$

A la vue de ces micrographies, le solide apparaît constitué de grains de très faible taille (0,1-0,5 µm) formant de nombreux agrégats dont la taille peut atteindre 10µm et dont la morphologie n'est pas clairement définie.

II.3. Caractérisation par XPS

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée pour étudier la surface de $Th(OH)_4$. Le pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène (O_{1s}) de $Th(OH)_4$ fraîchement synthétisé est présenté sur la Figure 80.

Les énergies de liaison des composantes obtenues après décomposition ont été fixées en considérant celles déjà déterminées pour ThO_2, c'est à dire :

- 529,5 ± 0,2 eV pour un atome oxygène lié au thorium sous forme d'oxyde (Th–O),
- 531,5 ± 0,2 eV pour un atome oxygène engagé dans une liaison O-H tout en étant lié au thorium,
- 533,0 ± 0,2 eV pour un atome oxygène appartenant à une molécule d'eau et lié au thorium.

La largeur à mi-hauteur de ces composantes a été maintenue à 2,2 eV de même que la distribution : 60% lorentzienne - 40% gaussienne.

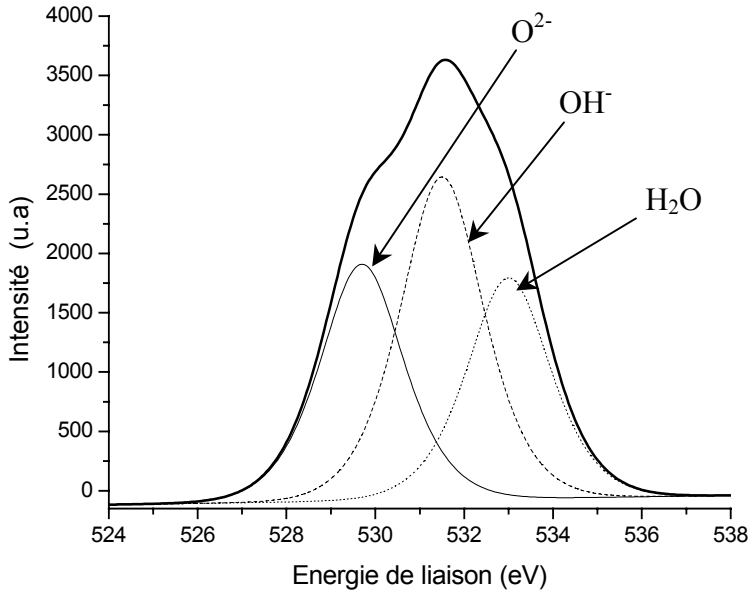


Figure 80 : Pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène de $Th(OH)_4$ fraîchement préparé.

Contrairement à ThO_2, la contribution la plus importante est celle de l'oxygène engagé dans une liaison hydroxyde, toutefois, il persiste une proportion non négligeable d'oxygène engagé dans une liaison de type oxyde, ainsi que de l'oxygène provenant de molécules d'eau adsorbées à la surface du solide.

III. Analyses des courbes de dissolution obtenues

Les courbes représentant l'évolution des pertes de masses normalisées ou des concentrations des actinides dissous obtenues lors des tests de lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3 permettent d'observer, indirectement dans un premier temps, la formation d'une ou plusieurs phases secondaires néoformées dès lors que la concentration de l'un des éléments dissous demeure constante au cours du temps. Bien que l'équilibre thermodynamique soit plus rapidement atteint lorsque la température augmente, les expériences de dissolution ayant permis d'effectuer les calculs de produits de solubilité se sont déroulées à température ambiante (25°C).

Après avoir déterminé ces concentrations à l'état d'équilibre, la spéciation de chaque élément dissous sera étudiée ce qui permettra d'effectuer par la suite les calculs des produits de solubilité. La spéciation des espèces dissoutes a été réalisée au moyen du logiciel CHESS **[Van-99]**.

III.1 Mise en évidence de la saturation sur les courbes de dissolution

Les courbes de dissolution présentant un plateau ont déjà été présentées dans le chapitre précédent. Il s'agit de celles correspondant aux solutions solides $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixiviées dans HNO_3 pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 3 ainsi que celle de la solution solide $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixiviée dans HNO_3 10^{-4}M (force ionique fixée à 0,1M pour chaque solution d'électrolyte).

Deux situations distinctes sont alors à considérer :

- seule la perte de masse normalisée du thorium atteint un plateau alors que celle de l'uranium continue d'augmenter en fonction du temps. La dissolution est alors incongruente, du fait de la précipitation sélective du thorium, mais a toutes les chances de demeurer stœchiométrique (HNO_3 10^{-3}M et 10^{-4}M),

- les pertes de masses normalisées $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ sont égales pour chaque durée de lixiviation indiquant une dissolution congruente et donc stœchiométrique du solide (HNO_3 10^{-1}M et 10^{-2}M).

III.1.1. Dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ dans HNO_3 10^{-3}M et 10^{-4}M

L'évolution des pertes de masses normalisées $N_L(Th)$ et $N_L(U)$ obtenues lors de la dissolution de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M est présentée, à titre d'exemple, sur la Figure 81, pour des temps de contact entre le solide et la solution électrolyte s'étendant jusqu'à près de 800 jours. Ces courbes ont la même allure que celles obtenues en effectuant les tests de lixiviation de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans le même milieu ou de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans HNO_3 10^{-4}M.

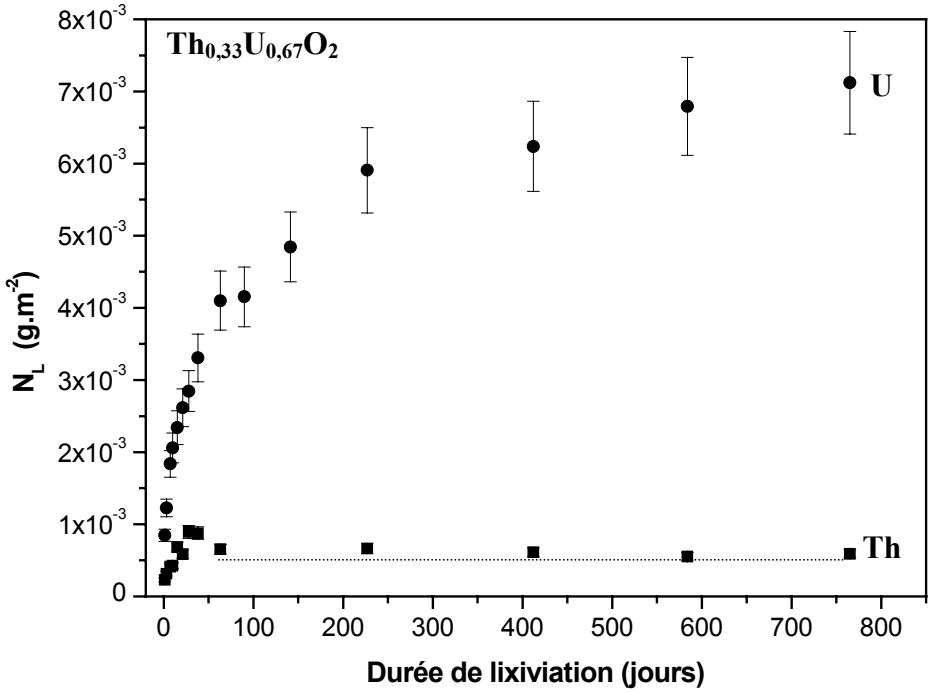


Figure 81 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (■) et N_L(U) (●) obtenues lors de la lixiviation de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M (S/V = 160 cm^{-1}).

La perte de masse normalisée N_L(Th) devient constante à partir d'environ 50 jours de lixiviation ce qui met en évidence la précipitation de cet élément suite à sa dissolution. Par ailleurs, l'uranium ne précipite pas puisque sa perte de masse normalisée continue d'augmenter en fonction de la durée de lixiviation ; cependant, au-delà de 100 jours, on observe un ralentissement de la vitesse normalisée de dissolution. Comme cela a pu être mis en évidence précédemment, l'uranium est présent en solution au degré d'oxydation (VI) alors que le thorium reste tétravalent : les cations tétravalents étant plus facilement hydrolysables que les cations hexavalents, il est donc logique d'observer une précipitation sélective du thorium par rapport à l'uranium (VI).

III.1.2. Dissolution des solutions solides $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M et 10^{-2}M

Les évolutions des pertes de masses normalisées N_L(Th) et N_L(U) obtenues lors de la dissolution de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M sont présentées, à titre d'exemple, sur la Figure 82, pour des durées de contact entre le solide et la solution s'étendant jusqu'à 800 jours. Ces

courbes ont la même allure que celles obtenues en effectuant les tests de lixiviation de ce solide dans HNO_3 10^{-2}M ainsi que de celles de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M et 10^{-2}M.

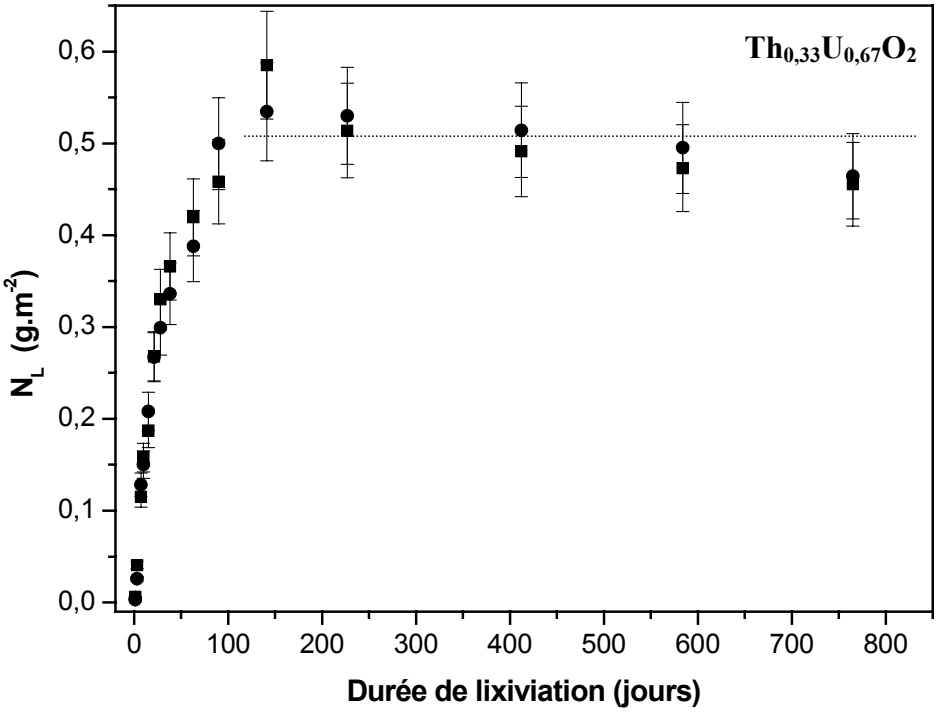


Figure 82 : Evolution des pertes de masse normalisées N_L(Th) (■) et N_L(U) (●) obtenues lors de la lixiviation de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ dans HNO_3 10^{-1}M (S/V = 160 cm^{-1}).

Les pertes de masse normalisées N_L(Th) et N_L(U) sont maintenant constantes et égales à partir d'une durée de lixiviation d'environ 100 jours alors que le solide étudié n'est pas entièrement dissous. Comme l'uranium est au degré d'oxydation (VI) et que le thorium est au degré d'oxydation (IV) dans le lixiviat, il semblerait que la dissolution du solide initial soit stoppée dès lors que le thorium précipite, l'uranium hexavalent ne pouvant précipiter dans ces conditions expérimentales. Il est alors probable que le thorium précipite à la surface des grains, créant ainsi une pellicule susceptible de bloquer la dissolution telle que, par exemple, un gel d'altération. La quantité de thorium dissous est beaucoup plus importante que dans le cas des solutions solides lixiviées dans HNO_3 10^{-3}M et 10^{-4}M puisque les vitesses de dissolution sont supérieures : la formation de phases secondaires néoformées est donc plus importante dans les milieux les plus acides, au point de se déposer sur toute la surface des grains et de ralentir considérablement voir d'arrêter le processus de dissolution.

Une autre hypothèse pourrait être formulée : le produit de solubilité du solide lixivié pourrait être atteint et conduire à un arrêt de la dissolution du solide ou alors, la dissolution du solide se poursuit et la phase néoformée, identique au solide lixivié, précipite, ces deux réactions ayant lieu à la même vitesse. Néanmoins, cette hypothèse est à écarter du fait de l'oxydation

de l'uranium (IV) en uranium (VI) au cours de la dissolution : les espèces dissoutes ne sont plus identiques aux espèces constitutives du solide ce qui empêchent d'établir un état d'équilibre thermodynamique dans le lixiviat pour chacun des deux éléments.
Enfin, pour expliquer la constance des concentrations de thorium et d'uranium au cours du temps, il est important également de considérer la précipitation d'une phase secondaire néoformée de même stœchiométrie en thorium et en uranium que la solution solide initiale. Toutefois, comme les degrés d'oxydation de l'uranium et du thorium dissous sont différents, il paraît peu probable qu'un tel composé puisse précipiter. Le thorium précipite pour des valeurs de pH très inférieures à celles de l'uranium (VI) et la coprécipitation de l'uranium (VI), entraîné par le thorium, ne peut avoir lieu dans des proportions aussi importantes, l'uranium (IV) étant majoritaire par rapport au thorium dans les solutions solides considérées ici.

Le blocage de la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par formation d'une phase secondaire néoformée, contenant principalement du thorium, sur la surface des grains, semble donc être, à ce stade de la discussion, l'hypothèse la plus plausible. Compte tenu des ions présents en solution et comme cela a été évoqué à plusieurs reprises, le seul composé susceptible de précipiter dans nos conditions expérimentales semble être l'hydroxyde de thorium, de formule $Th(OH)_4$.

III.1.3. Récapitulatif des résultats expérimentaux

Les résultats relatifs à la précipitation de phases secondaires néoformées sont regroupés dans le Tableau 43 où figurent pour chaque solide lixivié dans un milieu donné, le temps à partir duquel la saturation de la solution électrolyte est atteinte. Y figurent aussi le pourcentage de solide dissous à saturation ainsi que les concentrations en thorium et en uranium correspondantes.

Tableau 43 : Concentrations en thorium et en uranium à saturation des lixiviats, temps nécessaires pour atteindre la saturation et fractions de solide dissous pour plusieurs compositions de $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviées dans HNO_3.

Solide	Milieux	Temps nécessaire à la saturation du lixiviat	solide dissous	$C_{Th,\ sat}$ (M)	$C_{U,\ sat}$ (M)
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	HNO_3 10^{-4}M	20 jours	0,012 %	$1,4.10^{-8}$	/
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	HNO_3 10^{-3}M	15 jours	0,25 %	$1,2.10^{-5}$	/
	HNO_3 10^{-2}M	90 jours	4,6 %	8.10^{-4}	$2,2.10^{-3}$
	HNO_3 10^{-1}M	100 jours	45 %	10^{-2}	2.10^{-2}
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	HNO_3 10^{-3}M	3 jours	0,2 %	4.10^{-6}	/
	HNO_3 10^{-2}M	140 jours	4,1 %	7.10^{-4}	3.10^{-3}
	HNO_3 10^{-1}M	140 jours	50 %	9.10^{-3}	3.10^{-2}

Les concentrations en thorium à la saturation du lixiviat sont quasi identiques, quel que soit le solide étudié, pour une valeur de pH donné, ce qui confirme bien qu'une phase néoformée contenant du thorium précipite dans ces conditions expérimentales. Cette concentration de thorium à saturation diminue lorsque le pH de la solution électrolyte augmente : la phase néoformée contenant du thorium précipite d'autant plus rapidement que la concentration en ions hydroxyde est importante. Ces constatations sont en parfait accord avec la précipitation d'hydroxyde de thorium.

III.2 Spéciation des espèces présentes en solution

Afin de calculer les produits de solubilité des phases secondaires néoformées, les spéciations du thorium et de l'uranium dans les lixiviats ont été considérées. Pour ce faire, le logiciel CHESS a été utilisé car il permet, entre autre, de prendre en considération plusieurs facteurs tels que la température et la force ionique. Les valeurs des constantes d'équilibre utilisées lors de ces calculs sont reportées dans les Tableaux 44 et 45.

Tableau 44 : Equilibres considérés pour la spéciation du thorium.

Equilibre	log K^0 (25°C)	Référence
$Th^{4+} + H_2O \Leftrightarrow Th(OH)^{3+} + H^+$	-2,2	**[Nec-00]**
$Th^{4+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Th(OH)_2^{2+} + 2\ H^+$	-6,0	**[Nec-00]**
$Th^{4+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow Th(OH)_3^{+} + 3\ H^+$	-11,0	**[Nec-00]**
$Th^{4+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Th(OH)_4\,(aq) + 4\ H^+$	-17,0	**[Nec-00]**
$2\ Th^{4+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Th_2(OH)_2^{6+} + 2\ H^+$	-6,5	**[Che-00]**
$4\ Th^{4+} + 8\ H_2O \Leftrightarrow Th_4(OH)_8^{8+} + 8\ H^+$	-21,8	**[Che-00]**
$6\ Th^{4+} + 15\ H_2O \Leftrightarrow Th_6(OH)_{15}^{9+} + 15\ H^+$	-37,7	**[Che-00]**
$Th^{4+} + NO_3^- \Leftrightarrow Th(NO_3)^{3+}$	0,67	**[Sil-64]**

Tableau 45 : Equilibres considérés pour la spéciation de l'uranium [Che-00].

