

CEA Saclay/DEN/DANS/DPC/SECR/
Laboratoire de Spéciation
des Radionucléides et des Molécules
Encadrant CEA : Pierre VITORGE

Violaine PHILIPPINI

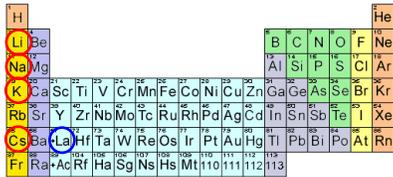
Début thèse: janvier 2005

Université d'Evry: UMR 8587

Laboratoire d'Analyse et Modélisation pour la
Biologie et l'Environnement

Directeur de thèse : Annie CHAUSSÉ

Contexte et Objectifs



⇒ **Modéliser la stabilité des espèces chimiques solubles (« spéciation ») des actinides (An) dans les eaux souterraines entourant un éventuel site de stockage de déchets radioactifs est nécessaire pour évaluer la sûreté d'un tel site. Déterminer la stabilité thermodynamique et la stoechiométrie des complexes carbonate limite d'An et de leurs analogues généralement non radioactifs: les lanthanides (Ln).**

⇒ Pour ces complexes limite, deux stoechiométries sont proposées: $M(CO_3)_3^{3-}$ ou $M(CO_3)_4^{5-}$ dans la littérature au sein de la série des Ln ($M^{3+}=Ln^{3+}$), voire pour le même élément (Eu, Am) [1][2]. **Vérifier si cette différence est réelle, l'expliquer.**

⇒ Une étude menée au laboratoire indique que la vérification expérimentale peut s'appuyer sur des mesures de solubilité [3]. **Mettre au point la synthèse des solides dans les conditions identiques à celles utilisées pour les mesures de solubilité.**

Résultats

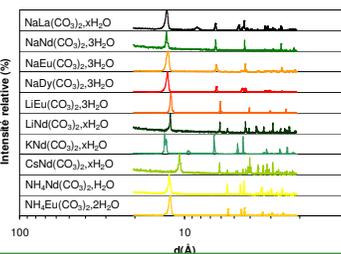
Synthèse des solides $AlcLn(CO_3)_2$ hydratés:

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
La ³⁺	X	CO ₃ ²⁻	X	X	X
Nd ³⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
Eu ³⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	X	X	CO ₃ ²⁻
Dy ³⁺	X	HCO ₃ ⁻	X	X	X

Une solution de nitrate de Ln ($Ln(NO_3)_3$) est mélangée à une solution de carbonate ou bicarbonate d'alcalin (Alc_2CO_3 ou $AlcHCO_3$) à 25 °C. X lorsque la synthèse a échoué.

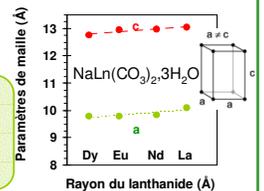
La diffraction des rayons X (DRX) sur une phase cristalline donnée va engendrer des pics de diffraction étroits dans les mêmes directions, véritable signature de la structure cristalline.

Diffractogrammes X



Le groupe d'espace du cristal étant connu, la méthode de Pawley [4] permet de déterminer les paramètres de maille par affinement du diffractogramme expérimental.

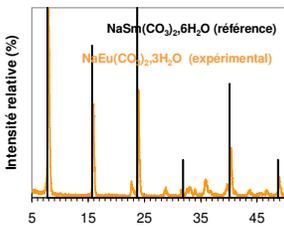
Paramètres de maille



Caractérisations

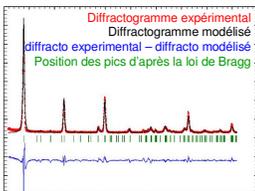
Diffraction des rayons X

× Nature des solides déterminée grâce à leur diffractogramme expérimental (comparaison avec référence)



⇒ 7 diffractogrammes jamais publiés

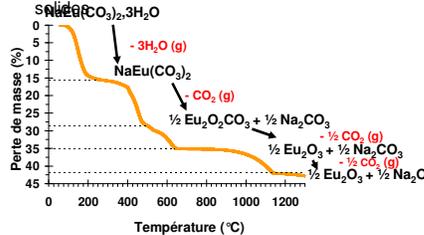
× Paramètres de maille calculés par la méthode de Pawley



La thermogravimétrie est une technique consistant à mesurer la variation de masse d'un échantillon chauffé.

Thermogravimétrie (TG)

× Détermination du nombre de molécules d'eau et de fonctions carbonate dans les solides



Composition chimique des solides

ICP-AES TG

	[Alc] [Ln ³⁺]	V _{CO32-}	V _{H2O}
NaLa(CO ₃) ₂	non analysé		
NaNd(CO ₃) ₂	0,99±0,04	2,1±0,2	2,6±0,2
NaEu(CO ₃) ₂	1,07±0,04	2,2±0,2	3,1±0,2
NaDy(CO ₃) ₂	1,00±0,04	2,1±0,2	2,6±0,2
LiNd(CO ₃) ₂	non analysé		
LiEu(CO ₃) ₂	1,04±0,04	2,0±0,2	2,9±0,2
KNd(CO ₃) ₂	non analysé		
CsNd(CO ₃) ₂	1,00±0,06	non traité	
NH ₄ Nd(CO ₃) ₂	-1	-2	-1
NH ₄ Eu(CO ₃) ₂	-1	-2	-2

L'ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) est une méthode d'analyse chimique permettant de doser la quasi totalité des éléments. Les atomes excités (ionisés), lorsqu'ils quittent le plasma, se recombinent avec un électron, en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors mesurée, et son intensité comparée à celle émise par un étalon.

Perspectives

• Les premières **mesures de solubilité** (contre) confirment qu'une classique analyse de pente permet de différencier les 2 stoechiométries des complexes carbonate en milieu carbonate concentré

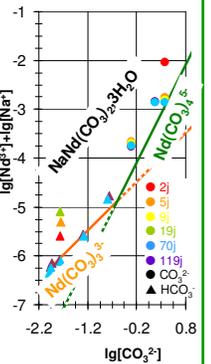
• Interpréter ces mesures de solubilité (coefficients d'activité, TIS)

• Comprendre les variations de paramètres de maille et de stabilité des complexes carbonate solubles suivant le lanthanide et l'alcalin utilisés dans les 2 phases.

• **Coprécipitation par NaNd(CO₃)₂.3H₂O de traceurs radioactifs de Ln³⁺ puis de Am³⁺ et Cm³⁺.**

• Description thermodynamique de la coprécipitation, vérification expérimentale.

• L'équilibre de dissolution / précipitation intègre un équilibre d'échange d'ions (ici Nd³⁺ / Ln³⁺) : en expliciter le lien théorique avec tout phénomène d'échange d'ions et de partage, ainsi que le lien avec l'état standard (thermodynamique)



Remerciements

Alex Chénier (DRX), Michel Schlegel (DRX), Michel Tabarant (ICP-AES) DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI

Clara Desgranges, Sophie Bosonnet (TG) DEN/DANS/DPC/SCCME/LECNA

Fabien Onimus (DRX) DEN/DMN/SRMA/LA2M

[1] P. Robouch, thèse, *Contribution à la prévision du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans la géosphère: données chimiques*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1987.

[2] R.J. Da Silva et al., *Chemical thermodynamics of americium*, Elsevier B.V. Amsterdam, 1995.

[3] T. Vercoouter et al., T. Vercoouter et al., *New Journal of Chemistry*, 29, 544-553, 2005.

[4] G.S. Pawley., *Appl. Cryst.*, 14, 357-361, 1981.