

Université Paris Sud Orsay (Paris XI)

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI, ORSAY
Spécialité : Radiochimie

par

Véronique ROBIT-POINTEAU

**ETUDE DES PHASES NEOFORMEES LORS DE LA DISSOLUTION
DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN CONDITION DE STOCKAGE
GEOLOGIQUE : INFLUENCE DES IONS SILICATE**

Soutenue le 20 Décembre 2005 devant la commission d'examen :

MM	N. DACHEUX	Président
MM.	K. SPAHIU	Rapporteur
MM	M. CUNEY	Rapporteur
MM	F. GAUTHIER-LAFAYE	Examineur
MM	C. POINSSOT	Examineur
MM	B. GRAMBOW	Directeur de thèse
MM	P. VITORGE	invité
MM	D. CUI	invité

Remerciements

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) ainsi que l'Électricité de France (EDF) pour avoir financé cette thèse. Je remercie également SKB (Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co) d'avoir initié et soutenu (scientifiquement et financièrement) une collaboration avec un laboratoire de recherche suédois à Studsvik. Le travail présenté a été réalisé au Laboratoire de Mesure et de Modélisation de la Migration des Radionucléides (DEN/DPC/SECR/L3MR, CEA-Saclay), au Laboratoire de Radiochimie de Subatech (Nantes) et au Laboratoire Studsvik Nuclear Hot Cell (Suède). Merci à Christophe Poinssot et Etienne Tevissen (chefs successifs du L3MR), Bernd Grambow ainsi qu'à Björn Andersson pour m'avoir accueillie au sein de leurs structures.

J'exprime toute ma gratitude à Bernd Grambow pour avoir dirigé cette thèse depuis Nantes. Il a toujours su être disponible malgré la distance (et l'urgence parfois !) et m'a ainsi prodigué moult conseils scientifiques, techniques et rédactionnels riches d'enseignements.

Je remercie très sincèrement Christophe Poinssot; qui est à l'origine du sujet et qui a encadré cette thèse. Il m'a aidée dans toute cette aventure en me guidant dans les choix scientifiques et en me montrant que chaque résultat est positif dans la recherche, ce qui a été d'un précieux soutien durant tous ces essais de synthèse de coffinite. Je retiendrai, entre autres, ses conseils rédactionnels de synthèse et de valorisation du travail accompli, sans jamais rien imposer.

Je remercie chaleureusement Daqing Cui qui m'a encadrée scientifiquement et techniquement au quotidien durant un an et demi dans le laboratoire de Studsvik Hot Cell. Jamais à court d'idées, il a permis de me familiariser avec plusieurs techniques de laboratoire (notamment des montages alambiqués avec circulation d'hydrogène) et m'a transmis son optimisme sur ce sujet difficile, par sa bonne humeur à toute épreuve. Durant cette expérience suédoise, j'ai eu également la chance de côtoyer Kastriot Spahiu qui m'a fait bénéficier, avec de grandes qualités humaines, de son expérience reconnue dans le domaine. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance. Un grand merci encore.

J'exprime toute ma gratitude à Pierre Vitorge, qui ne s'est jamais montré avare de conseils ni de temps tout au long de ma thèse en me faisant bénéficier de son expérience sur la chimie des actinides et de la thermodynamique. Il m'a énormément aidée lors de la rédaction du manuscrit. Merci aussi pour la traduction d'articles russes.

Remerciements

Merci à Bruno Goffé qui m'a accueillie à l'Ecole Normale Supérieure de Paris, le temps de quelques essais de synthèses. Merci à Fabrice Brunet et Nicole Catel qui ont partagé les grandes interrogations sur la synthèse de la coffinite. Merci également au laboratoire Subatech de m'avoir permis d'explorer la voie de synthèse de la coffinite par électrochimie, notamment à Thierry Mennecart qui m'a fait partager son montage expérimental.

Un grand merci à Nicolas Dacheux qui a présidé le jury, Michel Cuney, Kastriot Spahiu et François Gauthier Lafaye qui ont accepté de jugé ce travail. Leurs critiques judicieuses m'ont permis d'améliorer le manuscrit. J'espère bénéficier de leur savoir encore à l'avenir. Je remercie également Hubert Catalette qui n'a pu participer au jury de cette thèse mais qui m'a suivie depuis mon stage de DEA à EDF.

Je tiens à remercier Michel Cathelineau, ainsi que l'Ecole des Mines de Paris, le Musée National de Stockholm et le laboratoire DSM-DRECAM-SCM (CEA-Saclay) pour m'avoir fourni différents échantillons de phases uranifères. J'en aurais utilisé chaque précieux gramme.

Participent également à cette liste de remerciements, les divers acteurs de l'XPS (Frédéric Miserque qui a su être très patient avec les faibles quantités de chaque échantillon à analyser), du MEB (Cécile Blanc qui a toujours été disponible et pédagogue ainsi que Jean Livet), de la microsonde (Jean-Paul Gallien et Florence Mercier), du KPA (Jeannet Low, en Suède), du logiciel PERUM (Wubeshet Salhe), de services au quotidien (Bengt, Leif, Berny, Benny...).

Merci à Bernard Grenut pour son aide précieuse lors du montage de la boîte à gants au L3MR.

Merci, également à Cécile Ferry chargée d'affaire du programme PRECCI, d'avoir veillé à son niveau, au bon déroulement de la thèse et de son soutien dans la poursuite de ma carrière.

Un grand merci à l'équipe suédoise avec qui j'ai partagé une aventure formidable, spécialement à Perni, Tommy, Koji, Rié et Michael, pour la découverte de la Suède et de diverses coutumes suédoises et japonaises.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien de nombreuses personnes du laboratoire L3MR, LSRM et LRSI. Ils sont trop nombreux pour être tous cités, mais qu'ils sachent trouver ici ma profonde reconnaissance pour leur aide, conseils et bonne humeur.