Equilibre	log K^0 (25°C)
$UO_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)^+ + H^+$	-5,2
$UO_2^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_2\,(aq) + 2\ H^+$	-10,3
$UO_2^{2+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_3^- + 3\ H^+$	-19,2
$UO_2^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$	-33,0
$2\ UO_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_2(OH)^{3+} + H^+$	-2,7
$2\ UO_2^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+$	-5,6
$3\ UO_2^{2+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4\ H^+$	-11,9
$3\ UO_2^{2+} + 5\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^{+} + 5\ H^+$	-15,6
$3\ UO_2^{2+} + 7\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_7^{-} + 7\ H^+$	-31,1
$4\ UO_2^{2+} + 7\ H_2O \Leftrightarrow (UO_2)_4(OH)_7^{+} + 7\ H^+$	-21,9
$UO_2^{2+} + NO_3^- \Leftrightarrow UO_2(NO_3)^+$	0,28

A titre d'exemple, les courbes de spéciation du thorium ($C_{Th} = 4.10^{-6}$ M) et de l'uranium ($C_U = 3.10^{-3}$ M) dissous sont présentées sur les Figures 83 et 84 dans nos conditions expérimentales ($C_{H^+} = C_{NO_3} = 10^{-1}$M). Les réactions de précipitation n'ont pas été prises en compte lors du calcul de spéciation puisque les concentrations en actinides dissous ont pu être mesurées directement en solution par ICP-MS.

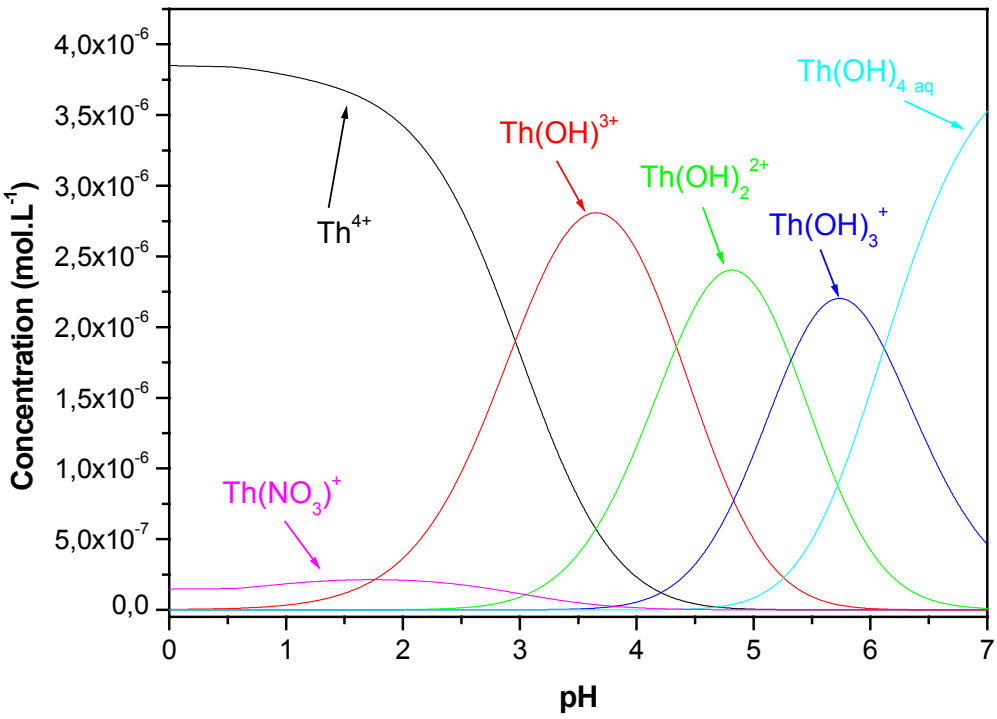


Figure 83 : Spéciation du thorium (C_{Th} = 4.10^{-6} M) en milieu nitrique (C_{NO_3} = 0,1M).

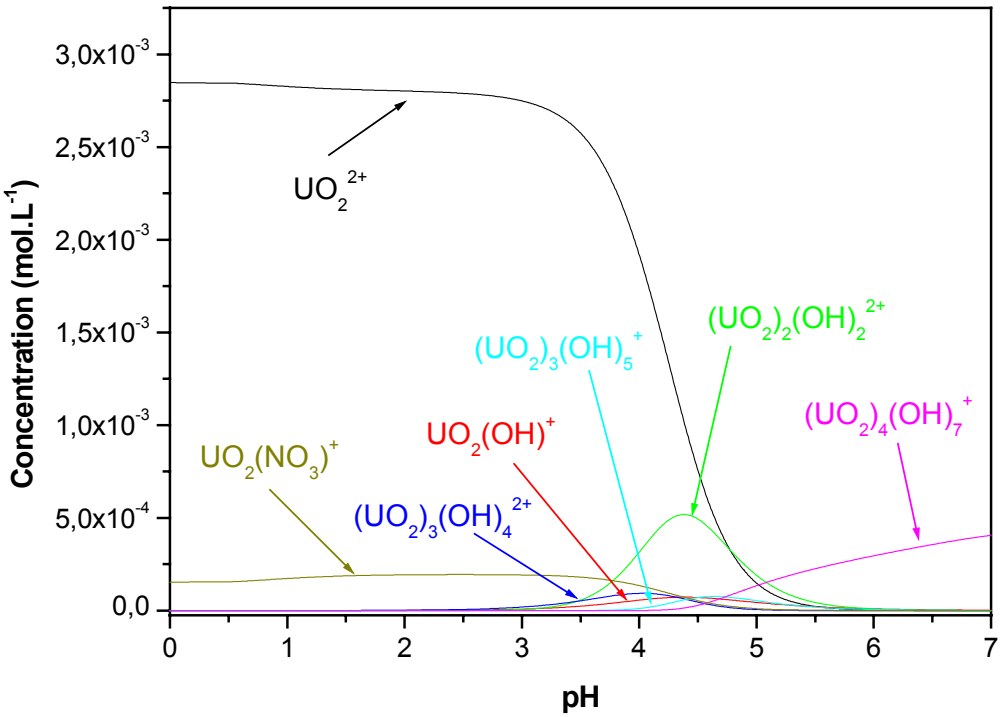


Figure 84 : Spéciation de l'uranium (VI) (C_U = 3.10^{-3} M) en milieu nitrique (C_{NO_3} = 0,1M).

Les concentrations des différentes espèces présentes dans les lixiviats, déterminées à partir du logiciel CHESS, sont regroupées dans le Tableau 46 pour le thorium et dans le Tableau 47 pour l'uranium pour plusieurs conditions expérimentales initiales. Les espèces polycationiques ont été omises du fait de leurs très faibles concentrations pour les valeurs de pH des solutions électrolytes.

Tableau 46 : Spéciation du thorium en milieu nitrique (C_{NO_3} = 0,1M).

Conditions expérimentales	$[Th^{4+}]$	$[Th(OH)^{3+}]$	$[Th(OH)_2^{2+}]$	$[Th(OH)_3^{+}]$	$[Th(OH)_4(aq)]$	$[Th(NO_3)^{3+}]$
HNO_3 10^{-4}M, $C_{Th} = 1{,}4.10^{-8}$M	8.10^{-10}M	$8{,}9.10^{-9}$M	$4{,}1.10^{-9}$M	$1{,}9.10^{-10}$M	$1{,}5.10^{-12}$M	$5{,}1.10^{-11}$M
HNO_3 10^{-3}M, $C_{Th} = 4.10^{-6}$M	$1{,}8.10^{-6}$M	2.10^{-6}M	$9{,}1.10^{-8}$M	$4{,}3.10^{-10}$M	$3{,}3.10^{-13}$M	$1{,}1.10^{-7}$M
HNO_3 10^{-3}M, $C_{Th} = 1{,}2.10^{-5}$M	$5{,}4.10^{-6}$M	6.10^{-6}M	$2{,}7.10^{-7}$M	$1{,}3.10^{-9}$M	$9{,}9.10^{-13}$M	$3{,}4.10^{-7}$M
HNO_3 10^{-2}M, $C_{Th} = 8.10^{-4}$M	$6{,}9.10^{-4}$M	$7{,}2.10^{-5}$M	$3{,}1.10^{-7}$M	$1{,}5.10^{-10}$M	$1{,}1.10^{-14}$M	$4{,}1.10^{-5}$M
HNO_3 10^{-2}M, $C_{Th} = 7.10^{-4}$M	6.10^{-4}M	$6{,}3.10^{-5}$M	$2{,}8.10^{-7}$M	$1{,}3.10^{-10}$M	$9{,}7.10^{-15}$M	$3{,}6.10^{-5}$M
HNO_3 10^{-1}M, $C_{Th} = 9.10^{-3}$M	$8{,}6.10^{-3}$M	$6{,}6.10^{-5}$M	$2{,}3.10^{-8}$M	$9{,}4.10^{-13}$M	$6{,}6.10^{-18}$M	$3{,}6.10^{-4}$M
HNO_3 10^{-1}M, $C_{Th} = 10^{-2}$M	$9{,}5.10^{-3}$M	$7{,}3.10^{-5}$M	$2{,}5.10^{-8}$M	10^{-12}M	$7{,}2.10^{-18}$M	$3{,}9.10^{-4}$M

Tableau 47 : Spéciation de l'uranium en milieu nitrique (C_{NO_3} = 0,1M).

Conditions expérimentales	$[UO_2^{2+}]$	$[UO_2(OH)^{+}]$	$[UO_2(OH)_2(aq)]$	$[UO_2(OH)_3^{-}]$	$[UO_2(OH)_4^{2-}]$	$[UO_2(NO_3)^{+}]$
HNO_3 10^{-2}M, $C_U = 2{,}2.10^{-3}$M	$2{,}1.10^{-3}$M	$5{,}5.10^{-7}$M	$3{,}1.10^{-10}$M	$5{,}3.10^{-17}$M	2.10^{-28}M	$1{,}2.10^{-4}$M
HNO_3 10^{-2}M, $C_U = 3.10^{-3}$M	$2{,}8.10^{-3}$M	$8{,}1.10^{-7}$M	$4{,}8.10^{-10}$M	8.10^{-17}M	$2{,}7.10^{-28}$M	$1{,}9.10^{-4}$M
HNO_3 10^{-1}M, $C_U = 3.10^{-2}$M	$2{,}8.10^{-2}$M	7.10^{-7}M	$3{,}8.10^{-11}$M	$6{,}8.10^{-19}$M	$1{,}8.10^{-31}$M	10^{-3}M
HNO_3 10^{-1}M, $C_U = 2.10^{-2}$M	$1{,}9.10^{-2}$M	$4{,}7.10^{-7}$M	$2{,}5.10^{-11}$M	$4{,}6.10^{-19}$M	$2{,}7.10^{-31}$M	$1{,}5.10^{-3}$M

IV. Localisation des phases secondaires néoformées

Comme cela vient d'être mentionné, le ralentissement puis le blocage de la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ provient de la formation d'une ou de plusieurs phases secondaires néoformées à la surface des grains. De manière à démontrer ce point, l'étude de la formation de ces phases secondaires en conditions de sursaturation a été entreprise dans les

mêmes conditions expérimentales que lors des tests de lixiviation. De même, l'analyse de l'évolution des concentrations en actinides dissous lors des tests de lixiviation de certaines solutions solides permet de localiser indirectement ces phases secondaires.

IV.1. Interprétation des courbes de dissolution par la diffusion

Selon la théorie de la dissolution par diffusion (Chapitre III paragraphe I.1.2), un élément constitutif du solide doit traverser par diffusion une épaisseur variable de solide (pouvant être un gel) située en périphérie du solide . Cela se traduit par une augmentation de la concentration de cet élément dans la solution électrolyte proportionnellement à la racine carrée de la durée de lixiviation.

Lors de la dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ dans HNO_3 10^{-4}M ou de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M, la saturation de la solution en thorium est rapidement atteinte (pour des durées de lixiviation comprises entre 3 et 20 jours) tandis que la concentration en uranium continue de croître en raison d'un degré d'oxydation (VI), empêchant sa précipitation. L'évolution de la perte de masse normalisée de l'uranium obtenue lors de la dissolution de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M est présentée sur la Figure 85 en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation. L'allure de la courbe de dissolution obtenue est similaire à celles obtenues pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et conduit donc aux mêmes conclusions.

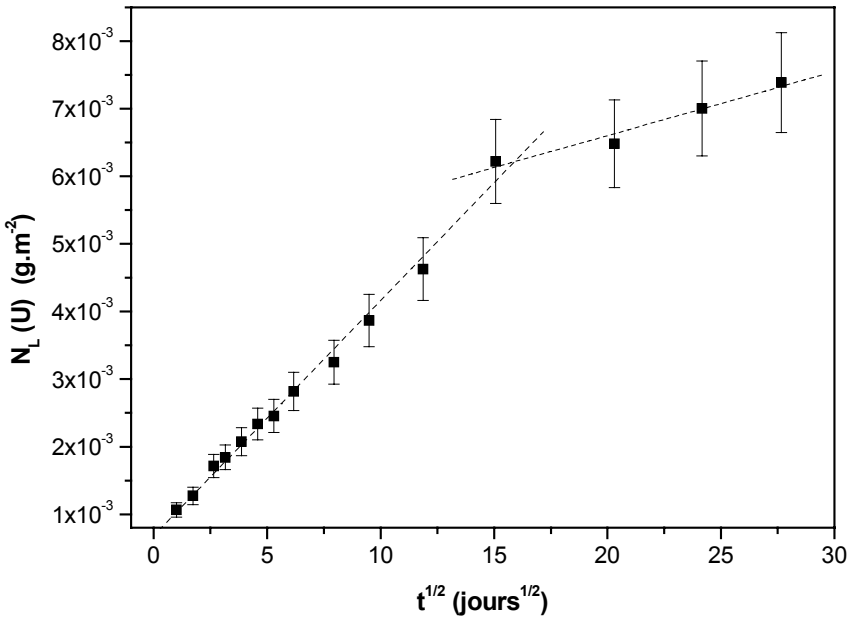


Figure 85 : Perte de masse normalisée $N_L(U)$ obtenue lors de la lixiviation de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation (S/V = 140 cm^{-1}).

La variation de la perte de masse normalisée de l'uranium obtenue lors de la dissolution de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-3}M est linéaire en fonction de la racine carrée de la durée de lixiviation jusqu'à une durée de lixiviation de 230 jours ainsi qu'entre 230 et 765 jours, mais avec une pente différente. Le passage en solution de l'uranium peut donc, dans ce cas précis, être contrôlé par sa diffusion dans une couche de phase secondaire néoformée contenant du thorium. L'épaisseur de cette couche peut augmenter au cours du temps puisqu'on observe une deuxième pente plus faible pour des durées de lixiviation supérieures. Néanmoins, l'épaisseur de cette couche ne peut être calculée étant donné que les coefficients de diffusion de l'uranium dans cette phase solide demeurent inconnus.

Du fait des vitesses de dissolution plus importantes de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ dans HNO_3 10^{-2}M et 10^{-1}M, la saturation en thorium est atteinte plus rapidement dans le lixiviat ce qui devrait conduire à la formation de phases secondaires néoformées en quantité plus importante. La solubilisation de l'uranium contenu dans ces composés semble donc être stoppé au cours du temps, mais devrait, en toute logique, être aussi contrôlée par diffusion à travers la couche de phase néoformée.

IV.2. Expériences de sursaturation

Afin de déterminer les produits de solubilité des phases secondaires néoformées, l'approche de l'équilibre thermodynamique a été entreprise en conditions de sursaturation. Afin de se rapprocher des conditions expérimentales des tests de lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$, une solution concentrée de nitrate de thorium et d'uranyle (C_{Th} = 0,8M, C_U = 0,05M et C_{HNO_3} = 2M) a été diluée 10 fois dans de l'eau distillée puis le pH a été ajusté à 1 par ajouts de KOH 1M, la température de cette expérience étant de 25°C. Cette expérience a également été effectuée en ajoutant à la solution d'électrolyte une pastille frittée de ThO_2 d'environ 200 mg faisant office d'amorce de précipitation ce qui peut se traduire par une accélération de la réaction de précipitation de la phase secondaire néoformée.
Les concentrations en thorium et en uranium déterminées dans le lixiviat par ICP-MS sont présentées sur la Figure 86 pour plusieurs durées.

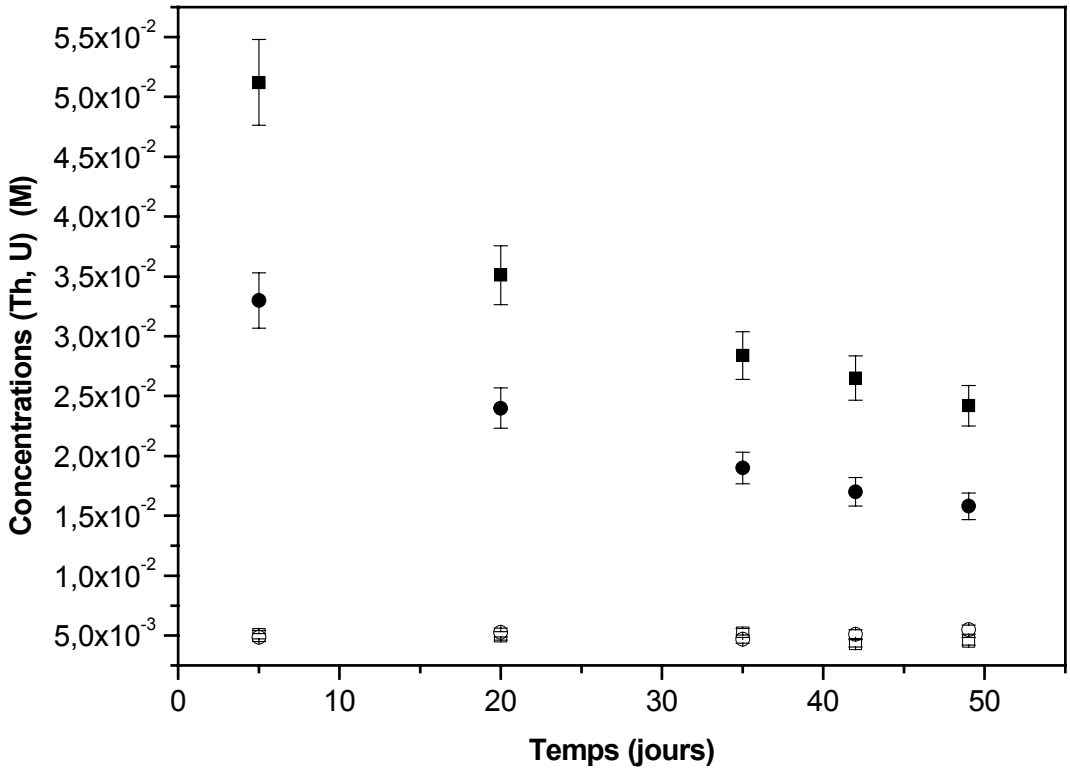


Figure 86 : Evolution des concentrations en thorium (symbole plein) et en uranium (symbole vide) de solutions HNO_3 10^{-1}M contenant initialement 8.10^{-2}M de thorium et 5.10^{-3}M d'uranium dissous avec (●/○) ou sans (■/□) amorce de précipité (fritté de ThO_2).

Comme cela était attendu, les concentrations en thorium en solution diminuent en fonction du temps ce qui indique la formation d'une phase secondaire néoformée contenant du thorium. Cette diminution est plus prononcée en présence d'une amorce de précipité (pastille frittée de ThO_2) : la précipitation de phase secondaire semble donc favorisée par la présence de cette phase solide. Dans ce cas, l'accélération de la précipitation peut être liée à une concentration locale en thorium plus élevée à la surface de la pastille qui peut favoriser ainsi la précipitation de la phase secondaire à la surface du solide. Elle constituerait alors une couche protectrice permettant le blocage de la dissolution du solide, conformément aux hypothèses évoquées dans les chapitres précédents.

Néanmoins, les vitesses de précipitation du thorium demeurent lentes puisqu'au bout de 50 jours, l'équilibre thermodynamique ne semble toujours pas atteint : les résultats expérimentaux relatifs à ce test de sursaturation ne seront donc pas retenus pour les calculs des produits de solubilité. La concentration en thorium dissous est voisine de $2,5.10^{-2}$M sans ajout d'amorce de précipité et de $1,7.10^{-2}$M avec ajout d'amorce de précipité contre 10^{-2}M lors des expériences de dissolution montrant explicitement l'obtention d'un équilibre entre la phase secondaire néoformée et les espèces dissoutes en solution. Ces vitesses de précipitation

ne peuvent être déterminées précisément du fait de la forme exponentielle des courbes obtenues.

Lors de ces tests de sursaturation, les concentrations en uranium restent constantes dans les solutions en fonction du temps, et égales à environ 5.10^{-3}M. Comme nous avons pu l'expliquer précédemment, la saturation en uranium de la solution électrolyte n'est pas atteinte pour de telles concentrations en uranium du fait de la présence de l'espèce UO_2^{2+} en solution. Cependant, cette expérience met en évidence le fait que l'uranium n'est pas coprécipité au sein de la phase secondaire néoformée contenant du thorium et qu'il n'y a pas de réactions d'adsorption de l'uranium sur la pastille frittée ou sur les parois du flacon.

V. Caractérisations physico-chimiques des phases secondaires néoformées

Afin de vérifier la composition de la (ou des) phase(s) secondaire(s) néoformée(s), plusieurs techniques physico-chimiques comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie de photoélectrons X et la microscopie électronique à balayage ont été employées sur des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ altérées en milieu nitrique.

Etant donné les faibles quantités de composés disponibles (entre 150 et 300 mg pour chaque échantillon lixivié), ces analyses n'ont pu être effectuées systématiquement sur chaque échantillon. Néanmoins, les échantillons susceptibles de présenter des quantités optimales de phases néoformées, c'est à dire les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ les plus riches en uranium (x = 0,67 et x = 0,81), ont été plus particulièrement étudiées.

V.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée en incidence rasante sur un échantillon pulvérulent de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixivié dans HNO_3 10^{-1}M durant 200 jours, sur les frittés de ThO_2 ayant subi les tests de sursaturation décrits dans le paragraphe précédent et sur des frittés de $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M et 10^{-3}M durant 150 jours.

Les diagrammes de diffractions des rayons X obtenus correspondent à ceux des solides initiaux et ne mettent pas en évidence de phases secondaires néoformées cristallisées. Seules les largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X augmentent légèrement après lixiviation (d'environ 30%) ce qui traduit un degré de cristallinité des solides lixiviés moindre par rapport aux solides initiaux ou la présence d'une ou de plusieurs phases secondaires amorphes.

Là encore, la formation d'une phase secondaire néoformée d'hydroxyde de thorium, amorphe, lors des tests de dissolution paraît compatible avec ces observations.

V.2. Observations par microscopie électronique à balayage

L'observation par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les échantillons de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M après atteinte de l'équilibre des concentrations en thorium et en uranium dissous. Les micrographies correspondantes sont présentées respectivement sur les Figures 87a et 87b.

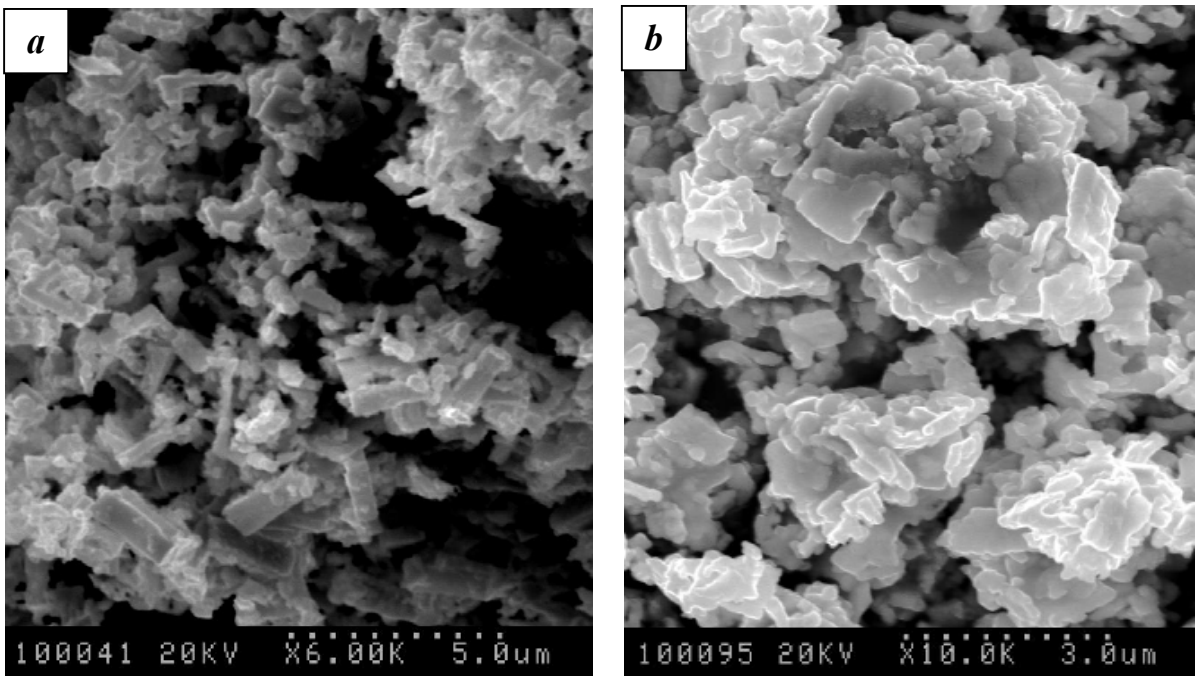


Figure 87 : Observation par MEB d'échantillons de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ (a) et de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ (b) lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M.

Les solides altérés dans HNO_3 10^{-1}M présentent de nombreux signes d'altération : les agglomérats de grains sont d'apparence grossière, différente de celle de ces mêmes solides non lixiviés tandis que les joints de grains ne sont pratiquement plus visibles. L'apparence floconneuse de la surface des solides lixiviés, surtout visible pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$, solide le plus soluble, rappelle celle de l'hydroxyde de thorium. L'échantillon de $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ ne semble pas être recouvert en totalité par cette couche d'apparence amorphe. Cependant, la très faible épaisseur de cette couche, pouvant être de l'ordre du nanomètre, peut faire qu'elle ne soit pas observable par microscopie électronique à balayage.

V.3. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X est particulièrement adaptée à l'analyse des phases secondaires néoformées à la surface des solides lixiviés (analyse sur 30 à 40 couches atomiques).

Chaque échantillon susceptible de présenter une précipitation de phases secondaires néoformées a été analysé par XPS après avoir été rincé avec la solution employée lors de la lixiviation puis séché sous vide durant 15 jours. Les résultats sont similaires pour tous les solides. A titre d'exemple, le pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène (O_{1s}) de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixiviée dans HNO_3 10^{-1}M durant 200 jours est présentée sur la Figure 88. Chaque paramètre (énergie de liaison, largeur à mi-hauteur, intensité, distribution) permettant de déconvoluer les pics de photoémission a été fixé de manière identique à ceux de ThO_2, $Th(OH)_4$ ou des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ (Chapitre Synthèses, paragraphe I.5.).

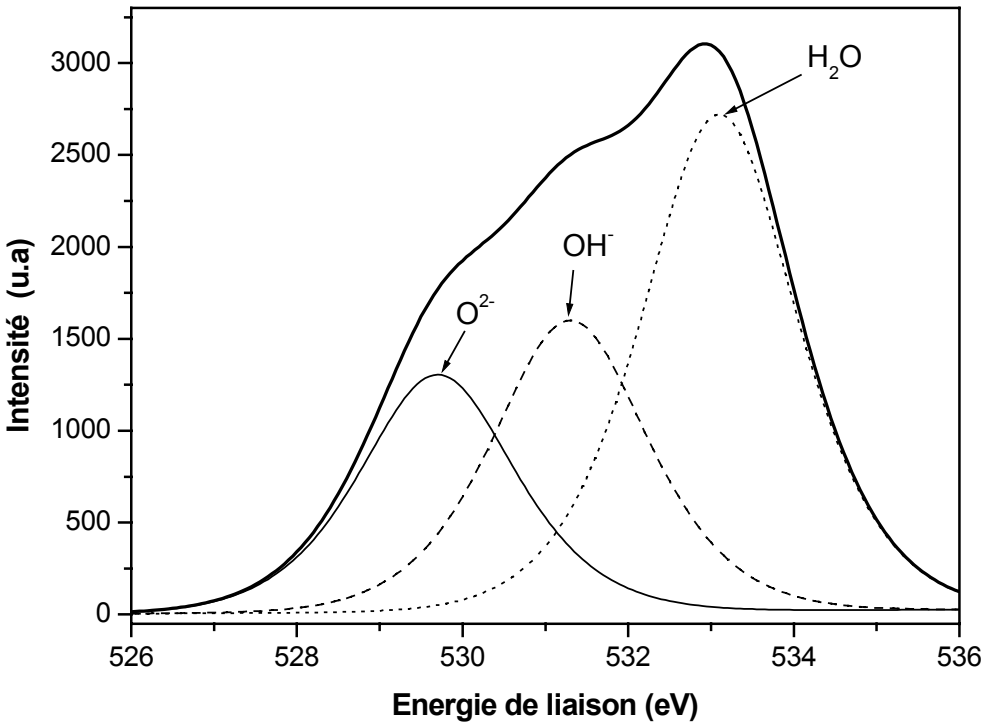


Figure 88 : Pic de photoémission de la raie 1s de l'oxygène de $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixivié dans HNO_3 10^{-1}M durant 200 jours.

Hormis une forte contribution en eau adsorbée sur les solides, les pics de photoémission de la raie 1s de l'oxygène comportent une contribution en ions hydroxyde liés aux actinides (thorium et uranium) plus importante que celle attribuée aux liaisons de type oxyde. La phase solide présente à la surface des échantillons de $Th_{1-x}U_xO_2$ lixiviés en milieu nitrique est donc hydratée et se rapproche, de par sa composition, de celle de l'hydroxyde de thorium.

En effectuant le rapport des aires des pics de photoémission relatifs au thorium et à l'uranium, il est possible de déterminer approximativement la fraction molaire en thorium à la surface du solide lixivié. Ce rapport est présenté dans le Tableau 48 pour plusieurs échantillons avant et après la lixiviation en milieu nitrique.

Tableau 48 : Fraction molaire de thorium des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ avant et après lixiviation dans HNO_3 déterminée à partir des résultats d'XPS.

Solide	Th/(U+Th) (PIXE et MASE) avant lixiviation	Th/(U+Th) (XPS) avant lixiviation	Conditions de lixiviation	Th/(U+Th) (XPS) après lixiviation
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	76 %	78 %	HNO_3 10^{-4}M (1000 jours)	87 %
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	33 %	35 %	HNO_3 10^{-3}M (800 jours)	62 %
			HNO_3 10^{-1}M (800 jours)	59 %
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	19 %	24 %	HNO_3 10^{-3}M (800 jours)	50 %
			HNO_3 10^{-1}M (200 jours)	46 %

Même si la détermination de la stœchiométrie par XPS est peu précise, les résultats observés sur les échantillons non altérés corroborent ceux déterminés par PIXE ou MASE.
Après lixiviation des solides dans HNO_3, la fraction molaire en thorium augmente sensiblement à la surface des solides pour tous les solides reportés dans le Tableau 48, ce qui n'était pas le cas pour les solides en cours de lixiviation, là où la dissolution était contrôlée cinétiquement. Il est fort probable que cette augmentation corresponde à la précipitation d'une phase secondaire néoformée significativement enrichie en thorium. Un appauvrissement en uranium dû à une dissolution sélective de l'uranium n'est pas possible étant donné les fortes concentrations en uranium présent dans les solutions solides étudiées : le passage en solution de l'uranium entraînerait le thorium en solution comme cela a pu être observé sur les courbes de dissolution.

A partir des analyses XPS, le dépôt d'une phase solide contenant exclusivement du thorium est clairement mis en évidence à la surface du solide ce qui confirme la formation d'une phase secondaire néoformée de type $Th(OH)_4$ ou ThO_2, $n H_2O$.

VI. Calculs des produits de solubilité

Comme cela vient d'être exposé, l'observation des courbes de lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3 ainsi que la caractérisation physico-chimique de la phase secondaire formée en aval de la réaction de dissolution laissent penser à la formation d'hydroxyde de thorium hydraté de type, $Th(OH)_4$ ou ThO_2, nH_2O. Il reste cependant à confirmer cette hypothèse en déterminant, par le calcul, le produit de solubilité à force ionique nulle de la phase précipitée à partir des données expérimentales acquises dans des conditions de saturation du lixiviat.

La réaction de précipitation du thorium sous forme d'hydroxyde peut s'écrire :

$$Th^{4+} + 4\ OH^- \Leftrightarrow Th(OH)_4 \downarrow \quad \textbf{(74)}$$

ou, si l'on se réfère à certains auteurs :

$$Th^{4+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow ThO_2, 2H_2O \downarrow + 4\ H^+ \quad \textbf{(75)}$$

Qu'il s'agisse d'hydroxyde de thorium, $Th(OH)_4$, amorphe, ou de dioxyde de thorium hydraté, ThO_2, $2H_2O$, amorphe ou cristallisé, les calculs des produits de solubilité de ces solides ne s'effectuent pas, en théorie, suivant le même calcul.

Le produit de solubilité apparent, K_{sp}, de l'hydroxyde de thorium peut donc être calculé directement à partir de la concentration en thorium dissous à saturation, en considérant l'équilibre (74), tel que :

$$K_{sp}\ (Th(OH)_4) = [Th^{4+}]_{sat}\ [OH^-]^4 \quad \textbf{(76)}$$

où $[Th^{4+}]_{sat}$ correspond à la concentration d'ions Th^{4+} libres en solution, déterminée en tenant compte de la concentration totale de thorium mesurée en solution par ICP-MS et de la spéciation de ces ions en solution.

Après avoir déterminé les coefficients d'activité de l'ion libre Th^{4+} et des ions hydroxyde en utilisant la théorie de l'interaction spécifique, le produit de solubilité à force ionique nulle, K^0_{sp}, de l'hydroxyde de thorium est alors obtenu d'après la relation :

$$K^0_{sp}\ (Th(OH)_4) = (a_{Th^{4+}})\ (a_{OH^-})^4 = [Th^{4+}]_{sat}\ (\gamma_{Th^{4+}})\ ([OH^-](\gamma_{OH^-}))^4 \quad \textbf{(77)}$$

où $a_{Th^{4+}}$ et a_{OH^-} représentent respectivement les activités des ions libres Th^{4+} et OH^-
$\gamma_{Th^{4+}}$ et γ_{OH^-} sont les coefficients d'activité respectifs des ions libres Th^{4+} et OH^-.

ce qui conduit à :

$$K^0_{sp}\,(Th(OH)_4) = K_{sp}\,(Th(OH)_4)\,(\gamma_{Th^{4+}})\,(\gamma_{OH^-})^4 \qquad \textbf{(78)}$$

Si l'on considère l'équilibre (75), le calcul théorique du produit de solubilité de ThO_2 hydraté devrait s'effectuer suivant la relation :

$$K^*_{sp}\,(ThO_2, 2H_2O) = [Th^{4+}]_{sat} / [H^+]^4 \qquad \textbf{(79)}$$

Une astérisque étant ajouté au produit de solubilité puisque un équilibre de protonation est introduit dans l'équilibre thermodynamique considéré.