Enfin, je voudrai remercier mes parents de m'avoir aidée dans mes études, mon mari, pour son soutien sans faille, ainsi que l'ensemble de ma famille et des amis qui m'ont encouragée.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Physico-chimie de l'uranium dans un stockage potentiel de combustible	7
I - Altération du combustible en conditions de stockage	9
I.1 - Le combustible nucléaire	9
I.2 - Altération du combustible irradié	11
I.3 - Uraninite : analogie avec UO_2 et combustible usé	14
II - Les argilites du Callovo-Oxfordien	16
II.1 - Présentation du laboratoire souterrain de Bure (Meuse / Haute Marne)	16
II.2 - Composition chimique des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien	17
III - Chimie de l'uranium en solution aqueuse	21
III.1 - Oxydo-réduction de l'uranium	21
III.2 - Solubilité et hydrolyse d'U(IV)	22
III.2.1 - Produit de solubilité d' UO_2	22
III.2.2 - Espèces aqueuses d'U(IV)	23
III.2.3 - Conclusions sur les données thermodynamiques d'U(IV)	25
III.3 - Solubilités et hydrolyse d'U(VI)	27
III.4 - Complexation de l'uranium(VI) et (IV)	28
III.4.1 - Système urano-carbonate	28
III.4.2 - Système urano-silicate	30
III.4.3 - Diagrammes de prédominance	31
IV - La coffinite $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
IV.1 - La coffinite naturelle : Occurrence et modes de formation	34
IV.1.1 - Occurrence	34
IV.1.2 - Modes de formation	36
IV.2 - Aspects minéralogiques	38
IV.2.1 - Structure	38
IV.2.2 - Caractérisation par Diffraction des rayons X	39
IV.2.3 - Propriétés physiques et optiques	41
IV.2.4 - Comportement sous irradiation	42
IV.3 - Aspects chimiques	43
IV.3.1 - Composition	43
IV.3.2 - Comportement thermique	44
IV.3.3 - Données thermodynamiques	45
IV.3.4 - Protocoles de synthèse	51
IV.3.4.1 - Voie hydrothermale	51
IV.3.4.1.1 - Fuchs et Hoekstra (1959)	51
IV.3.4.1.2 - Pishva (1991)	53
IV.3.4.1.3 - Amme (2002, 2005)	54
IV.3.4.1.4 - Uziemblo (1987)	55
IV.3.4.2 - Voie sèche	55
IV.3.4.2.1 - Zimmer (1981)	55
IV.3.4.2.2 - Nguyen (2003)	56
IV.3.4.3 - Choix des protocoles	57
IV.4 - Discussion	58

Chapitre 2 : Essais de synthèse de la coffinite 61

I - Essais de synthèse de coffinite par voie hydrothermale	63
I.1 - Protocole 1 : Méthode de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59]	63
I.1.1 - Préparation de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]	63
I.1.2 - Réduction de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]	64
I.1.3 - Préparation du solide final	65
I.1.4 - Bilan des essais suivant le protocole Fuchs et Hoekstra	66
I.2 - Protocole 2 : Procédé sol-gel	68
I.2.1 - Procédure expérimentale	68
I.2.2 - Résultats des essais par le procédé sol-gel	71
I.3 - Protocole 3 : Lixiviation d'UO ₂ (Amme 2002)	77
I.3.1 - Procédure expérimentale	77
I.3.2 - Résultats des essais par lixiviation d'UO ₂	78
I.4 - Protocole 4 : Voie électrochimique	79
I.4.1 - Cellule de réduction	80
I.4.2 - Cellule de précipitation	80
I.4.3 - Résultats Voie électrochimique	81
II - Essais de synthèse de coffinite à haute température, haute pression	82
II.1 - Protocole expérimental	83
II.1.1 - Produits chimiques	83
II.1.2 - Mode opératoire	83
II.1.2.1 - Phase de précipitation	84
II.1.2.2 - Phase de purification	85
II.1.3 - Les tampons d'oxydo-réduction	85
II.1.3.1 - Considérations pratiques	87
II.1.3.2 - Méthode de préparation	88
II.2 - Résultat Voie haute pression - haute température	88
III - Discussion et conclusion sur les essais de synthèse	91

Chapitre 3 : Caractérisation et lixiviation de coffinites naturelles 95

I - Caractérisation d'échantillons de coffinite naturelle	98
I.1 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1957 (Utah, Etats-Unis)	98
I.2 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1956 (Utah, Etats-Unis)	99
I.3 - Coffinite du gisement du Chardon (Vendée, France)	99
I.3.1 - Etude par diffraction des rayons X	99
I.3.2 - Etude au microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EDS	104
I.3.2.1 - Technique	104
I.3.2.2 - Résultats MEB et EDS	107
I.3.3 - Analyse de la surface par XPS	111
I.3.3.1 - Principe de l'XPS	111
I.3.3.2 - Résultats d'analyse	111
I.4 - Conclusion sur la caractérisation des échantillons de coffinite naturelle	114
II - Lixiviation de la coffinite du gisement du Chardon	115
II.1 - Etapes du lavage de la coffinite naturelle à 25°C	115
II.2 - Résultats	116
II.2.1 - Analyse des solutions	116
II.2.2 - Caractérisation du solide pour l'essai m/V = 8,2 g.L ⁻¹	118

II.2.3 - Caractérisation au Microscope électronique à balayage	120
II.2.4 - Analyse de la surface par XPS	121
III - Conclusion	
Chapitre 4 : Etude du comportement de l'uranium dans un milieu simulant les conditions physico-chimiques d'un stockage géologique profond	127
I - Présentation et résumé	129
II - Etude : article "On U-Si Phases Precipitated in H ₂ Saturated Synthetic Groundwater"	133
Conclusion générale	153
Références bibliographiques	159
Annexes	179
Annexe 1 : Données thermodynamiques publiées relatives à UO ₂	181
Annexe 2 : Exemples publiés de compositions de la coffinite naturelle	191
Annexe 3 : Analyse MEB d'un échantillon provenant de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis)	193
Annexe 4 : Analyse MEB d'un échantillon provenant du gisement du Charon (Vendée, France)	197
Tables des illustrations	
Chapitre 1	8
Chapitre 2	62
Chapitre 3	96
Chapitre 4	128

Introduction

Comme toute activité industrielle, la production d'électricité d'origine nucléaire génère des déchets dont une partie est radioactive. Ces déchets radioactifs ont été classés en différentes catégories suivant leur nature, leur niveau de radiotoxicité (TFA : très faible activité, FA : faible activité, MA : moyenne activité, HA : haute activité) et la durée de vie des radionucléides les constituant. Ils sont dits à vie longue lorsque leur période dépasse 30 ans et à vie courte dans le cas contraire.