Néanmoins, afin de pouvoir comparer nos résultats aux valeurs déjà publiées dans la littérature, les calculs des produits de solubilité ont été effectués suivant l'équation (77), quelle que soit la nature de la phase néoformée. Les produits de solubilité à force ionique nulle, K^0_{sp} de l'hydroxyde de thorium, déterminés dans nos conditions expérimentales sont reportés dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Valeurs de log K^0_{sp} des phases secondaires néoformées (hydroxyde de thorium) suite à la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3.

Solide initial	HNO_3	log K_{sp} (μ = 0,1 M)	log K^0_{sp} (μ = 0)
$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$	10^{-4}M	- 49,1 ± 0,2	- 51,2 ± 0,2
$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$	10^{-3}M	- 49,3 ± 0,2	- 51,4 ± 0,2
	10^{-2}M	- 51,2 ± 0,2	- 53,3 ± 0,2
	10^{-1}M	- 54,1 ± 0,2	- 56,3 ± 0,2
$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$	10^{-3}M	- 49,7 ± 0,2	- 51,9 ± 0,2
	10^{-2}M	- 51,2 ± 0,2	- 53,3 ± 0,2
	10^{-1}M	- 54,0 ± 0,2	- 56,2 ± 0,2

Les valeurs expérimentales des produits de solubilité de la phase néoformée calculées à force ionique nulle sont extrêmement faibles et n'apparaissent pas constantes en fonction du pH : le produit de solubilité est d'autant plus faible que le pH est élevé. A la vue de ces valeurs, il semble donc que la composition des phases secondaires néoformées dépende principalement du pH du lixiviat puisque, dans nos conditions pour un pH donné, le produit de solubilité de la phase secondaire est identique quel que soit le solide initial lixivié.

Afin de tenter d'identifier la phase secondaire précipitée, les valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyde ou du dioxyde de thorium, reportées dans la littérature, sont regroupées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Valeurs de log K^0_{sp} de $Th(OH)_4$, ThO_2, xH_2O et ThO_2 (cr).

Solide	Milieu	log K_{sp}	log K^0_{sp}	Référence
Th(IV) hydroxyde ou oxyde hydraté	$NaClO_4$ (0,1M)	- 44,7	- 46,8	**[Nab-64]**
ThO_2, xH_2O (am) (oxyde hydraté)	$NaClO_4$ (0,1M)	- 45,2	- 45,5	**[Rya-87]**
ThO_2, xH_2O (am) (oxyde hydraté)	NaCl (0,6M)		- 47,3	**[Fel-91]**
$Th(OH)_4$ (am)	$NaClO_4$ (0,5M)	- 43,5	- 46,6	**[Moo-89]**
ThO_2 (cr)	$NaClO_4$ (0,1M)	- 50,8	- 53,6	**[Moo-89]**
ThO_2, $2,5H_2O$ (microcristallin)	$NaClO_4$ (0,5M)	- 45,1	- 48,7	**[Öst-94]**
ThO_2 (cr) (colloïdale)	NaCl (0,5M)	- 49,5	- 52,8	**[Bun-00]**
$Th(OH)_4$ (am)	NaCl (0,5M)		- 47,0	**[Nec-02]**
ThO_2 (cr)	NaCl (0,5M)	- 49,9	- 53,2	**[Nec-03]**
ThO_2 (cr)	NaCl (0,5M)		- 56,9	**[Rai-03]**

Les valeurs du produit de solubilité extrapolé à force ionique nulle sont supérieures pour l'hydroxyde de thorium, $Th(OH)_4$ (log $K^0_{sp} \approx -47$) que pour ThO_2 cristallisé (log $K^0_{sp} \approx -53,2$ à -56,9). D'après ces valeurs, il semblerait que la phase secondaire formée au cours des tests de lixiviation des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu HNO_3, corresponde à ThO_2 (cr) pour des valeurs de pH inférieures à 2. En revanche, pour des valeurs supérieures de pH, le produit de solubilité de la phase précipitée augmente sensiblement pour se rapprocher de celle de $Th(OH)_4$. La composition de cette phase précipitée est donc, très certainement, constitué par un mélange de ThO_2 (cr) et $Th(OH)_4$ soit une phase de composition approximative de type ThO_2, xH_2O.

De manière à procéder à la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, les solubilités de l'hydroxyde de thorium et du dioxyde de thorium sont présentées sur la Figure 89 en fonction du pH. Nos résultats sont comparés à ceux reportés par Neck et *al* **[Nec-01]**.

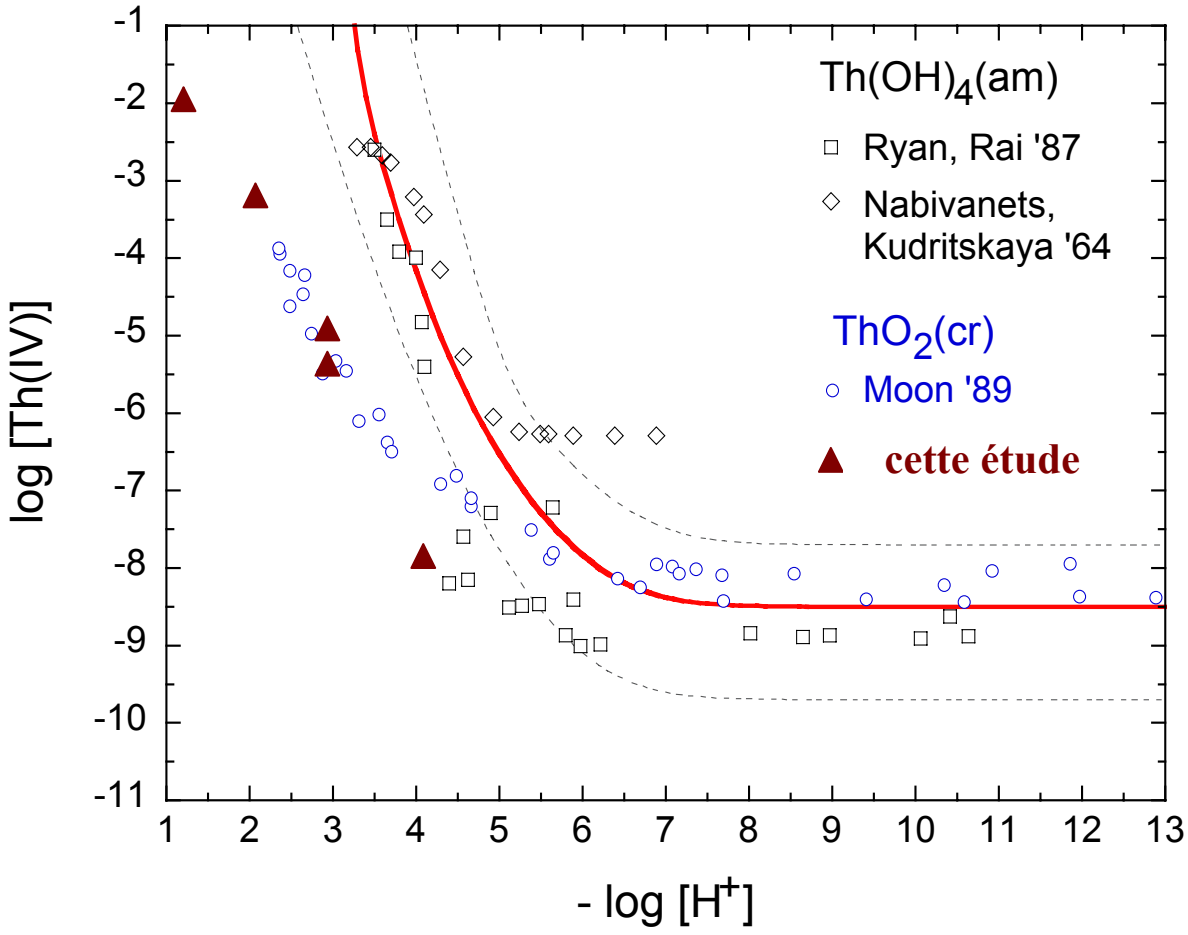


Figure 89 : Solubilités de ThO_2 et $Th(OH)_4$ en milieu $NaClO_4$ et KNO_3 (0,1M) en fonction du pH [Nec-01].

Bien que le sel de fond employé lors de nos tests de lixiviation (KNO_3) soit différent de celui utilisé lors des expériences de sursaturation de Moon et Ryan ($NaClO_4$), les valeurs de solubilité en thorium dans ces deux milieux sont comparables. Les données expérimentales déterminées lors de notre étude sont en bon accord avec celles déjà publiées et correspondent à une phase cristallisée de dioxyde de thorium pour des valeurs de pH inférieures à 3.

VII. Conclusion

Au cours des expériences d'altrération des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique, il est apparu que les concentrations en actinides dissous sont contrôlées thermodynamiquement au bout d'un certain temps par la précipitation d'une ou plusieurs phases secondaires néoformées. Cette phase précipitée apparaît d'autant plus rapidement que la solution solide est enrichie en uranium, ce qui est lié aux vitesses de dissolution plus élevées pour ces solides.

La caractérisation de cette phase, notamment par spectroscopie de photoélectrons X, ainsi que les concentrations en actinides dissous mesurées à l'équilibre ont permis de conclure que cette phase était formée consécutivement à la précipitation exclusive du thorium. La composition de la phase précipitée ThO_2, xH_2O ($x \leq 2$) correspond à un mélange des phases ThO_2(cr) et $Th(OH)_4$, la proportion de phase hydratée augmentant lorsque le pH du lixiviat augmente. Dans HNO_3 10^{-1}M, la phase néoformée est principalement ThO_2(cr) puisque nos valeurs de produits de solubilité sont égales à celles publiées pour ce composé.

La réaction de précipitation du thorium peut alors s'écrire suivant la relation suivante :

$$Th^{4+} + (2+x)\,H_2O \Leftrightarrow ThO_2, xH_2O + 4\,H^+ \qquad \textbf{(80)}$$

avec $x \leq 2$.

La formation de cette phase secondaire néoformée intervient dès lors que la saturation en thorium du lixiviation est atteinte et, du fait d'une concentration locale en thorium plus importante à proximité des grains de solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. La précipitation intervient à la surface des grains et a pour effet de former une couche d'épaisseur nanométrique protégeant le solide initial. La dissolution des solides se poursuit alors par des phénomènes diffusifs puis elle peut s'arrêter à partir d'une certaine épaisseur de phase précipitée et les concentrations en thorium dissous sont alors contrôlées thermodynamiquement en solution.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Bun-00] : T. Bundschuh, R. Knopp, J.I. Kim, Th. Fanghänel, *Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 625.

[Che-00] : Base de données Eq36 du logiciel CHESS version 2.5, JCHESS version 1.0.

[Fel-91] : A.R. Felmy, D. Rai, M.J. Mason, *Radiochimica Acta*, **1991**, 55, 177.

[Gre-92] : I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, *"Chemical Thermodynamics of Uranium"*, **1992**, Eds. H. Wanner, I. Forest, Elsevier Amsterdam.

[Moo-89] : H.C. Moon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1989**, 10, 3, 270.

[Nab-64] : B.I. Nabivanets, L.N. Kudritskaya, *Ukr. Khim. Zh.*, **1964**, 30, 891.

[Nec-00] : V. Neck, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 815.

[Nec-01] : V. Neck, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 1.

[Nec-02] : V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, 485.

[Nec-03] : V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, 253.

[Öst-94] : E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1994**, 88, 625.

[Rai-03] : D. Rai, M. Yui, D.A. Moore, *Journal of Solution Chemistry*, **2003**, 32, 1.

[Rya-87] : J.L. Ryan, D. Rai, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 4140.

[Sil-64] : L.G. Sillén, *"Stability Constants of Metal-Ion Complexes"*, Section I : Inorganic Ligands, Special Publication N°17, **1964**, London : The Chemical Society, Burlington House, W.1.

[Van-99] : J. Van der Lee, L. de Windt, *CHESS Tutorial and Cookbook. Rapport technique n° LHM/RD/99/05*, **1999**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'appréhender les mécanismes de dissolution de ThO_2 et d'oxydes mixtes à base de thorium tels que $Th_{1-x}U_xO_2$ et $Th_{1-x}Pu_xO_2$ dans des milieux aqueux oxygénés ou inertes. Certaines de ces céramiques ont des compositions proches de celles des nouveaux combustibles de type MOX à base de thorium qui pourraient, éventuellement, être utilisés dans les réacteurs de génération future. Le dioxyde de thorium étant un composé très peu soluble, ce nouveau type de combustible peut former sa propre matrice de confinement en vue d'un stockage direct en site géologique profond. Les actinides, pouvant être introduits dans la céramique ThO_2 en tant qu'éléments fissiles comme c'est le cas de l'uranium 233 ou 235 ou du plutonium 239, possèdent plusieurs degrés d'oxydation stables plus solubles que les actinides tétravalents et, par conséquent, peuvent entraîner une modification du comportement de la céramique primaire vis à vis de la dissolution. Il nous a paru donc important d'étudier la dissolution de tels solides d'un point de vue cinétique et thermodynamique, en fonction de plusieurs paramètres afin de tenter de fournir une contribution à la compréhension des mécanismes qui régissent la dissolution de solides complexes comme les solutions solides.

Dans un premier temps, ce travail a nécessité la synthèse de nombreux solides : oxydes purs, ThO_2 et UO_2, et oxydes mixtes de diverses compositions : $Th_{1-x}U_xO_2$ (x = 0,11 ; 0,24 ; 0,37 ; 0,53 ; 0,67 ; 0,81 et 0,91) et $Th_{1-x}Pu_xO_2$ (x = 0,13 ; 0,32 et 0,66). Ces solides ont été synthétisés par précipitation en milieu oxalique puis calcinés à haute température sous atmosphère réductrice pour $Th_{1-x}U_xO_2$ et sous air pour ThO_2 et $Th_{1-x}Pu_xO_2$. Tous les échantillons ont été caractérisés en utilisant diverses techniques physico-chimiques d'analyse : DRX, MEB, MET, XPS, SAX, PIXE et MASE. La caractérisation structurale des solides a montré que tous les oxydes mixtes synthétisés forment des solutions solides homogènes, le paramètre de maille de la structure cristalline de ces solides variant linéairement avec le taux de substitution du thorium par l'autre actinide tétravalent (uranium ou plutonium) suivant la loi de Vegard.

La mise en forme de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ par frittage a été étudiée en vue d'optimiser les conditions de frittage de ces matériaux et d'obtenir des échantillons frittés de densité mesurée très proche des densités théoriques. Les solides étudiés présentent de bonnes capacités de densification et la porosité des échantillons peut être contrôlée en agissant sur la température et la durée du traitement thermique.

Dans un deuxième temps, l'étude cinétique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ a été effectuée dans plusieurs milieux aqueux (HNO_3, HCl, H_2SO_4) en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les lois cinétiques de dissolution de solutions solides de différentes compositions comparativement à ThO_2. Etant donné les faibles vitesses de dissolution des solides, des milieux fortement acides ont généralement été utilisés afin d'accélérer les différentes étapes de la dissolution. Plusieurs paramètres ont été étudiés de manière indépendante : la concentration en protons, la température, la force ionique et la nature de la solution d'électrolyte ainsi que la fraction molaire en uranium dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$. Par ailleurs, la dissolution de ces solides a été étudiée dans des eaux naturelles de compositions plus complexes. Le suivi des concentrations des actinides thorium et uranium sur environ 3 années, puis leur normalisation par rapport à la surface de contact entre solide et solution, a permis de déterminer les vitesses de dissolution des solides en fonction des paramètres étudiés et d'établir les lois cinétiques de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ associées.

Ainsi, en milieu nitrique, nous avons montré qu'au delà de 20 jours, le logarithme des vitesses de dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ de composition $x < 0,5$ varie linéairement avec le logarithme de l'activité en protons. Les ordres partiels par rapport aux protons en milieu acide sont du même ordre de grandeur, compris entre 0,26 et 0,34. Néanmoins, les vitesses de dissolution n'ont pas pu être déterminées pour le thorium dans des milieux de pH > 2 en raison de la précipitation rapide d'une phase secondaire contenant du thorium. Par ailleurs, les constantes apparentes de dissolution ont été déterminées. Elles s'établissent entre $8,2.10^{-8}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour ThO_2 et $1,6.10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$. Pour ces compositions de solutions solides, les concentrations d'uranium dissous, sous la forme d'ions uranyle, sont contrôlées par l'aspect cinétique de la dissolution des solides au cours de ces trois années. Cependant, les vitesses de dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ respectivement 50 et 200 fois plus grandes comparativement à ThO_2 mettent en évidence l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) à l'interface solide/solution. La dissolution de ces solides est néanmoins congruente tant que la saturation en thorium dans le lixiviat n'est pas atteinte. A force ionique élevée (I > 0,1M), nous avons montré une augmentation de la vitesse de dissolution par rapport aux résultats obtenus à force ionique constante (I = 0,1M), ce qui a révélé l'influence de la concentration en ions nitrate sur la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) et, par conséquent, sur la vitesse de dissolution des solutions solides $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$. Nous avons pu également déterminer l'ordre partiel relatif aux ions nitrate.

Dans le cas des solutions solides où l'uranium est majoritaire par rapport au thorium ($x > 0,5$), la vitesse de dissolution augmente drastiquement lorsque la fraction molaire en uranium croît quel que soit le pH. Au-delà de 100 jours, la concentration en uranium dissous

atteint une valeur limite indiquant un effet de saturation du lixiviat et par conséquent la précipitation d'une phase secondaire bloquant la dissolution des solides. Par ailleurs, les ordres partiels par rapport aux protons deviennent proches voire supérieurs à 1 et les constantes apparentes de dissolution sont élevées : $6{,}0.10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$, $2{,}3.10^{-1}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ et 2,9 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$. Ces valeurs élevées, proches de celle mesurée pour UO_2 dans les mêmes conditions, indiquent que la vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) est d'autant plus grande que le taux d'uranium dans la solution solide est grand. La réaction d'oxydation de l'uranium (IV) devient alors prépondérante par rapport à la vitesse de dissolution de $Th_{1-x}U_xO_2$, et rend compte de la dissolution d'un solide oxydé $Th_{1-x}U_xO_{2+y}$. L'analyse des échantillons lixiviés dans ces conditions expérimentales par XPS et SAX a permis de mettre en évidence l'augmentation de la proportion d'uranium (VI) à la surface mais aussi au cœur des grains corrélativement aux augmentations de la fraction molaire en uranium (IV) contenu dans le solide, de la concentration en protons et de la concentration en ions nitrate des lixiviats.

Parallèlement, des expériences de dissolution réalisées à différentes températures ont permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution des composés ThO_2, $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$, $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ et UO_2 en milieu nitrique. Ces énergies sont comprises entre 16 et 45 $kJ.mol^{-1}$ ce qui met en évidence une dépendance relativement faible de la vitesse de dissolution de ces solides vis à vis de la température.

L'influence du sel de fond sur la dissolution de ThO_2 et de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ a montré un effet complexant des ions sulfate et hydrogénosulfate qui conduit à une augmentation significative de la vitesse de dissolution des solides. En revanche, aucun effet complexant des ions chlorure et nitrate n'a pu être démontré lors de la dissolution de ThO_2 puisque les constantes apparentes de dissolution sont égales dans ces deux milieux. Par ailleurs, en milieu HCl sous atmosphère inerte, les expériences de dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ et $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ ont montré que l'oxydation de l'uranium (IV) n'a pu être évitée. Des expériences de dissolution en milieu drastiquement anoxique sont donc nécessaires pour compléter cette étude.
Les tests de lixiviation entrepris dans des eaux naturelles, de compositions proches de celles des sites géologiques en profondeur actuellement envisagés pour le stockage des déchets nucléaires, ont montré que la dissolution des solides était liée à l'effet complexant des ions constitutionnels de l'eau considérée (notamment les ions sulfate et carbonate). A température ambiante, les vitesses de dissolution de $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ sont toutefois relativement faibles et sont comprises entre 2.10^{-7} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (eau de Brides) et 7.10^{-7} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (Hydroxydase).

Les tests de lixiviation portant sur des échantillons frittés de même composition ont conduit aux mêmes vitesses de dissolution normalisées démontrant que la normalisation des vitesses par rapport à la surface des solides était fiable.

L'étude cinétique de la dissolution de $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ a été réalisée en milieu HNO_3 à différents pH. Les grandeurs régissant la loi cinétique vis-à-vis de l'activité en protons ont été déterminées : l'ordre partiel par rapport aux protons étant 0,52 et la constante apparente de dissolution étant $6,5.10^{-7}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ ce qui correspond à un ordre de grandeur supérieur à celle de ThO_2. L'augmentation significative de la vitesse de dissolution par rapport à ThO_2 peut être due à des effets d'irradiation liés à l'activité spécifique élevée du solide ou à la présence de colloïdes dans le lixiviat résultant d'un traitement thermique à plus basse température que pour les autres solides étudiés. Cependant, d'autres expériences de dissolution en fonction d'autres paramètres tels que la nature du sel de fond et la fraction molaire en plutonium dans les solides, complétées par la caractérisation des solides lixiviés sont nécessaires pour confirmer la nature des mécanismes de dissolution conduisant à cette augmentation des vitesses de dissolution.

Afin de comparer la résistance de ces solides vis-à-vis de la dissolution à celles d'autres matériaux, les vitesses de lixiviation normalisées déterminées en milieu nitrique ont été extrapolées à pH = 5,5 et à 90°C. Les taux de lixiviation normalisés obtenus sont de l'ordre de 10^{-8} $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour ThO_2 et $Th_{0,87}Pu_{0,13}O_2$ et 10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$. Ces vitesses de dissolution sont faibles par rapport à celles des matériaux actuellement étudiés dans le cadre des matrices de conditionnement spécifiques. De plus, nous n'avons pas considéré l'apparition de phase secondaire néoformée pouvant intervenir très rapidement dans une eau au pH proche de la neutralité. Les concentrations en actinides dissous seraient alors contrôlées non plus cinétiquement par la vitesse de dissolution du solide, mais thermodynamiquement suivant le produit de solubilité de la phase précipitée.

L'aspect thermodynamique de la dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ en milieu nitrique a été étudiée dans le dernier chapitre. Les différentes techniques d'analyse entreprises (DRX, XPS, MEB) n'ont pas permis d'identifier formellement la nature de cette phase du fait de la faible quantité de produits précipités mais aussi parce que la phase précipitée peut être amorphe voire de même structure cristalline que le solide étudié. Les expériences XPS ont permis de mettre en évidence un enrichissement significatif en thorium de la surface des solutions solides ainsi qu'un environnement majoritairement hydraté par rapport aux échantillons non lixiviés : cette phase précipitée est, très probablement, un mélange de ThO_2 et de $Th(OH)_4$. De plus, les valeurs du produit de solubilité calculé de cette phase sont en bon accord avec les produits de solubilité mentionnés dans la littérature ($\log K^0_{sp} \approx -53,2$ à $-56,9$ pour ThO_2 et $\log K^0_{sp} \approx -47$ pour $Th(OH)_4$). Cette phase néoformée se forme d'autant plus rapidement que le solide est soluble et que la solution électrolyte est alcaline. La précipitation de cette phase secondaire néoformée intervient dès lors que le renouvellement de la solution électrolyte n'est pas trop important et permet de ralentir les vitesses de dissolution des solides voire de les stopper.

La comparaison des capacités de rétention des solutions solides à base de thorium avec d'autres matrices actuellement étudiées montre que les combustibles à base de thorium possèdent une bonne résistance à l'altération aqueuse et peuvent constituer leur propre matrice de conditionnement. Cependant, dans l'optique d'un stockage direct du combustible, il est essentiel d'étudier l'effet des radiations provenant d'un combustible irradié.

A ce titre, l'effet de la radiolyse de l'eau est actuellement étudié au sein du laboratoire de Radiochimie d'Orsay et du CEA de Saclay et les premiers résultats indiquent une augmentation des vitesses de dissolution des solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ mais aussi de ThO_2 en présence de peroxyde d'hydrogène ce qui traduit une action complexante de cette espèce par rapport aux actinides tétravalents et peut-être oxydant vis à vis de l'uranium (IV). De même, il est important d'effectuer des expériences de lixiviation dans les conditions réelles du stockage, c'est à dire dans des solutions fortement chargées en espèces susceptibles d'être complexantes comme les ions sulfate ou carbonate, ce qui peut conduire à des vitesses supérieures de plusieurs ordres de grandeurs. Toutefois, du fait de l'alcalinité de ces milieux aqueux, la réalisation de ces tests sur les solides à base de dioxyde de thorium nécessite quelques dispositions essentielles. Si la détermination des vitesses de dissolution se fait consécutivement à la mesure de la concentration en thorium dissous, la saturation en thorium dans le lixiviat doit être évitée ce qui requiert d'effectuer les tests de dissolution en mode dynamique (renouvellement régulier du lixiviat) ou d'opérer avec un rapport entre la surface du solide et le volume de la solution lixiviante très faible. Une deuxième alternative consisterait à doper les solides avec un élément divalent voir trivalent, ne précipitant pas dans les conditions expérimentales des tests de lixiviation, se comportant alors comme des éléments conservatifs lors de la dissolution. Lors de ce travail, l'incorporation d'éléments trivalents dans la structure cristalline de ThO_2 a été brièvement étudiée (Annexe 4) car leur présence dans le combustible irradié (principalement en tant que produits de fission) est inévitable. Il serait également intéressant d'étudier leur influence sur les vitesses de dissolution.

ANNEXES

Annexe 1 : Choix d'une température de traitement thermique pour la synthèse des solides

Lorsqu'un solide ne possède pas un bon état de cristallisation, sa lixiviation peut entraîner un phénomène de « desquamation » se traduisant par un détachement de fines particules des grains du solide. Ces particules de très petite taille sont appelées colloïdes puisqu'à l'état solide, sont en suspension dans le lixiviat et ne doivent pas être prise en compte pour l'étude de la dissolution des solides. La formation de ces colloïdes lors de la lixiviation des solides a donc été étudiée, en fonction de la température de calcination des solides, afin de fixer une température de calcination suffisante permettant d'obtenir des solides ne produisant pas ou peu de colloïdes qui pourraient perturber l'étude de leur dissolution.
Les tests de lixiviation ont été effectués sur le dioxyde de thorium, et la température de traitement thermique suffisante pour un bon état de cristallisation du solide a également été choisie pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$.

A1.1. Protocole expérimental

Les températures de calcination des différents échantillons de ThO_2 sont respectivement de 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C et 1600°C et ce pendant 8 heures. Les solides ont été préalablement lavés pendant deux semaines dans $HClO_4$ 0,1M, avec un renouvellement intégral de la solution de lavage tous les deux jours, de manière à enlever les impuretés et les défauts de structure présents à la surface des solides. Puis la solution de lavage est renouvelée tous les jours pendant deux semaines. Les tests de lixiviation sont alors effectués pendant 4 jours dans $HClO_4$ 0,1M à 25°C où 200 mg de solide sont mis en suspension dans 10 mL de solution électrolyte. A l'issu des 4 jours, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation à 3500 $tour.min^{-1}$ pendant 30 minutes et 4 mL de solution surnageante sont prélevées. Sur ces 4 mL, 3 mL sont ultracentrifugés à 50000 $tour.min^{-1}$ pendant 30 minutes. Les solutions (ultracentrifugée et non ultracentrifugée) sont alors analysées après dilution (1 mL dans 50 mL d'acide nitrique 1%) par ICP-MS afin de mesurer la concentration en thorium.

L'ultracentrifugation permet d'éliminer les colloïdes (le rayon de coupure de l'ultracentrifugeuse étant de 17 Å) et seules les espèces dissoutes en solution sont mesurées. Une différence éventuelle de concentration entre les solutions ultracentrifugées et non ultracentrifugées permettra de mettre en évidence la présence de colloïdes.

A1.2. Résultats expérimentaux des tests de lixiviation

Les concentrations en thorium des lixiviats centrifugés et ultracentrifugés mesurées par ICP-MS lors de ces expériences de lixiviation rapides sont présentées sur la Figure A1 en fonction de la température du traitement thermique des solides.

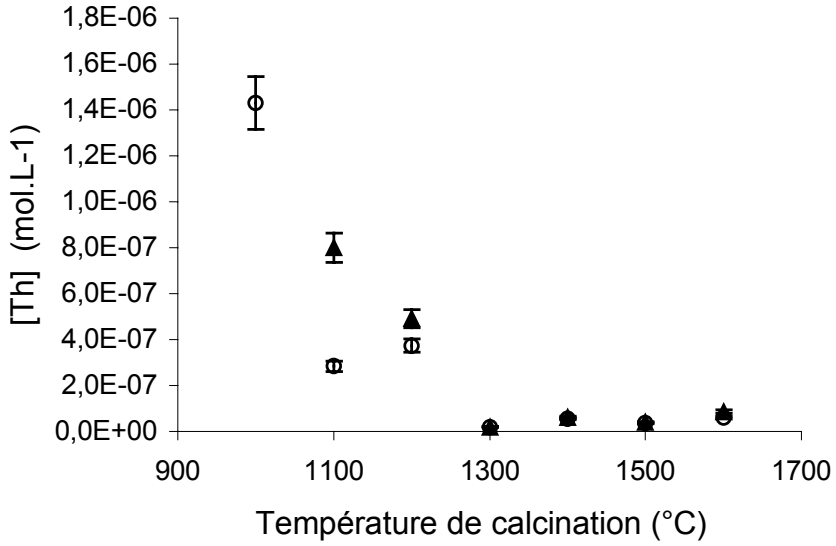


Figure A1 : Concentrations en thorium dissous des lixiviats centrifugés (▲) ou ultracentrifugés (○) suite à la lixiviation dans $HClO_4$ 0,1M pendant 4 jours de ThO_2 calciné à différentes températures.

La vitesse de dissolution de ThO_2 décroît quand la température de calcination augmente, ce qui est normal puisque le degré de cristallisation et donc la solidité de la structure cristalline augmente avec la température. Par ailleurs, une différence de concentration en thorium dissous entre les lixiviats ultracentrifugés et non ultracentrifugés est visible pour des températures de calcination du solide inférieures ou égale à 1200°C. Par contre, à partir d'une température de 1300°C, cette différence n'est plus perceptible et on peut donc conclure en l'absence de colloïdes formés pour une valeur de pH de la solution électrolyte égale à 1. De plus, la solubilité apparente semble minimale pour une température de calcination de 1300°C car elle ne diminue pas pour des températures de calcination supérieures. Cela semble vouloir dire que la cristallisation est pratiquement optimale à 1300°C comme cela avait déjà été remarqué par les analyses de diffraction des rayons X.

Une température de traitement thermique de 1300°C a donc été choisie pour la synthèse de ThO_2 ainsi que pour les solutions solides $Th_{1-x}U_xO_2$ afin de pouvoir étudier leur dissolution sans être gêné par la formation de colloïdes par désagrégation.

Annexe 2 : Titrage des solutions mères de $ThCl_4$ et UCl_4

Hormis la détermination des concentrations en actinides de ces solutions directement par mesure de leurs activités (scintillation liquide α de type PERALS), il est possible de vérifier ces concentrations par colorimétrie.
Pour cela, un volume connu de solution à titrer est pesé puis ajouté à un complexant en excès, à savoir l'EDTA pour les solutions de thorium et le dichromate de potassium pour les solutions d'uranium (IV) selon les réactions :

$$Th^{4+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow ThY + 2\,H^+$$
$$3\,U^{4+} + Cr_2O_7^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,UO_2^{2+} + H_2O$$

L'excès d'EDTA ou d'ions dichromate est ensuite dosé en retour, respectivement, par des solutions titrées de sulfate de cuivre ou de sel de Mohr selon les réactions :

$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CuY^{2-} + 2\,H^+$$
$$6\,Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \longrightarrow 6\,Fe^{3+} + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Le dosage des solutions de chlorure d'uranium par scintillation liquide α (type PERALS) peut présenter une légère erreur due à la présence probable d'une fraction d'uranium (VI) dans les solutions de chlorure d'uranium. L'uranium (VI) est comptabilisé comme étant de l'uranium dissous car il est extrait par le cocktail scintillant mais il n'est, par la suite, que partiellement précipité par les ions oxalate ce qui peut entraîner une faible variation de la stœchiométrie. Le titrage de ces mêmes solutions par dosage en retour ne permet pas de doser l'uranium (VI) et donc peut entraîner une sous-estimation de la concentration en uranium dissous. De même, la présence de Th^{230}, descendant de l'U^{238}, peut fausser le titrage des solutions de chlorure de thorium par scintillation liquide α en surestimant leurs concentrations en thorium dissous d'environ 5%, car Th^{230} possède une activité spécifique beaucoup plus importante que celle de Th^{232}. Le dosage en retour est alors plus précis pour le titrage des solutions de chlorure de thorium.

Annexe 3 : Calculs des coefficients d'activité d'ions selon différentes théories.

L'estimation des coefficients d'activité des espèces ioniques en phase aqueuse a été réalisée en utilisant plusieurs modèles suivant les forces ioniques des solutions. L'ensemble de ces modèles [Gre-97], reposant sur les diverses interactions de type électrostatique que peut subir un ion en solution, sont décrites ci-dessous.

A3.1. Théorie de Debye-Hückel

Le modèle employé pour le calcul des coefficients d'activité en fonction de la force ionique est issu de la loi de Debye-Hückel étendue prenant en compte les interactions électrostatiques à longue distance entre ions de charges opposées.
L'application de cette loi est valable pour des solutions diluées de forces ioniques allant jusqu'à 0,01 $mol.kg^{-1}$.

Le logarithme du coefficient d'activité, γ_i, de l'ion *i* s'exprime selon :

$$\log \gamma_i = \frac{- z_i^2 \times A \times \sqrt{I_m}}{1 + B \times a_i \times \sqrt{I_m}}$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du solvant, dépendantes de la température et de la pression. Si le solvant est de l'eau à 25°C et à pression atmosphérique, $A = 0{,}509\ mol^{-1/2}.kg^{-1}$ et $B \times a_i = 1{,}5$ [Gre-97bis].
a_i est le diamètre effectif de l'ion hydraté *i* (pm),

A3.2. Modèle de Davies

Dans ce modèle, un terme correctif supplémentaire, purement empirique, est introduit dans l'équation de Debye-Hückel afin de pallier l'écart observé expérimentalement lorsque la force ionique est supérieure à 0,05 $mol.kg^{-1}$.

Le logarithme du coefficient d'activité, γ_i, de l'ion *i* s'exprime alors :

$$\log \gamma_i = -0.509\ z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1+\sqrt{I_m}} - 0.3 I_m \right)$$

Ce modèle permet d'étendre le domaine de validité de la loi de Debye-Hückel pour des solutions ayant des forces ioniques allant jusqu'à 0,2 mol.kg^{-1}.

A3.3. Théorie des interactions spécifiques (TIS)

Ce modèle, également empirique, prend en compte les interactions à courte distance entre les ions de charges opposées. Ce type d'interactions dites spécifiques est négligeable entre deux ions de même signe, en raison de la répulsion coulombienne. L'équation de Debye-Hückel est dans ce modèle modifiée par l'ajout d'un terme rendant compte de ces interactions spécifiques.

Le logarithme du coefficient d'activité, γ_i, de l'ion *i* est, d'après ce modèle :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_m}}{1+B\times a_i^{'}\sqrt{I_m}} + \sum \varepsilon(i,j).m_j$$

où ε(i,j) sont les coefficients d'interaction spécifique. Ils sont caractéristiques d'un couple d'ions (i,j) et doivent être calculés pour tous les ions présents en solution. Ce terme est considéré comme nul pour un couple d'ions portant des charges de même signe.