Aujourd'hui, seul le devenir des déchets à vie courte est connu ; ils sont stockés en surface dans deux sites : le Centre de la Manche qui est fermé et en phase de surveillance, et le Centre de l'Aube qui reçoit actuellement des déchets. Par contre, le devenir des déchets de moyenne et haute activité à vie longue (MAVL et HAVL) n'est pas encore défini.

La loi du 30 décembre 1991, définit trois axes de recherche concernant la gestion des ces déchets :

- Axe 1 « Séparation et transmutation » : réduire la période de toxicité de ces déchets par séparation et transmutation des éléments radioactifs de longue vie qui les composent,
- Axe 2 « Stockage en profondeur » : étudier le stockage en formation géologique profonde avec l'option de réversibilité,
- Axe 3 « Conditionnement et entreposage de longue durée » : développer les techniques de conditionnement et les méthodes d'entreposage en surface dans l'attente d'une solution pour réduire la toxicité à long terme de ces déchets.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'axe 2 de la loi du 30 Décembre 1991 et concerne plus spécifiquement le devenir des combustibles nucléaires usés en stockage géologique profond. En effet, EDF décharge annuellement de l'ordre de 1150 tonnes de combustibles des 58 réacteurs installés sur le sol français. 850 tonnes sont aujourd'hui retraitées dans l'usine COGEMA de la Hague afin d'en récupérer les matières recyclables que sont l'uranium et le plutonium qui servent à la fabrication de nouveaux combustibles (respectivement les combustibles URE* et MOX†). Les 300 tonnes restantes sont provisoirement entreposées dans l'attente d'une décision quant à leur devenir (traitement - recyclage ou stockage géologique).

* Uranium de Retraitement ré-Enrichi : combustibles fabriqués à partir de l'uranium récupéré lors des opérations de retraitement à la Hague et qui sont aujourd'hui utilisés dans deux réacteurs en France.

† Mixed Oxides : combustibles constitués d'uranium et de plutonium provenant du retraitement.

Le stockage géologique profond est une voie de gestion des déchets radioactifs qui vise à confiner le plus longtemps possible les radioéléments et à préserver ainsi toute dispersion au sein de la biosphère. C'est une solution qui ne requiert pas d'intervention humaine pour assurer sa sûreté mais qui repose sur les capacités de confinement du milieu géologique profond. Afin d'assurer un confinement optimal, le site potentiel d'accueil d'un stockage est choisi dans des milieux géologiques stables (zones non sismique, non volcanique, absence de faille à proximité...) et à une profondeur suffisante pour s'affranchir des processus de surface (évolution climatique, érosion, glaciation...) pour minimiser ainsi l'altération des colis de déchets. En outre, les concepts de stockage, étudiés en France par l'ANDRA[‡], visent à interposer entre les radioéléments et le milieu géologique puis la biosphère, des barrières successives et redondantes visant à limiter l'altération par l'eau et le relâchement des radionucléides :

- la matrice de déchets, constituée dans le cas du combustible par la matrice UO₂,
- le conteneur dans lequel seront mis les combustibles nucléaires usés. Il est actuellement prévu que ce conteneur soit en inox (alliage de fer contenant au minimum 10% de chrome et moins de 0,1 % de carbone ; les éléments de l'alliage peuvent être le nickel, le molybdène, le titane...) et d'épaisseur 110 mm pour assurer une durée de vie d'au moins 10000 ans ;
- éventuellement un surconteneur qui pourrait constituer un surcolisage ;
- la barrière ouvragée intercalée entre les colis de déchets et le milieu géologique qui a pour objectif (i) de remplir l'ensemble des vides technologiques, (ii) de limiter le cas échéant le relâchement des radionucléides en les piégeant à la surface des matériaux par des processus de type sorption. Bien que la présence d'une barrière ouvragée pour les colis HAVL soit encore en option de conception, le matériau envisagé pour ce type de déchets serait préférentiellement des argiles gonflantes de types bentonite (MX80) ;
- la barrière géologique, qui représente la dernière barrière à la migration des radionucléides vers la biosphère et au sein de laquelle il convient de distinguer :
 - la zone endommagée de la roche autour des installations stockage qui se caractérisera par une modification des propriétés physiques et chimiques de la roche (désaturation, décompression...),
 - le milieu géologique non perturbé établissant une barrière naturelle de nature argileuse ou granitique.

[‡] Agence National pour la gestion des Déchets RAdioactifs

Garantir la sûreté à long terme d'un tel stockage nécessite de prédire non seulement le relâchement des radionucléides à partir des différents colis mais également la migration des radionucléides dans le milieu environnant (barrière ouvragée, milieu géologique) en prenant en compte à la fois la réactivité chimique en solution (spéciation aqueuse, précipitation de nouvelles phases minérales), les processus aux interfaces et les processus de transport (diffusion essentiellement).

Un des processus important qui peut contrôler la migration de certains radionucléides, dont les actinides, est la précipitation de nouvelles phases minérales, appelées phases secondaires. C'est le cas notamment de l'uranium, constituant majoritaire du combustible nucléaire usé, composé à 95% d' UO_2 , pour lequel la limite de solubilité attendue est de l'ordre de $10^{-9.5}$ mol.L⁻¹ (chapitre 1, paragraphe III.2). La formation d'une phase secondaire, plus stable que UO_2 dans les conditions chimiques de stockage géologique profond, pourrait entraîner la dissolution de la matrice UO_2 et par conséquent la libération des radionucléides qu'elle emprisonnait. Il est donc important de connaître les phases secondaires susceptibles de précipiter lors de l'altération du combustible en stockage.