Ce modèle peut être appliqué pour des solutions dont les forces ioniques sont inférieures 3,5 mol.kg^{-1}, pour des électrolytes de type 1:1 et 1:2.

Les coefficients d'interaction spécifique ε(i,j) expérimentaux entre ions rencontrés lors de notre étude et dans nos conditions expérimentales sont regroupés dans le Tableau A1 [Gre-92].

Tableau A1 : Coefficients d'interaction spécifique ε(i,j) (kg.mol^{-1}) entre ions (θ = 25°C, P = 1 bar).

Anion → ↓ Cation	Cl^-	NO_3^-
H^+	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Th^{4+}	0,25 ± 0,03	0,11 ± 0,02
UO_2^{2+}	0,21 ± 0,02	0,24 ± 0,03
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	0,69 ± 0,07	0,49 ± 0,09
$(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$	0,50 ± 0,18	0,72 ± 1,0

A3.4. Modèle de Pitzer

Ce modèle a été conçu pour décrire les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses contenant de nombreux ions depuis la dilution infinie jusqu'à des concentrations très élevées. Il s'applique pour les solutions dont les forces ioniques sont inférieures à 6 $mol.kg^{-1}$.
Ce modèle peut être considéré comme une extension à la fois de la théorie de Debye-Hückel et de la théorie de l'interaction spécifique en introduisant des termes permettant de rendre compte des interactions non électrostatiques.

L'expression du coefficient d'activité moyen est alors donné par l'équation :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A^{\phi}\left(\frac{\sqrt{I_m}}{1+1,2\sqrt{I_m}} + \frac{2}{1,2}\ln(1+1,2\sqrt{I_m})\right)$$

$$+ m\frac{2\Pi v}{\sum v}\left(2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I_m}\left(1-e^{-2\sqrt{I_m}}\left(1+2\sqrt{I_m}-2I_m\right)\right)\right) + 3C^{\phi} m^2 \frac{\Pi v^{\frac{3}{2}}}{\sum v}$$

où A^{ϕ} est le coefficient osmotique de Debye-Hückel et est égal à 0,392 $kg^{1/2}.mol^{-1/2}$ (θ = 25°C, P = 1 bar),

$\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$ sont des paramètres empiriques relatifs aux interactions des paires d'ions ($\beta^{(0)}$ est influant aux fortes forces ioniques et $\beta^{(1)}$ est influant aux faibles forces ioniques),

C^{ϕ} est un paramètre relatif aux interactions triples entre deux ions semblables et un troisième de signe contraire.

Les paramètres relatifs aux acides HNO_3 et HCl à 25°C [Pit-73], utilisés à des concentrations élevées lors de nos tests de lixiviation, sont regroupés dans le Tableau A2.

Tableau A2 : Paramètres de Pitzer pour HNO_3 et HCl (θ = 25°C, P = 1 bar).

Couple d'ions	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^{ϕ}
H^+ / NO_3^-	0,1119	0,3206	0,0010
H^+ / Cl^-	0,1775	0,2945	0,00080

Annexe 4 : Incorporation d'éléments trivalents dans ThO_2

L'étude de l'incorporation d'atomes trivalents dans le dioxyde de thorium est essentielle car ces derniers seront amenés à être présents, à plus ou moins long terme, au sein de la structure cristalline. Les produits de fission formés lors du cycle nucléaire, notamment ceux appartenant à la famille des lanthanides, sont souvent trivalents de même que certains actinides tels que l'américium et le curium susceptibles d'être produits en très faible quantité par activation neutronique des actinides présents dans le combustible.
Des poisons neutroniques tels que le gadolinium peuvent être aussi incorporés au combustible nucléaire en amont du cycle pour assurer un meilleur contrôle des réactions de fission [Yam-97,Ama-02], ou, en aval du cycle, pour écarter tout risque de criticité. Cet élément neutrophage est, lui aussi, trivalent.
L'europium a été choisi comme élément trivalent à introduire dans le dioxyde de thorium. Dans un premier temps, les solides synthétisés seront notés $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ où l'élément Eu considéré est toujours trivalent.

A4.1. Synthèse de ThO_2 dopé avec l'europium

La synthèse du dioxyde de thorium dopé avec l'europium a été effectuée par coprécipitation des ions Th^{4+} et Eu^{3+} par des ions oxalate en milieu nitrique. Une solution de nitrate d'europium a été préparée par dissolution d'oxyde d'europium, Eu_2O_3, à chaud dans HNO_3 1M. La solution d'europium obtenue (0,1M) a été dosée en retour par un excès d'EDTA, comme lors du dosage du thorium. Après avoir été diluée dix fois, cette solution est mélangée avec une solution de nitrate de thorium obtenue par dissolution de $Th(NO_3)_4$, $5H_2O$ dans de l'eau déionisée. Une solution concentrée d'acide oxalique est alors introduite en excès dans le mélange au moyen d'une pompe péristaltique à une vitesse de $60mL.h^{-1}$. Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau déionisée, filtré, séché dans une étuve à 70°C puis broyé.

La réaction de précipitation correspond à :

$$(1-x)\ Th^{4+} + x\ Eu^{3+} + (2-x/2)\ C_2O_4^{2-} + n\ H_2O \longrightarrow Th_{1-x}Eu_x(C_2O_4)_{2-x/2}, nH_2O \downarrow$$

Comme pour les autres synthèses effectuées à partir des précurseurs oxalates, l'oxalate de thorium et d'europium est décomposé en oxyde mixte de thorium et d'europium par traitement thermique à haute température. L'oxalate de thorium et d'europium est tout d'abord traité à 220°C pendant 1 heure (montée en température de $1°C.min^{-1}$) de manière à éliminer l'eau constitutionnelle puis calciné à 650°C pendant 4 heures (montée en

température de 2°C.min^{-1}) afin de décomposer lentement les groupements oxalate en groupements oxyde et enfin à 1100°C pendant 8 heures.

La réaction de décomposition par traitement thermique est :

$$Th_{1-x}Eu_x(C_2O_4)_{2-x/2} \longrightarrow Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} + (2-x/2)\,CO_2\uparrow + (2-x/2)\,CO\uparrow$$

Des solides ayant une fraction molaire en europium de 1%, 3% et 20% ont pu être ainsi synthétisés.

A4.2. Diffraction des rayons X sur $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$

L'analyse par diffraction des rayons X sur les produits pulvérulents synthétisés peut mettre en évidence un système polyphasé mais en aucun cas elle ne peut prouver que le système est monophasé. En effet, une phase peut ne pas apparaître sur le diagramme de diffraction des rayons X si cette dernière est amorphe, par exemple, ou bien si elle est trop minoritaire.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des solides $Th_{0,99}Eu_{0,01}O_{1,995}$ et $Th_{0,97}Eu_{0,03}O_{1,985}$ sont identiques à celui de ThO_2, ce qui était attendu puisque la proportion d'europium est trop faible dans ces solides. En revanche, le diagramme de diffraction des rayons X de $Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ présenté sur la Figure A2 laisse apparaître des pics supplémentaires qui n'ont pu être indexés du fait de l'absence de fiche JCPDS correspondante. Ce composé n'est donc pas monophasé.

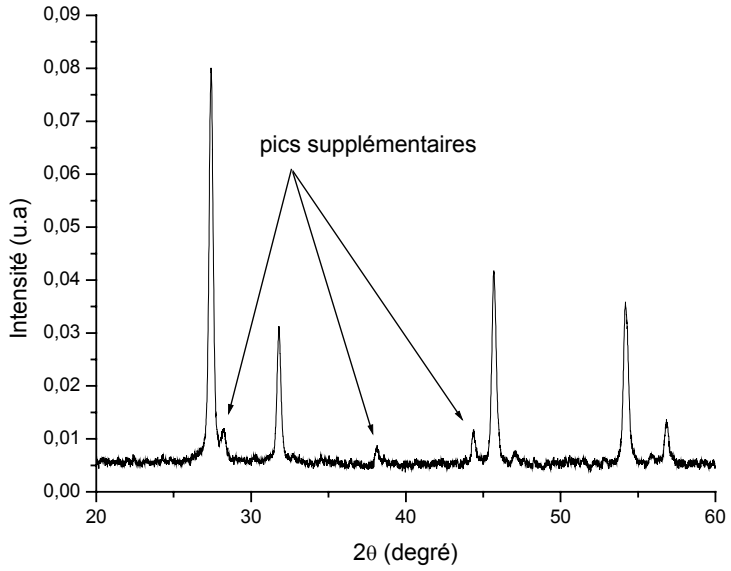
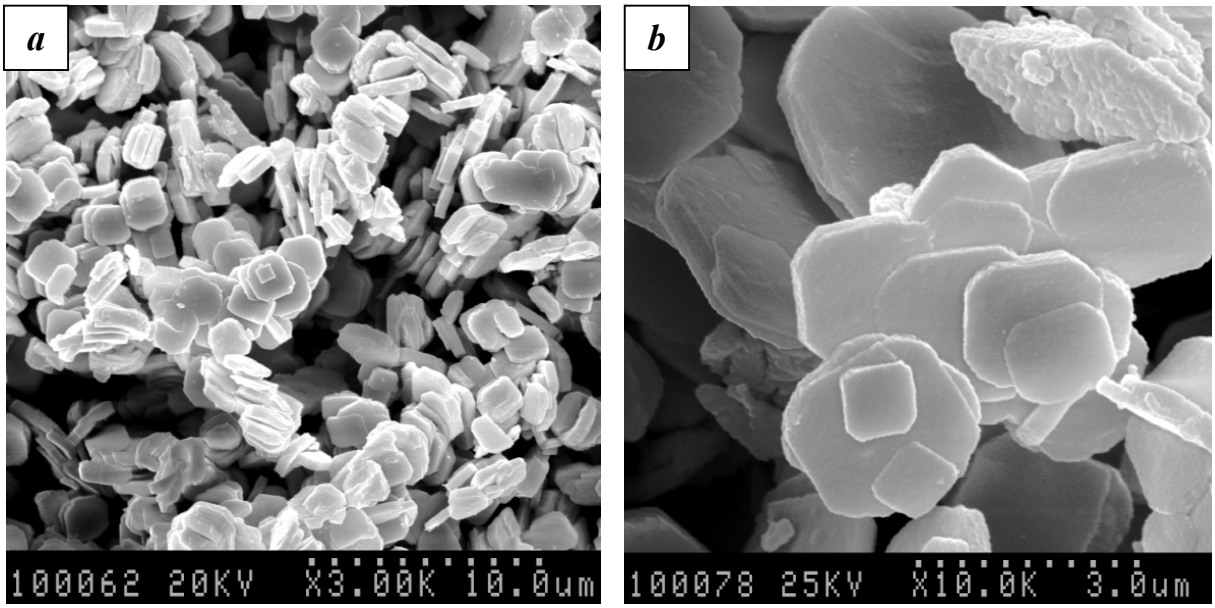


Figure A2 : Diagramme de diffraction X de $Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ calciné à 1100°C.

A4.3. Observations par MEB de $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$

Différents composés de $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ ont été observés par microscopie électronique à balayage. La taille et la morphologie des grains de $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ sont pratiquement identiques et les micrographies des solides $Th_{0,97}Eu_{0,03}O_{1,985}$ et $Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ sont représentées respectivement sur les Figures A3 a et b.



Figures A3 : Observation par MEB de $Th_{0,97}Eu_{0,03}O_{1,985}$ (a) et $Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ (b) calcinés à 1100°C.

Les solides $Th_{0,99}Eu_{0,01}O_{1,995}$ et $Th_{0,97}Eu_{0,03}O_{1,985}$ ne semblent avoir qu'une seule population d'amas de grains, de taille comprise entre 1 et 2 µm et de morphologie carrée avec coins tronquées (section octogonale irrégulière). Les grains ainsi que les joints de grains ne sont pratiquement plus visibles ce qui met en évidence un frittage plus important de ces poudres calcinées à 1100°C par rapport au dioxyde de thorium calciné à 1300°C. L'ajout d'impuretés ou d'ions dopants comme l'europium peut donc augmenter le frittage du dioxyde de thorium **[Ber-93]**.

En revanche, une autre morphologie d'amas de grains est visible pour $Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ (Figure A3b coin haut/droit), ce qui pourrait correspondre à une nouvelle phase cristallisée mise en évidence par la diffraction des rayons X.

A4.4. Microanalyses par sonde électronique de $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$

Les phases secondaires, mises en évidence par la diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage, peuvent être caractérisées par MASE sous réserve que leurs tailles ne soient pas trop faibles (la zone analysée par le faisceau d'électrons dans la matière ayant un volume d'environ 1 μm^3).

Des clichés en mode BSE (Back Scattering Electron) ont été réalisés sur chaque composé ce qui permet de voir immédiatement s'ils sont monophasés ou polyphasés (à condition que les atomes qui les constituent aient des masses relativement différentes). Des cartographies X-EDS (Energy Dispersive X–Ray Spectroscopy) sont ensuite effectuées sur les mêmes grains ce qui permet d'observer la répartition des éléments chimiques sélectionnés au sein de ces phases. Enfin, chaque phase est analysée spécifiquement de manière à en déterminer précisément sa stœchiométrie.

L'ensemble des résultats déterminés par MASE sur les composés $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ sont regroupés dans le Tableau A3 (considérant que l'europium est toujours au degré d'oxydation (III) au sein de la structure cristalline des solides).

composé escompté	phase majoritaire	phase minoritaire	% Eu(III) dans ThO_2
$Th_{0,99}Eu_{0,01}O_{1,995}$ (oxalate)	$Th_{0,991}Eu_{0,009}O_{1,995}$	/	0,9 %
$Th_{0,97}Eu_{0,03}O_{1,985}$ (oxalate)	$Th_{0,988}Eu_{0,012}O_{1,994}$	$Th_{0,16}Eu_{0,84}O_{1,58}$	1,2 %
$Th_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,9}$ (oxalate)	$Th_{0,95}Eu_{0,05}O_{1,97}$	$Th_{0,12}Eu_{0,88}O_{1,56}$	5 %

Tableau A3 : résultats de MASE sur les composés $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$.

Parmi les composés $Th_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ préparés, seul $Th_{0,991}Eu_{0,009}O_{1,995}$ apparaît donc monophasé et seulement 10% des ions Eu^{3+} initialement introduits dans la solution n'ont pas précipité lors de sa synthèse. Les deux autres compositions sont en fait biphasées avec une phase majoritaire ThO_2 dopée à l'europium et une phase minoritaire Eu_2O_3 dopée au thorium. Le pourcentage atomique d'europium introduit dans la structure du dioxyde de thorium augmente légèrement avec la quantité initiale d'europium utilisée pour la synthèse mais la proportion de la phase minoritaire, plus riche en europium, augmente elle-aussi faisant chuter le rendement d'incorporation de la synthèse. Cependant, il semble difficile d'introduire dans la structure de ThO_2 une fraction molaire d'éléments trivalents plus importante que 5% ce qui est supérieur à ce qui pourrait être produit lors d'un cycle nucléaire.

Annexe 5 : Techniques expérimentales

Spectroscopie d'absorption X

L'analyse de la structure fine d'absorption de rayons X (ou EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse locale et sélective qui permet de connaître l'environnement local d'un type d'atome bien défini.
L'EXAFS est avant tout une technique de spectroscopie par absorption de rayons X. Or cette absorption s'effectue selon des règles liées à la quantification des niveaux d'énergie des atomes. La mécanique quantique indique, en effet, que l'énergie des électrons d'un atome ne peut prendre que des valeurs bien définies, caractéristiques de l'élément considéré. Les électrons se répartissent en niveaux ou « couches » : on désigne par couche K celle des électrons les plus liés au noyau puis viennent les couches L, M … jusqu'au « niveau de Fermi » du matériau qui définit la séparation entre les états pleins et les états vides. Seuls des sauts (transitions) d'un électron entre un état occupé et un état vide sont permis : le principe de Pauli interdisant l'occupation du même état quantique simultanément par 2 électrons.
Pour effectuer une expérience d'absorption X, un faisceau de rayons X monochromatiques (issus du rayonnement synchrotron) de longueur d'onde, et donc d'énergie, bien défini est envoyé sur l'échantillon à analyser. En mesurant l'absorption du faisceau en fonction de son énergie, on peut observer une augmentation brutale du coefficient d'absorption (pic XANES) correspondant au point où l'énergie des photons X est juste égale à une transition permise d'un électron vers les premiers niveaux vides, juste au-dessus du « niveau de Fermi ».
Au voisinage du seuil d'absorption d'un atome absorbant donné, le spectre d'absorption des rayons X présente trois zones correspondant à trois types de processus :

● avant le seuil d'absorption : l'énergie du photoélectron est inférieure à l'énergie du premier état vacant de l'atome absorbant ; les photons ne sont donc que très peu absorbés. La variation du coefficient d'absorption est due aux autres atomes présents et/ou à des phénomènes de diffusion.

● lorsque les photons atteignent une énergie égale à l'énergie d'ionisation d'un électron, l'absorption augmente considérablement : c'est le seuil d'absorption. L'atome absorbeur passe dans un état excité et l'électron excité va sonder les premiers états vacants au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations du coefficient d'absorption dans cette région sont appelées XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

● au-delà du seuil d'ionisation E_0, le photoélectron de masse m_e quitte l'atome absorbant et se propage dans le continuum avec une énergie cinétique $E_{cin} = h\nu - E_0$. A partir de 50 eV après le seuil d'absorption, l'énergie cinétique du photoélectron est suffisament importante pour pouvoir le considérer comme libre. Une onde de vecteur d'onde k peut donc lui être associée avec :

$$k = [(8\pi^2 m_e/h^2)(h\nu - E_0)]^{1/2}$$

L'onde est rétrodiffusée par les atomes voisins et les modulations d'amplitude décroissante du coefficient d'absorption observées dans cette zone du spectre sont dues aux interférences entre l'onde sortante et les ondes rétrodiffusées. Ces structures sont appelées EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et leur importance dépend de la nature et du nombre d'atomes voisins ainsi que de leurs distances à l'atome absorbant.
Dans la région du spectre à haute énergie après le seuil d'absorption, la durée de vie et le libre parcours moyen du photoélectron sont limités. Les informations données par le signal EXAFS ne concernent que les atomes les plus proches ; c'est un régime de diffusion simple. A faible énergie cinétique (quelques dizaines d'eV au-delà du seuil d'absorption), le libre parcours moyen du photoélectron est plus important et les interactions peuvent impliquer la diffusion par des atomes lointains ou la diffusion par plusieurs atomes ; c'est un régime à diffusion multiple.
L'expression du signal EXAFS est donné par le coefficient $k^2\chi(k)$ tel que :

$$k^2\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] / \mu_0(k)$$

où $\mu(k)$ est le coefficient d'absorption d'un atome absorbant entouré d'atomes rétrodiffuseurs et $\mu_0(k)$ est le coefficient de ce même atome isolé.

Mesure des surfaces spécifiques par méthode BET

Les mesures de surface spécifique sont effectuées à l'aide de l'appareil Coulter SA 3100 dont le principe repose sur l'adsorption de molécules de gaz, hélium ou azote, à la surface du solide. Ce phénomène met en jeu les liaisons de Van der Waals ; il se produit un phénomène de physisorption. L'appareil se base sur la méthode BET, Brunauer Emmet et Teller, pour réaliser le calcul.

La mesure se déroule en trois étapes :

- le dégazage qui a pour but d'éliminer l'air et les traces d'eau adsorbée à la surface,
- la détermination du volume mort de l'éprouvette de mesure,
- la mesure de la surface spécifique (l'échantillon est refroidi à l'azote liquide afin que cette mesure soit effectuée à température constante : T = 77 K).

Mis au contact d'un solide, les molécules de gaz s'adsorbent à la surface de celui-ci. La relation, à température constante, entre la quantité d'absorbat (gaz) fixé et la pression d'équilibre du gaz donne l'isotherme d'adsorption : volume d'azote adsorbé par la poudre en fonction du rapport P/Ps, Ps étant la pression de vapeur saturante de l'azote.

Dans le domaine de linéarité de l'équation BET, l'intersection de l'isotherme d'adsorption avec l'axe des ordonnées nous donne la valeur du volume spécifique de l'échantillon à partir duquel on calcule la surface spécifique, S, grâce à l'équation qui suit :

$$S = \frac{V \times N_A \times A_M}{M_V}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, A_M, la surface de chaque molécule de gaz (0,162 nm^2 pour l'azote), M_V, le volume molaire, et V, le volume spécifique (L).

Etant donné que les molécules de gaz se désorbent facilement, cette méthode est non destructive.

Spectroscopie de Photoélectrons X

Parmi les méthodes d'analyse de surface, la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une de celles qui fournit le plus d'information sur la surface de l'échantillon étudié. Elle permet en effet :

- 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.

Annexe 6 : Concentrations en actinides (thorium, uranium, plutonium) mesurées lors des tests de lixiviation

ThO_2

C_{Th} (M) obtenue pour ThO_2 lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation (jours)	HNO_3 5M	HNO_3 1M	HNO_3 10^{-1}M	HNO_3 10^{-2}M
1	$2,0.10^{-7}$	$6,3.10^{-8}$	$1,1.10^{-8}$	$3,8.10^{-8}$
3	$4,5.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$	$3,4.10^{-8}$	$3,3.10^{-8}$
7	$7,5.10^{-7}$	$2,2.10^{-7}$	$6,1.10^{-8}$	$5,8.10^{-8}$
10	$8,4.10^{-7}$	$2,9.10^{-7}$	$9,0.10^{-8}$	$6,7.10^{-8}$
15	$1,1.10^{-6}$	$3,4.10^{-7}$	$1,1.10^{-7}$	$8,2.10^{-8}$
22	$1,3.10^{-6}$	$4,8.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$	$9,7.10^{-8}$
30	$1,5.10^{-6}$			
44	$1,9.10^{-6}$			
52		$5,9.10^{-7}$	$2,2.10^{-7}$	
63				$2,5.10^{-7}$
71	$2,6.10^{-6}$	$7,2.10^{-7}$	$3,4.10^{-7}$	
90	$3,1.10^{-6}$			$2,7.10^{-7}$
121		$9,3.10^{-7}$	$3,9.10^{-7}$	
144	$3,6.10^{-6}$			$2,8.10^{-7}$
189	$4,1.10^{-6}$			
198		$1,2.10^{-6}$	$5,5.10^{-7}$	
227				$3,1.10^{-7}$
240	$4,6.10^{-6}$			
295	$5,4.10^{-6}$			
334		$1,5.10^{-6}$	$7,4.10^{-7}$	
347	$5,6.10^{-6}$			
430		$1,6.10^{-6}$	$9,7.10^{-7}$	
480	$6,5.10^{-6}$			
584				$9,3.10^{-7}$
765	$8,7.10^{-6}$			$1,1.10^{-6}$
1028	1.10^{-5}			

C_{Th} (M) obtenue pour ThO_2 lixivié en milieu chlorhydrique (25°C)

Durée de lixiviation (jours)	HCl 1M	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M
1	$2,2.10^{-7}$	$3,2.10^{-8}$	
3	$2,2.10^{-7}$	$5,1.10^{-8}$	
6	$3,3.10^{-7}$	$6,8.10^{-8}$	
10	$2,9.10^{-7}$	$7,7.10^{-8}$	
15	$3,5.10^{-7}$	$9,4.10^{-8}$	
22	$3,8.10^{-7}$	$9,4.10^{-8}$	
28	$3,4.10^{-7}$	$5,5.10^{-8}$	$2,4.10^{-8}$
35	$5,0.10^{-7}$	$7,6.10^{-8}$	$3,2.10^{-8}$
59	$6,9.10^{-7}$	$1,1.10^{-7}$	$4,9.10^{-8}$
84	$8,5.10^{-7}$	$1,8.10^{-7}$	$5,2.10^{-8}$
112	$9,8.10^{-7}$	$2,1.10^{-7}$	$7,1.10^{-8}$
180	$1,2.10^{-6}$	$2,4.10^{-7}$	$9,6.10^{-8}$
251	$1,5.10^{-6}$	$2,7.10^{-7}$	$1,1.10^{-7}$
308	$1,6.10^{-6}$	3.10^{-7}	$1,1.10^{-7}$

C_{Th} (M) obtenue pour ThO_2 lixivié en milieu sulfurique (25°C)

Durée de lixiviation (jours)	H_2SO_4 10^{-1}M
1	$2,1.10^{-7}$
3	$3,2.10^{-7}$
7	$3,6.10^{-7}$
11	$4,9.10^{-7}$
18	$6,2.10^{-7}$
25	$6,5.10^{-7}$
39	$7,9.10^{-7}$
51	$8,7.10^{-7}$

$Th_{0,76}U_{0,24}O_2$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 5M	HNO_3 1M	$HNO_3 10^{-1}$M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$1,9.10^{-5}$	$8,9.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$	$7,3.10^{-7}$	$4,9.10^{-8}$
3	$4,1.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$	$3,4.10^{-6}$	$1,3.10^{-6}$	$5,4.10^{-8}$
7	$8,3.10^{-5}$	$3,7.10^{-5}$	$7,3.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$7,5.10^{-8}$
10	$1,2.10^{-4}$	$4,8.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$	$3,0.10^{-6}$	$7,8.10^{-8}$
14	$1,5.10^{-4}$	$6,6.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$	$4,4.10^{-6}$	$8,3.10^{-8}$
20	$2,1.10^{-4}$	$8,4.10^{-5}$		$4,6.10^{-6}$	$1,6.10^{-7}$
29	$2,5.10^{-4}$	$8,8.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$	$5,5.10^{-6}$	$1,4.10^{-7}$
50	$3,4.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$	$2,7.10^{-5}$	$7,7.10^{-6}$	$6,3.10^{-8}$
69	$4,4.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$	$3,2.10^{-5}$	$1,0.10^{-5}$	$1,2.10^{-7}$
126	$7,2.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$	$4,6.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	
184	$8,7.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$	$5,5.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$	
219	$9,5.10^{-4}$	$2,7.10^{-4}$	$5,9.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$	$1,4.10^{-7}$
274	$1,1.10^{-3}$	$3,3.10^{-4}$	$6,9.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$1,6.10^{-7}$
316	$1,3.10^{-3}$	$3,4.10^{-4}$	$6,8.10^{-5}$	$2,5.10^{-5}$	
450	$1,6.10^{-3}$	$4,2.10^{-4}$	$7,5.10^{-5}$	$2,8.10^{-5}$	$1,6.10^{-7}$
598	$2,0.10^{-3}$	$5,3.10^{-4}$			
735	$2,7.10^{-3}$	$7,2.10^{-4}$	$7,1.10^{-5}$	$3,5.10^{-5}$	$1,8.10^{-7}$
998	$3,2.10^{-3}$	$8,5.10^{-4}$	$6,9.10^{-5}$	$3,9.10^{-5}$	$1,7.10^{-7}$

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 5M	HNO_3 1M	$HNO_3 10^{-1}$M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M	$HNO_3 10^{-4}$M	$HNO_3 10^{-7}$M
1	$8,3.10^{-6}$	$4,1.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$6,4.10^{-7}$	$5,5.10^{-7}$	$3,7.10^{-7}$	$1,9.10^{-9}$
3	$1,6.10^{-5}$	$8,7.10^{-6}$	$2,7.10^{-6}$	$1,2.10^{-6}$	$8,6.10^{-7}$	$6,1.10^{-7}$	$4,5.10^{-9}$
7	$3,3.10^{-5}$	$1,8.10^{-5}$	$5,9.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$8,6.10^{-7}$	$1,7.10^{-8}$
10	$4,6.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	$8,4.10^{-6}$	$3,0.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$1,0.10^{-6}$	$1,0.10^{-8}$
14	$5,9.10^{-5}$	$3,3.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$	$4,6.10^{-6}$	$2,6.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$	$1,6.10^{-8}$
20	$7,8.10^{-5}$	$4,0.10^{-5}$		$5,9.10^{-6}$	$2,9.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$1,6.10^{-8}$
29	$9,8.10^{-5}$	$4,4.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$	$7,5.10^{-6}$	$3,4.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$	$1,9.10^{-8}$
50	$1,3.10^{-4}$	$6,0.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$	$4,1.10^{-6}$		
69	$1,6.10^{-4}$	$6,9.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$	$4,6.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$	$2,9.10^{-8}$
126	$2,4.10^{-4}$	$9,2.10^{-5}$	$3,2.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$	$6,9.10^{-6}$	$2,7.10^{-6}$	$6,0.10^{-8}$
184	$2,9.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$	$3,6.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$7,6.10^{-6}$	$3,0.10^{-6}$	$7,0.10^{-8}$
219	$3,3.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$	$3,6.10^{-5}$	$2,1.10^{-5}$	$8,8.10^{-6}$		
274	$4,1.10^{-4}$	$1,3.10^{-4}$	$4,1.10^{-5}$	$2,3.10^{-5}$	$9,5.10^{-6}$		
316	$4,5.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$4,1.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$9,5.10^{-6}$	$4,5.10^{-6}$	$5,3.10^{-7}$
450	$5,6.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	$4,4.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$		
598	$7,0.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$					
735	$8,8.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$	$5,9.10^{-5}$	$3,3.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$	$9,6.10^{-6}$	$3,3.10^{-6}$
998	$1,1.10^{-3}$	$3,1.10^{-4}$	$6,4.10^{-5}$	$3,4.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$		

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu chlorhydrique (25°C)

Durée de lixiviation	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M
1	$5,7.10^{-7}$	$1,1.10^{-7}$
3	1.10^{-6}	$1,7.10^{-7}$
8	$2,3.10^{-6}$	$3,9.10^{-7}$
15	$3,6.10^{-6}$	$5,3.10^{-7}$
33	$4,9.10^{-6}$	$7,4.10^{-7}$
63	$6,5.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$
90	$8,1.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$
133	$1,6.10^{-5}$	$2,5.10^{-6}$

C_{U} (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu chlorhydrique (25°C)

Durée de lixiviation	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M	HCl 10^{-4}M
1	$6,0.10^{-7}$	$1,9.10^{-7}$	$1,2.10^{-7}$
3	$9,5.10^{-7}$	$4,4.10^{-7}$	$1,8.10^{-7}$
8	$2,1.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$5,3.10^{-7}$
15	$3,2.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$7,4.10^{-7}$
33	$4,8.10^{-6}$	$2,5.10^{-6}$	$1,2.10^{-6}$
63	$7,1.10^{-6}$	$3,7.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
90	$9,3.10^{-6}$	$4,6.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$
133	$1,7.10^{-5}$	$6,9.10^{-6}$	

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu sulfurique (25°C)

Durée de lixiviation	H_2SO_4 10^{-1}M
1	$9,1.10^{-7}$
3	$2,5.10^{-6}$
7	$4,8.10^{-6}$
11	$7,6.10^{-6}$
18	$1,1.10^{-5}$
25	$1,3.10^{-5}$
39	$2,3.10^{-5}$
51	$3,2.10^{-5}$
76	$4,0.10^{-5}$
94	$4,9.10^{-5}$

C_{U} (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieu sulfurique (25°C)

Durée de lixiviation	H_2SO_4 10^{-1}M	H_2SO_4 10^{-3}M
1	$4,2.10^{-7}$	$2,0.10^{-7}$
3	$1,0.10^{-6}$	$5,1.10^{-7}$
7	$1,9.10^{-6}$	$9,7.10^{-7}$
11	$2,9.10^{-6}$	$1,3.10^{-6}$
18	$4,4.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$
25	$5,1.10^{-6}$	$1,9.10^{-6}$
39	$8,3.10^{-6}$	$2,5.10^{-6}$
51	$1,1.10^{-5}$	$3,0.10^{-6}$
76	$1,4.10^{-5}$	$3,7.10^{-6}$
94	$1,7.10^{-5}$	$4,3.10^{-6}$

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,76}U_{0,24}O_2$ lixivié en milieux naturels (25°C)

Durée de lixiviation	Eau de Brides	Hydroxydase
1	$1,3.10^{-7}$	$3,8.10^{-7}$
3	$1,7.10^{-7}$	$4,9.10^{-7}$
8	$3,8.10^{-7}$	$9,7.10^{-7}$
15	$4,3.10^{-7}$	$1,3.10^{-6}$
33	$5,0.10^{-7}$	$1,5.10^{-6}$
63	$5,3.10^{-7}$	$1,8.10^{-6}$
90	$6,8.10^{-7}$	$2,3.10^{-6}$
133	$9,2.10^{-7}$	$2,9.10^{-6}$

$Th_{0,63}U_{0,37}O_2$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 5M	HNO_3 1M	$HNO_3 10^{-1}$M	$HNO_3 10^{-2}$M
1	$1,3.10^{-5}$	$3,5.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$5,9.10^{-7}$
3	$3,3.10^{-5}$	$8,1.10^{-6}$	$3,5.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$
7	$6,5.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$6,4.10^{-6}$	$3,9.10^{-6}$
10	$8,8.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	$8,6.10^{-6}$	$5,1.10^{-6}$
15	$1,1.10^{-4}$	$2,9.10^{-5}$	$9,9.10^{-6}$	$6,4.10^{-6}$
21	$1,4.10^{-4}$	$3,6.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$	$7,7.10^{-6}$
28	$2,3.10^{-4}$	$5,4.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$	$9,7.10^{-6}$
38	$3,1.10^{-4}$	$7,2.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$
63	$5,9.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$3,1.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$
90	$9,9.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$	$4,2.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$
141	$2,0.10^{-3}$	$3,6.10^{-4}$	$6,1.10^{-5}$	$2,7.10^{-5}$
227	$4,1.10^{-3}$	$7,0.10^{-4}$	$8,7.10^{-5}$	$3,5.10^{-5}$
412	$6,0.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$	$1,3.10^{-4}$	$6,4.10^{-5}$
584	$8,1.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$	$1,8.10^{-4}$	$8,8.10^{-5}$
765	$1,2.10^{-2}$	$1,9.10^{-3}$	$2,4.10^{-4}$	$1,3.10^{-4}$

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,63}U_{0,37}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 5M	HNO_3 1M	$HNO_3 10^{-1}$M	$HNO_3 10^{-2}$M
1	$1,0.10^{-5}$	$2,6.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$7,1.10^{-7}$
3	$1,0.10^{-5}$	$5,7.10^{-6}$	$3,0.10^{-6}$	$1,9.10^{-6}$
7	$4,9.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$	$5,1.10^{-6}$	$3,3.10^{-6}$
10	$6,8.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$6,6.10^{-6}$	$4,1.10^{-6}$
15	$8,2.10^{-5}$	$2,1.10^{-5}$	$7,7.10^{-6}$	$4,9.10^{-6}$
21	$1,0.10^{-4}$	$2,7.10^{-5}$	$9,5.10^{-6}$	$5,6.10^{-6}$
28	$1,6.10^{-4}$	$4,1.10^{-5}$	$1,2.10^{-5}$	$6,9.10^{-6}$
38	$2,0.10^{-4}$	$5,3.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$	$8,2.10^{-6}$
63	$3,9.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$	$2,3.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$
90	$7,9.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$3,1.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$
141	$1,5.10^{-3}$	$3,0.10^{-4}$	$4,5.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$
227	$2,8.10^{-3}$	$4,9.10^{-4}$	$6,3.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$
412	$3,8.10^{-3}$	$9,0.10^{-4}$	$9,3.10^{-5}$	$3,8.10^{-5}$
584	$5,3.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$	$1,2.10^{-4}$	$5,3.10^{-5}$
765	$6,9.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$	$1,7.10^{-4}$	$8,1.10^{-5}$