Pour se faire, nous nous sommes intéressés aux conditions d'environnement représentatives des milieux géologiques de référence en France afin de cibler les paramètres chimiques importants pour notre étude. Nous avons ainsi considéré l'environnement des argilites du Callovo-Oxfordien à Bure (Meuse/Haute-Marne). La concentration en ions carbonate et en ions silicate peut influencer grandement sur le domaine de stabilité de la phase UO_2 . La phase coffinite, silicate d'uranium (IV) de formule $\text{USiO}_4.n\text{H}_2\text{O}$, peut se former à partir d'une concentration en silice de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹. Nous avons décrit cette phase qui semble être une candidate d'altération d' UO_2 en condition de stockage. Des données thermodynamiques ont été publiées sur cette phase mais aucune d'entre elles n'a été déterminée par des mesures directes (solubilité, calorimétrie) sur des échantillons de coffinite.

Afin de déterminer des données thermodynamiques plus fiables, nous avons tenté de synthétiser de la coffinite, (chapitre 2). Pour cela nous nous sommes appuyés sur les quelques études de la littérature décrivant la synthèse de la coffinite, mais dont une seule atteste réellement de la présence de la coffinite via un spectre DRX.

Dans la troisième partie de la thèse, nous avons caractérisé des échantillons naturels de coffinite avant de mener des expériences de solubilité sur cette phase.

La troisième partie a pour but de simuler les conditions chimiques de stockage et de caractériser la nature des phases qui y précipitent.

Chapitre 1 : Physico-chimie de l'uranium dans un stockage potentiel de combustible

I - Altération du combustible en conditions de stockage	9
I.1 - Le combustible nucléaire	9
I.2 - Altération du combustible irradié	11
I.3 - Uraninite : analogie avec UO_2 et combustible usé	14
II - Les argilites du Callovo-Oxfordien	16
II.1 - Présentation du laboratoire souterrain de Bure (Meuse / Haute Marne)	16
II.2 - Composition chimique des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien	17
III - Chimie de l'uranium en solution aqueuse	21
III.1 - Oxydo-réduction de l'uranium	21
III.2 - Solubilité et hydrolyse d' U(IV)	22
III.2.1 - Produit de solubilité d' UO_2	22
III.2.2 - Espèces aqueuses d' U(IV)	23
III.2.3 - Conclusions sur les données thermodynamiques d' U(IV)	25
III.3 - Solubilités et hydrolyse d' U(VI)	27
III.4 - Complexation de l'uranium(VI) et (IV)	28
III.4.1 - Système urano-carbonate	28
III.4.2 - Système urano-silicate	30
III.4.3 - Diagrammes de prédominance	31
IV - La coffinite $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
IV.1 - La coffinite naturelle : Occurrence et modes de formation	34
IV.1.1 - Occurrence	34
IV.1.2 - Modes de formation	36
IV.2 - Aspects minéralogiques	38
IV.2.1 - Structure	38
IV.2.2 - Caractérisation par Diffraction des rayons X	39
IV.2.3 - Propriétés physiques et optiques	41
IV.2.4 - Comportement sous irradiation	42
IV.3 - Aspects chimiques	43
IV.3.1 - Composition	43
IV.3.2 - Comportement thermique	44
IV.3.3 - Données thermodynamiques	45
IV.3.4 - Protocoles de synthèse	51
IV.3.4.1 - Voie hydrothermale	51
IV.3.4.1.1 - Fuchs et Hoekstra (1959)	51
IV.3.4.1.2 - Pishva (1991)	53
IV.3.4.1.3 - Amme (2002, 2005)	54
IV.3.4.1.4 - Uziemblo (1987)	55
IV.3.4.2 - Voie sèche	55
IV.3.4.2.1 - Zimmer (1981)	55
IV.3.4.2.2 - Nguyen (2003)	56
IV.3.4.3 - Choix des protocoles	57
IV.4 - Discussion	58