$Th_{0,47}U_{0,53}O_2$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$3,0.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$	$4,6.10^{-7}$
3	$1,6.10^{-4}$	$2,7.10^{-5}$	$5,3.10^{-7}$
7	$4,2.10^{-4}$	$4,4.10^{-5}$	$8,6.10^{-7}$
11	$1,0.10^{-3}$	$5,5.10^{-5}$	$9,2.10^{-7}$
15	$1,6.10^{-3}$	$7,5.10^{-5}$	$1,9.10^{-6}$
21	$2,2.10^{-3}$	$1,0.10^{-4}$	$1,4.10^{-6}$
28		$1,4.10^{-4}$	$2,4.10^{-6}$
38		$1,6.10^{-4}$	$2,7.10^{-6}$
52	$4,6.10^{-3}$		
63		$2,2.10^{-4}$	$2,8.10^{-6}$
71	$6,0.10^{-3}$		
90		$2,9.10^{-4}$	$1,7.10^{-6}$
121	$7,4.10^{-3}$		
141		$3,6.10^{-4}$	$2,6.10^{-6}$
198	$8,4.10^{-3}$		
227		$4,4.10^{-4}$	$4,0.10^{-6}$
334	$1,0.10^{-2}$		
412		$4,9.10^{-4}$	$4,5.10^{-6}$
430	$1,1.10^{-2}$		
584		$5,5.10^{-4}$	$4,8.10^{-6}$
765		$6,8.10^{-4}$	$5,9.10^{-6}$

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$3,6.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$	$8,1.10^{-6}$
3	$2,1.10^{-4}$	$3,5.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$
7	$5,5.10^{-4}$	$5,9.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$
11	$1,2.10^{-3}$	$7,5.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$
15	$1,7.10^{-3}$	$9,9.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$
21	$2,7.10^{-3}$	$1,4.10^{-4}$	$2,2.10^{-5}$
28		$1,8.10^{-4}$	$2,4.10^{-5}$
38		$2,4.10^{-4}$	$2,8.10^{-5}$
52	$5,6.10^{-3}$		
63		$3,3.10^{-4}$	$3,5.10^{-5}$
71	$7,2.10^{-3}$		
90		$4,2.10^{-4}$	$4,3.10^{-5}$
121	$8,3.10^{-3}$		
141		$5,4.10^{-4}$	$4,9.10^{-5}$
198	$9,7.10^{-3}$		
227		$6,5.10^{-4}$	$5,2.10^{-5}$
334	$1,3.10^{-2}$		
412		$6,8.10^{-4}$	$6,1.10^{-5}$
430	$1,4.10^{-2}$		
584		$7,6.10^{-4}$	$6,9.10^{-5}$
765		$8,8.10^{-4}$	$6,6.10^{-5}$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (frittés) lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$1,5.10^{-6}$	$1,9.10^{-7}$
3	$6,1.10^{-6}$	$8,5.10^{-7}$
8	$2,1.10^{-5}$	$1,5.10^{-6}$
15	$4,1.10^{-5}$	$2,4.10^{-6}$
33	$9,9.10^{-5}$	$4,4.10^{-6}$
63	$1,4.10^{-4}$	$6,5.10^{-6}$
90	$2,1.10^{-4}$	$1,1.10^{-5}$
133	$2,9.10^{-4}$	

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ (frittés) lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$2,7.10^{-6}$	$8,8.10^{-7}$
3	$1,1.10^{-5}$	$3,1.10^{-6}$
8	$3,7.10^{-5}$	$8,4.10^{-6}$
15	$7,1.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$
33	$1,6.10^{-4}$	$2,4.10^{-5}$
63	$2,6.10^{-4}$	$3,2.10^{-5}$
90	$3,8.10^{-4}$	$3,7.10^{-5}$
133	$6,0.10^{-4}$	$4,5.10^{-5}$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié en milieu chlorhydrique (25°C)

Durée de lixiviation	HCl 1M	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M
1	$6,4.10^{-6}$	$6,1.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
3	$1,2.10^{-5}$	$9,3.10^{-6}$	$2,8.10^{-6}$
6	$1,5.10^{-5}$	$1,2.10^{-5}$	$4,5.10^{-6}$
10	$2,1.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$6,5.10^{-6}$
15	$2,7.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$8,8.10^{-6}$
22	$2,7.10^{-5}$	$3,1.10^{-5}$	$9,1.10^{-6}$
28	$4,3.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$
35	$6,6.10^{-5}$	$5,0.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$
59	$1,2.10^{-4}$	$9,1.10^{-5}$	$2,7.10^{-5}$
84	$2,2.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$4,0.10^{-5}$
112	$3,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$	$5,3.10^{-5}$
180	$5,8.10^{-4}$	$3,6.10^{-4}$	$7,4.10^{-5}$
251	$8,1.10^{-4}$	$4,6.10^{-4}$	$9,5.10^{-5}$
308	$1,0.10^{-3}$	$6,1.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$
380	$1,1.10^{-3}$	$7,3.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,47}U_{0,53}O_2$ lixivié en milieu chlorhydrique (25°C)

Durée de lixiviation	HCl 1M	HCl 10^{-1}M	HCl 10^{-2}M	HCl 10^{-4}M
1	$7{,}1.10^{-6}$	$7{,}2.10^{-6}$	$3{,}2.10^{-6}$	$2{,}6.10^{-6}$
3	$1{,}5.10^{-5}$	$1{,}4.10^{-5}$	$6{,}4.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$
6	$2{,}3.10^{-5}$	$2{,}1.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-5}$	$8{,}3.10^{-6}$
10	$3{,}3.10^{-5}$	$2{,}9.10^{-5}$	$1{,}6.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-5}$
15	$4{,}1.10^{-5}$	$3{,}8.10^{-5}$	$2{,}1.10^{-5}$	$1{,}4.10^{-5}$
22	$5{,}1.10^{-5}$	$5{,}3.10^{-5}$	$2{,}6.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$
28	$6{,}6.10^{-5}$	$6{,}0.10^{-5}$	$3{,}1.10^{-5}$	$2{,}0.10^{-5}$
35	$8{,}4.10^{-5}$	$7{,}6.10^{-5}$	$3{,}8.10^{-5}$	$2{,}3.10^{-5}$
59	$1{,}6.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-4}$	$6{,}3.10^{-5}$	$3{,}0.10^{-5}$
84	$2{,}6.10^{-4}$	$2{,}1.10^{-4}$	$9{,}0.10^{-5}$	$3{,}6.10^{-5}$
112	$3{,}8.10^{-4}$	$3{,}1.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-4}$	$4{,}0.10^{-5}$
180	$7{,}1.10^{-4}$	$4{,}5.10^{-4}$	$1{,}5.10^{-4}$	$4{,}6.10^{-5}$
251	$9{,}1.10^{-4}$	$5{,}7.10^{-4}$	$1{,}6.10^{-4}$	$4{,}8.10^{-5}$
308	$1{,}1.10^{-3}$	$7{,}0.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-4}$	$5{,}1.10^{-5}$
380	$1{,}4.10^{-3}$	$9{,}4.10^{-4}$	$2{,}0.10^{-4}$	$5{,}3.10^{-5}$

$Th_{0,33}U_{0,67}O_2$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$1{,}2.10^{-4}$	$3{,}2.10^{-5}$	$4{,}6.10^{-6}$
3	$8{,}2.10^{-4}$	$7{,}0.10^{-5}$	$6{,}4.10^{-6}$
7	$2{,}3.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-4}$	$8{,}4.10^{-6}$
10	$3{,}2.10^{-3}$	$2{,}2.10^{-4}$	$8{,}6.10^{-6}$
15	$3{,}8.10^{-3}$	$3{,}0.10^{-4}$	$1{,}4.10^{-5}$
21	$5{,}4.10^{-3}$	$4{,}3.10^{-4}$	$1{,}2.10^{-5}$
28	$6{,}7.10^{-3}$	$5{,}9.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-5}$
38	$7{,}4.10^{-3}$	$6{,}6.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-5}$
63	$8{,}5.10^{-3}$	$7{,}2.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-5}$
90	$9{,}3.10^{-3}$	$7{,}8.10^{-4}$	
141	$1{,}2.10^{-2}$	$8{,}5.10^{-4}$	
227	$1{,}0.10^{-2}$	$8{,}2.10^{-4}$	
412	$9{,}9.10^{-3}$	$8{,}5.10^{-4}$	$1{,}2.10^{-5}$
584	$9{,}6.10^{-3}$	$8{,}6.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-5}$
765	$9{,}2.10^{-3}$	$9{,}3.10^{-4}$	

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,33}U_{0,67}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$1,3.10^{-4}$	$7,3.10^{-5}$	$3,3.10^{-5}$
3	$1,0.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$	$4,8.10^{-5}$
7	$5,1.10^{-3}$	$3,2.10^{-4}$	$7,3.10^{-5}$
10	$5,9.10^{-3}$	$5,1.10^{-4}$	$8,1.10^{-5}$
15	$8,2.10^{-3}$	$6,6.10^{-4}$	$9,2.10^{-5}$
21	$1,1.10^{-2}$	$9,7.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$
28	$1,2.10^{-2}$	$1,3.10^{-3}$	$1,1.10^{-4}$
38	$1,3.10^{-2}$	$1,7.10^{-3}$	$1,3.10^{-4}$
63	$1,5.10^{-2}$	$1,8.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$
90	$2,0.10^{-2}$	$1,9.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$
141	$2,1.10^{-2}$	$2,1.10^{-3}$	$1,9.10^{-4}$
227	$2,1.10^{-2}$	$2,1.10^{-3}$	$2,3.10^{-4}$
412	$2,0.10^{-2}$	$2,2.10^{-3}$	$2,5.10^{-4}$
584	$2,0.10^{-2}$	$2,4.10^{-3}$	$2,7.10^{-4}$
765	$1,8.10^{-2}$	$2,3.10^{-3}$	$2,8.10^{-4}$

$Th_{0,19}U_{0,81}O_2$

C_{Th} (M) obtenue pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$5,4.10^{-4}$	$5,1.10^{-5}$	$4,2.10^{-6}$
3	$2,5.10^{-3}$	$8,4.10^{-5}$	$3,4.10^{-6}$
7	$5,3.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$	$3,3.10^{-6}$
10	$8,2.10^{-3}$	$2,3.10^{-4}$	$3,1.10^{-6}$
15	$9,1.10^{-3}$	$2,6.10^{-4}$	$6,3.10^{-6}$
21	$9,7.10^{-3}$	$3,3.10^{-4}$	$4,0.10^{-6}$
28	$1,0.10^{-2}$	$3,9.10^{-4}$	
38	$7,0.10^{-3}$	$4,3.10^{-4}$	
63	$7,3.10^{-3}$	$5,0.10^{-4}$	$3,8.10^{-6}$
90	$6,9.10^{-3}$	$5,4.10^{-4}$	
141	$8,9.10^{-3}$	$6,8.10^{-4}$	$4,0.10^{-6}$
227	$9,0.10^{-3}$	$6,9.10^{-4}$	
412		$6,9.10^{-4}$	$4,5.10^{-6}$
584		$6,8.10^{-4}$	$4,0.10^{-6}$
765		$6,3.10^{-4}$	

C_U (M) obtenue pour $Th_{0,19}U_{0,81}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$7{,}8.10^{-4}$	$1{,}5.10^{-4}$	$4{,}5.10^{-5}$
3	$8{,}2.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-4}$	$5{,}4.10^{-5}$
7	$2{,}2.10^{-2}$	$5{,}6.10^{-4}$	$7{,}3.10^{-5}$
10	$2{,}9.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-4}$	$7{,}8.10^{-5}$
15	$3{,}0.10^{-2}$	$1{,}0.10^{-3}$	$8{,}8.10^{-5}$
21	$3{,}1.10^{-2}$	$1{,}5.10^{-3}$	$9{,}9.10^{-5}$
28	$3{,}3.10^{-2}$	$1{,}7.10^{-3}$	$1{,}0.10^{-4}$
38	$2{,}8.10^{-2}$	$1{,}9.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-4}$
63	$2{,}9.10^{-2}$	$2{,}3.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-4}$
90	$2{,}7.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-4}$
141	$2{,}9.10^{-2}$	$2{,}6.10^{-3}$	$2{,}0.10^{-4}$
227	$2{,}9.10^{-2}$	$2{,}8.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-4}$
412		$3{,}1.10^{-3}$	$2{,}7.10^{-4}$
584		$3{,}4.10^{-3}$	$3{,}0.10^{-4}$
765		$2{,}8.10^{-3}$	$3{,}1.10^{-4}$

UO_2

C_U (M) obtenue pour UO_2 lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 10^{-1}M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M	$HNO_3 10^{-4}$M
1	$1{,}2.10^{-3}$	$3{,}6.10^{-4}$	$3{,}1.10^{-4}$	$3{,}7.10^{-5}$
4	$8{,}3.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-3}$		$3{,}0.10^{-5}$
7	$1{,}2.10^{-2}$	$2{,}2.10^{-3}$	$5{,}4.10^{-4}$	$7{,}0.10^{-5}$
10	$1{,}9.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-3}$	$5{,}9.10^{-4}$	$8{,}3.10^{-5}$
14	$2{,}4.10^{-2}$	$4{,}2.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-4}$	$9{,}5.10^{-5}$
21	$2{,}8.10^{-2}$	$5{,}1.10^{-3}$	$6{,}5.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-4}$
30	$3{,}6.10^{-2}$	$5{,}5.10^{-3}$	$7{,}0.10^{-4}$	$1{,}0.10^{-4}$
39	$4{,}0.10^{-2}$	$5{,}5.10^{-3}$	$7{,}3.10^{-4}$	$9{,}0.10^{-5}$
52	$4{,}8.10^{-2}$	$5{,}7.10^{-3}$	$8{,}0.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-4}$
72	$4{,}5.10^{-2}$	$5{,}9.10^{-3}$	$7{,}1.10^{-4}$	$1{,}5.10^{-4}$
109	$4{,}8.10^{-2}$	$6{,}1.10^{-3}$	$6{,}9.10^{-4}$	$1{,}7.10^{-4}$
149	$4{,}6.10^{-2}$	$6{,}4.10^{-3}$	$8{,}7.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$
249	$5{,}2.10^{-2}$	$7{,}0.10^{-3}$	$9{,}7.10^{-4}$	

$Th_{0,88}Pu_{0,12}O_2$

C_{Pu} (M) obtenue pour $Th_{0,88}Pu_{0,12}O_2$ lixivié en milieu nitrique (25°C)

Durée de lixiviation	HNO_3 5M	HNO_3 1M	$HNO_3 10^{-1}$M	$HNO_3 10^{-2}$M	$HNO_3 10^{-3}$M
1	$3,9.10^{-7}$	$3,1.10^{-8}$	$3,0.10^{-8}$	$2,8.10^{-9}$	$1,3.10^{-9}$
3	$7,0.10^{-7}$	$8,3.10^{-8}$	$7,1.10^{-8}$	$4,8.10^{-9}$	$2,4.10^{-9}$
7	$1,2.10^{-6}$	$1,7.10^{-7}$	$7,4.10^{-8}$	$9,9.10^{-9}$	$9,3.10^{-9}$
11	$1,6.10^{-6}$	$2,2.10^{-7}$	$1,3.10^{-7}$	$1,2.10^{-8}$	$1,0.10^{-8}$
21	$2,5.10^{-6}$	$4,6.10^{-7}$	$2,9.10^{-7}$	$2,3.10^{-8}$	$1,9.10^{-8}$
39	$4,1.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$4,8.10^{-7}$	$5,7.10^{-8}$	$2,7.10^{-8}$
56	$4,9.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$	$6,8.10^{-7}$	$7,5.10^{-8}$	$4,5.10^{-8}$
71	$5,3.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$		$1,0.10^{-7}$	$5,9.10^{-8}$
94	$6,0.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$	$1,0.10^{-6}$	$1,2.10^{-7}$	$6,3.10^{-8}$
128	$8,3.10^{-6}$	$2,6.10^{-6}$	$1,2.10^{-6}$	$1,6.10^{-7}$	$7,0.10^{-8}$
166	$9,6.10^{-6}$	$3,0.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$	$2,1.10^{-7}$	$8,0.10^{-8}$
209	$1,2.10^{-5}$	$3,9.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$2,6.10^{-7}$	$1,0.10^{-7}$
289	$1,4.10^{-5}$	$4,4.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$3,1.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Ama-02] : M. Amaya, M. Hirai, H. Sakurai, K. Ito, M. Sasaki, T. Nomata, K. Kamimura, R. Iwasaki, *Journal of Nuclear Materials*, **2002**, 300, 57.

[Ber-93] : D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*, **1993**, FORCERAM, éditions HERMES.

[Gre-92] : I. Grenthe, "Chemical Thermodynamics of Uranium", Chemical Thermodynamics Volume 1, 1992, OCDE, Nuclear energy Agency, Eds. H. Wanner, I. Forest, North-Holland.

[Gre-97] : I. Grenthe, I. Puigdomenech, Scientific Editors, 1997, OCDE, Nuclear energy Agency, Paris.

[Gre-97bis] : I. Grenthe, A.V. Plyasunov, K. Spahiu, "Modelling in aquatic chemistry", 1997, 325, OCDE, Nuclear energy Agency, Eds. I. Grenthe, I. Puigdomenech.

[Pit-73] : K.S. Pitzer, G. Mayorga, The Journal of Physical Chemistry, 1973, vol.77, n° 19, p.2300.

[Yam-97] : K. Yamate, M. Mori, T. Ushio, M. Kawamura, *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 170, 35.