Liste des figures

Figure 1 : Assemblage combustible	9
Figure 2 : Décroissance de l'activité de déchets de retraitement (33 000 MWj/t) [Devilliers 01]	11
Figure 3 : Principaux processus et interactions dans le temps en champ proche du combustible [Plas 04]	12
Figure 4 : Mécanismes d'altération du combustible usé et mécanismes contrôlant la concentration des radionucléides en solution en présence des matériaux environnants [Grambow 00]	13
Figure 5 : Architecture générale du laboratoire. www.andra.fr	17
Figure 6 : Diagramme de stabilité des phases solides des espèces U(VI)/U(IV) ($T=25^{\circ}\text{C}$, $-5 < pe < 10$, $4,5 < pH < 10$, $[U] = 10^{-5} \text{ M}$, $I = 0$) [Grenthe 92]	22
Figure 7 : Diagramme de stabilité du système hydroxo-carbonate dioxouranium(VI)/uranium(IV), $T=25^{\circ}\text{C}$, $-5 < pe < 10$, $4,5 < pH < 10$, $I = 0$, avec les phases solides fixant la concentration d'uranium en solution pour une concentration totale en uranium de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonate [Grenthe 92]	29
Figure 8 : Diagramme de prédominance d'U(IV) en fonction de $\log PCO_2(g)$, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\log K_{s,0}(UO_2) = -3,52$	32
Figure 9 : Diagramme de prédominance de l'espèce U(IV) en fonction de $\log a(\text{SiO}_2(aq))$ et $\log fCO_2(g) = -2$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\log_{10} K_{s,0}(UO_2) = -3,52$ et $\log_{10} K_{s,0}(USiO_4 \cdot nH_2O) = -6,94$	33
Figure 10 : Agrégats de pechblende (blanc) remplacés par de la coffinite (gris). Les fissures concentriques indiquent un changement de volume pendant la coffinitisation	37
Figure 11 : Structure de la coffinite $USiO_4$. Les atomes d'uranium sont représentés par les points noirs et les groupements SiO_4 par les tétraèdres hachurés [Smith 84]	39
Figure 12 : Données de DRX d'échantillons de coffinites naturelles et synthétique [Fuchs 58 (coffinite synthétique), Stieff 56, Smits 84, Khalezov 74], comparée à celles de la thorite	40
Figure 13 : Paramètres de maille de la coffinite	41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne du Callovo-Oxfordien [ANDRA 01]	18
Tableau 2 : Synthèse des résultats de l'expérience d'équilibration et comparaison avec les résultats d'une modélisation géochimique reproduisant cette expérience [Jacquot 03], * n.d : non déterminé, ** l.d : limite de détection	19
Tableau 3 : Potentiels standards $E^{\circ} (V/ENH)$ à 25°C des couples redox de l'uranium [Vitorge 99]	21
Tableau 4 : Constantes de solubilité de différents oxydes d'uranium à 25°C et à force ionique nulle recensées dans la littérature	23
Tableau 5 : Constantes d'hydrolyse ($\beta^{\circ}_{n,m}$) sélectionnées de l'ion U^{4+} à force ionique nulle	25
Tableau 6 : Données thermodynamiques pour des espèces aqueuses d'uranium(IV) et quelques oxydes d'uranium	26
Tableau 7 : Constantes de solubilité d'oxydes d'uranium(VI) à 25°C et à force ionique nulle [Grenthe 92]	27
Tableau 8 : Constantes d'hydrolyse ($\beta^{\circ}_{n,m}$) de l'ion uranyle UO_2^{2+} à force ionique nulle [Grenthe 92]	27
Tableau 9 : pK_a de couples carbonate, [Grenthe 92]	28
Tableau 10 : Constantes de complexation $\beta^{\circ}_{n,m}$ des ions UO_2^{2+} et U^{4+} par les carbonates à force ionique nulle [Grenthe 92]	29
Tableau 11 : pK_a de couples silicate, [Grenthe 92]	30
Tableau 12 : Données thermodynamiques relatives aux phases U-Si répertoriées dans la TDB	31
Tableau 13 : Coefficients d'interaction spécifiques $\epsilon(j,k)$ des cations j avec $k = Cl^-$. [Grenthe 92], la valeur $\epsilon(U^{4+}, Cl^-)$ est prise comme équivalente à celle de $\epsilon(Th^{4+}, Cl^-)$	32
Tableau 14 : Localités où la coffinite a été identifiée (liste non exhaustive)	35
Tableau 15 : Diffractions des rayons X de la coffinite de la Mine Arowhead, Colorado. F = forte, M = moyenne, f = faible, tf = très faible [Stieff 56]	39
Tableau 16 : Propriétés physique et optique de la coffinite	42
Tableau 17 : Energies libres de formation de la coffinite et constantes de dissolution associées	50
Tableau 18 : Effet du pH sur la préparation de la coffinite [Fuchs, 1959]	53
Tableau 19 : Différentes conditions étudiées par Pishva pour préparer la coffinite [Pishva, 1991].	54

I - Altération du combustible en conditions de stockage

I.1 - Le combustible nucléaire

La fabrication de combustible nucléaire commence par l'extraction du minerai d'uranium. Un premier traitement de concentration de l'uranium permet d'obtenir le « yellow cake » qui contient 750 kg d'uranium/tonne. Le yellow cake est ensuite raffiné et purifié pour isoler l'uranium et permettre la fabrication du combustible.



Figure 1 :
Assemblage
combustible

Pour faire fonctionner les Réacteurs à Eaux sous Pression (REP), les plus répandus dans le monde ainsi qu'en France (EDF), la proportion dans l'uranium de l'isotope 235 fissile doit atteindre environ 3 à 5%, soit quatre à sept fois le taux présent dans l'uranium naturel. En France, le procédé industriel de séparation isotopique consiste à séparer les différents isotopes par diffusion gazeuse. Cela nécessite que l'uranium soit sous forme d'un gaz à base de fluor : l'hexafluorure d'uranium. Le gaz UF_6 est ensuite transformé en combustible UO_2 sous forme de poudre selon le procédé dit de conversion gazeuse. Cette poudre est ensuite mise sous forme de pastilles au moyen d'une presse et densifiée par frittage à environ $1700^{\circ}C$ sous atmosphère réductrice. En France, ces opérations de raffinage et de conversion s'effectuent sur les sites de Malvési (Aude) puis de Pierrelatte (Drôme).

L'assemblage combustible REP (voir photo ci contre) entrant dans le cœur des réacteurs, est constitué de 264 crayons maintenus par un squelette constitué de grilles et de tubes guides. Le crayon combustible est lui-même constitué d'une gaine en alliage de zirconium de $580\ \mu m$ d'épaisseur dans laquelle sont empilées les pastilles frittées d'oxyde d'uranium (UO_2 , $UO_2-Gd_2O_3$) pour les combustibles UOX ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ($(U,Pu)O_2$) pour les combustibles MOX. Dans le réacteur, le combustible est le siège des réactions de fission qui l'appauvrissent progressivement en matière fissile et qui génèrent des produits de fission neutrophages. C'est pourquoi, le combustible est régulièrement remplacé par tiers.

Le combustible irradié est alors entreposé en piscine de désactivation pour une période d'environ cinq ans, le temps de laisser décroître les émetteurs gamma à vie courte. A ce stade, il contient 95% en masse d'uranium sous forme UO_2 , 1% en masse de plutonium et 4% de

produits de fission. Après ces cinq années d'entreposage, une partie du combustible usé est retraitée afin de récupérer la matière valorisable (uranium et plutonium) et de réduire le volume de déchets (ainsi que leur radiotoxicité). Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL), essentiellement constitués de produits de fission, sont alors vitrifiés. Par contre, si le combustible usé n'est pas retraité (comme dans divers pays tels que les Etats-Unis ou la Suède), il est considéré comme un déchet ultime.

En France, le devenir des déchets HAVL et de moyenne activité à vie longue (MAVL) a fait l'objet d'une loi votée en 1991, la loi Bataille. Trois axes de recherches complémentaires, développés sur 15 ans, ont été mis en avant. Le stockage en formation géologique profonde, cas que nous avons considéré dans notre étude, constitue l'axe II. Les deux autres axes sont : la transformation en déchets radioactifs à vie plus courte (transmutation après séparation, axe I), et l'entreposage de longue durée (axe III) en surface ou en subsurface (à quelques dizaines de mètres sous terre). En attendant une décision finale gouvernementale (2006), ils sont entreposés en surface à La Hague et à Marcoule.

La sûreté d'un éventuel stockage (réversible ou irréversible) en profondeur des déchets de haute activité repose sur la capacité de la formation géologique hôte sélectionnée, -une fois les ouvrages rebouchés et scellés, et sans intervention ultérieure sur les ouvrages-, d'isoler convenablement les déchets pendant quelques dizaines à quelques milliers d'années [Devilliers 01]. Cette durée suffit pour obtenir la décroissance de l'essentiel de la radioactivité bêta/gamma (essentiellement due aux produits de fission) et d'une large fraction de la radioactivité alpha des déchets (due aux actinides mineurs : neptunium, américium, curium...). La radioactivité alpha des déchets finit alors par devenir inférieure à celle du minerai d'uranium (Figure 2).

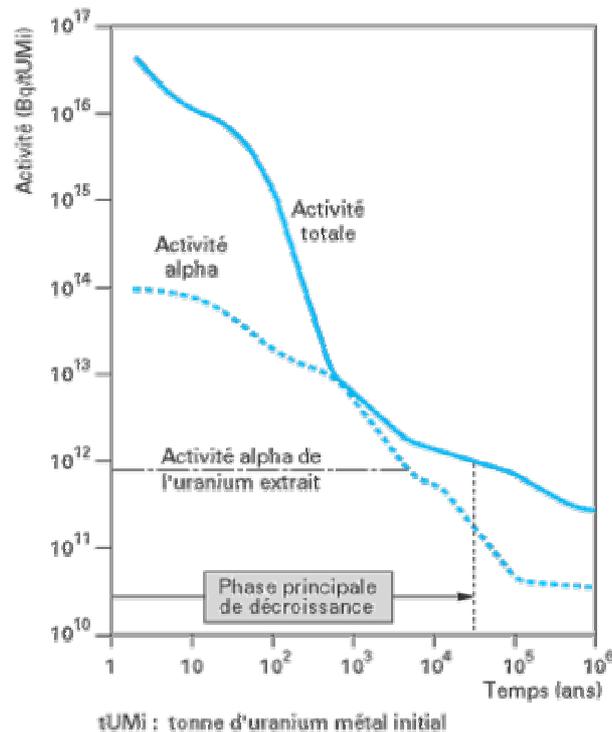


Figure 2 : Décroissance de l'activité de déchets de retraitement (33 000 MWj/t) [Devilliers 01]

I.2 - Altération du combustible irradié

Le stockage direct du combustible utilisé sans traitement préalable en milieu géologique profond est aujourd'hui étudié en France au travers du projet PRECCI (Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés). Cette thèse s'insère dans ce cadre de recherche.

Deux modes d'évolution du combustible utilisé sont étudiés pour leur impact à long terme (Figure 3):

- en système fermé : le combustible utilisé évolue de manière intrinsèque en absence de tout échange avec le milieu extérieur. Ceci correspond à l'évolution du combustible durant les phases initiales du stockage avant la resaturation du site et la corrosion du conteneur (< 10000 ans) ;
- évolution en présence d'eau : le combustible entre au contact d'une phase aqueuse qui le dissout lentement, entraînant le relâchement des radionucléides. Cette situation est

attendue après la re-saturation en eau du site et la corrosion progressive du conteneur métallique (> 10000 ans).

Le champ proche du stockage, qui est la partie de l'installation soumise à des perturbations thermiques, hydrauliques, chimiques et mécaniques notables (Figure 3), peut donc subir des évolutions importantes, qui sont couramment perçues comme une succession de trois étapes :
 i) resaturation en eau ; ii) évolution physico-chimique de la barrière ouvragée et corrosion; et
 iii) altération du colis et migration des radionucléides (Figure 4).

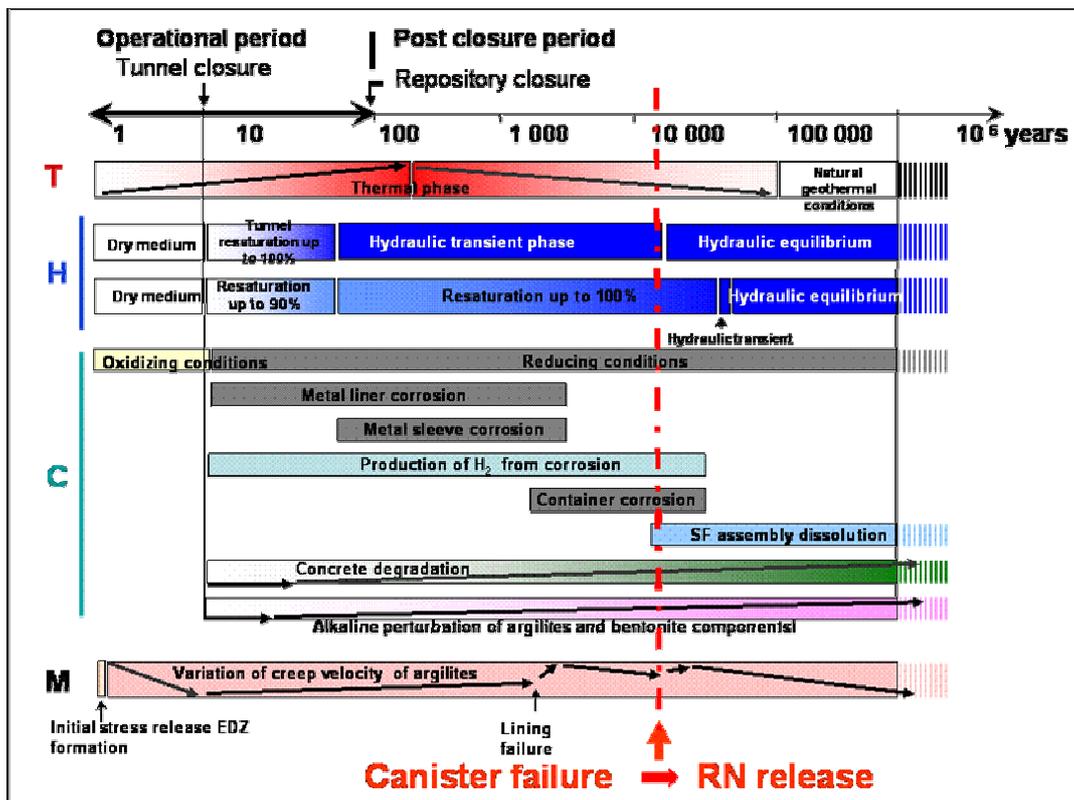


Figure 3 : Principaux processus et interactions dans le temps en champ proche du combustible [Plas 04]

T : Perturbations thermiques ; *H* : Perturbations hydrauliques ; *C* : Perturbations chimiques ; *M* : Perturbations mécaniques.

A la perte d'étanchéité du conteneur, l'eau entrant en contact avec le combustible aura des propriétés naturellement réductrices. Cependant, le caractère fortement irradiant du combustible usé, pourra produire une zone localement oxydante proche de sa surface. En effet, après quelques milliers d'années, les rayonnements alpha provenant du combustible resteront prépondérants et entraîneront la radiolyse de l'eau. Cette radiolyse de l'eau créera des espèces oxydantes qui favoriseraient la dissolution de la matrice UO₂ par oxydation d'U(IV) en U(VI). Les radionucléides piégés dans la matrice UO₂ seraient alors remobilisés

en solution et susceptibles de migrer. Toutefois, l'environnement réducteur provenant du milieu naturel ainsi que de la production de $H_2(g)$ par corrosion du conteneur métallique devrait favoriser leur réduction, en particulier la re-transformation d'U(VI) en U(IV) qui (re)précipiterait alors sous forme UO_2 et/ou de phases secondaires (Figure 4).

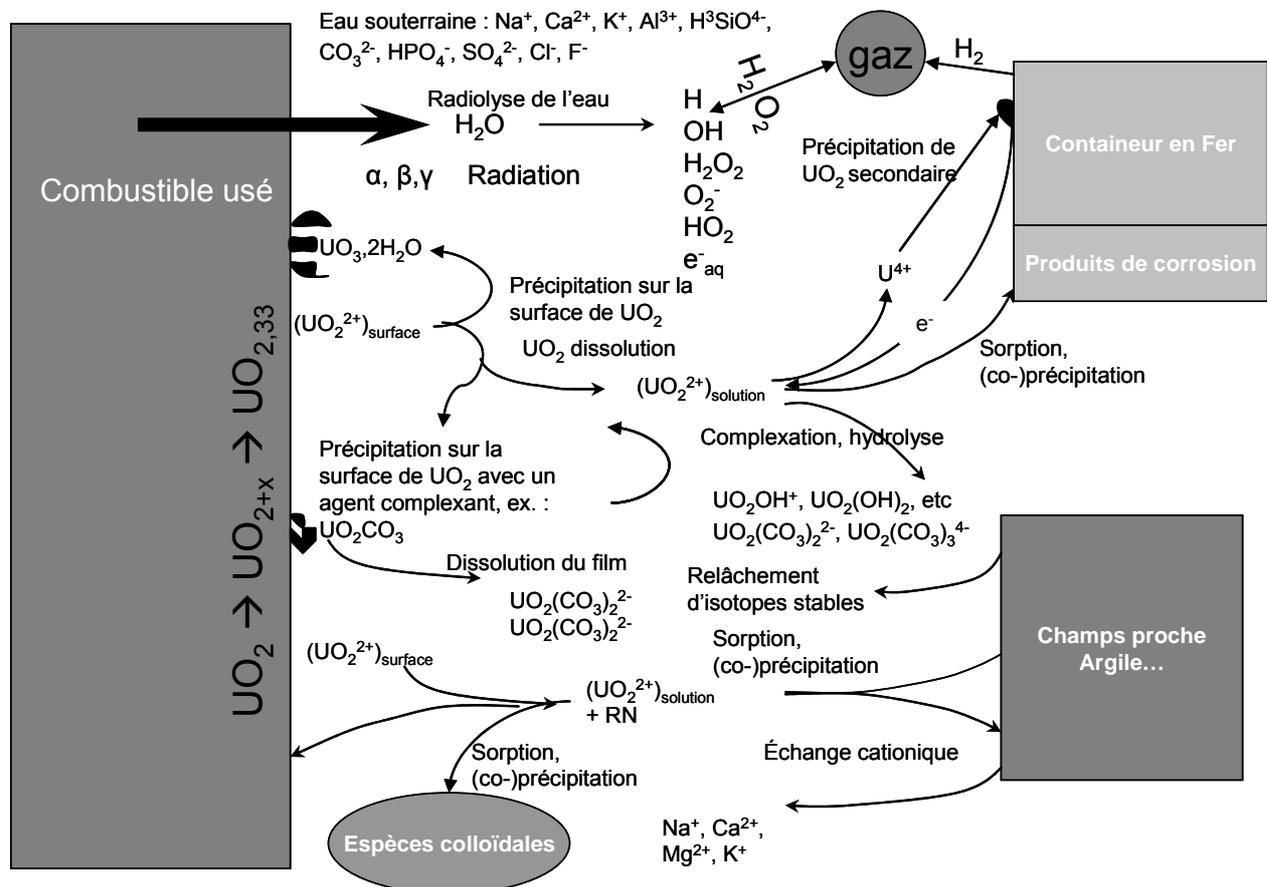


Figure 4 : Mécanismes d'altération du combustible usé et mécanismes contrôlant la concentration des radionucléides en solution en présence des matériaux environnants [Grambow 00]

Le dégagement de $H_2(g)$ résulte également de la radiolyse alpha de l'eau et peut rapidement diffuser vers le milieu naturel. Les faibles quantités restées à la surface du combustible pourraient toutefois créer un gradient redox, suffisant pour inhiber la dissolution de la matrice.

A plus long terme, lorsque l'essentiel de l'activité alpha aura décliné, la dissolution de la matrice UO_2 sera gouvernée par sa solubilité, donc par la concentration en U(IV) en solution. Les études récemment menées dans le cadre du projet SFS* semblent indiquer que la radiolyse

* Spent Fuel Stability under repository conditions

deviendrait inopérante après 15000 - 20000 ans environ, en milieu déionisé [Poinssot 05]. En milieu réducteur, ce seuil reste à préciser.

Les conditions naturellement réductrices du milieu géologique favoriseraient à minima la stabilité chimique de la matrice UO_2 du combustible usé vis-à-vis de la dissolution. En effet, l'uranium sous la forme $U(IV)$ est très peu soluble en milieu réducteur ; la matrice combustible UO_2 favoriserait par la même occasion, le confinement des radionucléides qu'elle contient. Il faut cependant s'assurer qu'aucune autre phase d' $U(IV)$, plus stable qu' UO_2 dans les conditions physico-chimique imposées par le milieu géologique, ne soit susceptible de se former. En effet, celle-ci imposerait alors une solubilité, en principe plus basse, ce qui serait favorable au confinement de la radioactivité due à l'uranium. Il faudrait également s'assurer du devenir des radionucléides, piégés initialement dans UO_2 , lors de sa dissolution et de leur affinité avec la nouvelle phase formée.

Ainsi, cette étude a d'abord consisté à identifier la/les phase(s) d'uranium(IV) susceptible(s) de précipiter en condition de stockage géologique.

I.3 - Uraninite : analogie avec UO_2 et combustible usé

Une des difficultés pour établir des prévisions de sûreté d'un site de stockage en milieu géologique, consiste en la possibilité d'extrapoler les données obtenues sur de petites échelles de temps en laboratoire (quelques heures à plusieurs mois) aux longues périodes propres à un stockage de déchets radioactifs à vie longue (milliers à millions d'années). Toutefois cette difficulté s'estompe dès qu'un système a atteint, au moins localement, l'équilibre thermodynamique. De plus, ces études de sûreté peuvent s'appuyer sur des analogies avec certains systèmes naturels qui fournissent des informations importantes sur le comportement à long terme des déchets radioactifs en milieu naturel.

L'uraninite[†] UO_{2+x} [‡], minéral naturel, est considérée comme un analogue d' UO_2 dans le combustible usé [Walton 75, Ewing 91]. Les études de Janeczek *et al.* [Janeczek 96] confirment que l'uraninite et la pechblende (variété morphologique de l'uraninite) présentent des propriétés structurales et chimiques qui peuvent être considérées comme analogues à celles de la matrice UO_2 du combustible usé malgré les différences d'histoires thermiques et des conditions d'irradiation. Leurs études ont ainsi mis en évidence les analogies suivantes entre l'uraninite et la matrice UO_2 du combustible :

- haute résistance aux dégâts d'irradiation ;
- structures topologiques identiques ;
- comportement similaire lors de l'oxydation ;
- existence de solution solide avec ThO_2 , CaO et TR_2O_3 (TR représente un terre rare) ;
- présence de produits de fission dans les uraninites provenant des réacteurs naturels à Oklo (Gabon). Toutefois, c'est une analogie principalement qualitative car la quantité de produits de fission contenue dans les uraninites est beaucoup plus faible que celle contenue dans les combustibles issus des réacteurs nucléaires industriels. De plus, les réacteurs naturels ont été en contact avec l'eau du site pendant plus de deux milliards d'années, ce qui aurait pu permettre aux produits de fission d'être lixiviés de l'uraninite et migrer.

Ainsi, de nombreuses études dans les gisements uranifères d'Oklo, Gabon [Janeczek 92], Cigar Lake, Canada [Janeczek 92], Shinkolobwé, Zaïre [Finch 92], Koongara, Australie [Isobe 92], Pena Blanca, Mexico [Percy 94], et Palmottu, Finlande [Ruskeeniemi 93], se sont focalisées sur l'altération de l'uraninite comme analogue du combustible nucléaire usé.

En laboratoire, le dioxyde d'uranium est également utilisé comme analogue du combustible nucléaire usé. Ainsi, les études de lixiviation d' UO_2 sous conditions oxydantes [Johnson 88, Schoesmith 91, Schoesmith 92, Schoesmith 94, Schoesmith 00, Ollila 92, Sunder 91] et réductrices [Bruno 88^a, Bruno 88^b, Bruno 91, Johnson 82] en absence ou en présence de

[†] Il faut préciser que le terme uraninite employé par les géologues regroupe les phases UO_{2+x} avec $0 \leq x \leq 0,25$. Dans ce manuscrit, nous distinguerons l'uraninite (dioxyde d'uranium naturel pouvant contenir de nombreuses impuretés) et le dioxyde d'uranium synthétique que nous noterons UO_2 .

[‡] L'uraninite contient toujours des impuretés comme le thorium, le zirconium, le plomb ou les terres rares (TR). Janeczek *et al.* [Janeczek 96] proposent une formule plus réaliste : $(\text{U}^{4+}_{1-x-y-z-v}\text{U}^{6+}_x\text{TR}^{3+}_y\text{M}^{2+}_z\text{O}^{4-v})\text{O}_{2+x-(0,5y)-z-2v}$, où x est l'excès d'oxygène égal à U^{6+} , y est le taux de cations au degré d'oxydation 3 (Y^{3+} ou TR^{3+}), z est le taux de cations au degré d'oxydation 2 (Pb^{2+} , Ca^{2+}), et v est le nombre de lacunes uranium.

rayonnements ionisants [Christensen 87, Christensen 98, Eriksen 96] ont permis d'établir différents modèles d'altération.

Il apparaît important d'identifier si des phases d'U(IV) plus stables qu'UO₂ seraient susceptibles de précipiter dans les conditions physico-chimiques d'un site de stockage géologique profond. La phase expérimentale de cette étude (à partir d'échantillons naturels ou synthétisés) nécessite au préalable :

- i) de déterminer la composition des eaux souterraines qui conditionnent la formation de nouvelles phases d'U(IV) ;
- ii) de comprendre le comportement attendu de l'uranium en conditions de stockage à l'aide des données thermodynamiques existantes, qui permettraient de dimensionner au mieux les conditions opératoires de l'étude.

Ces deux points font l'objet des deux prochains paragraphes.

II - Les argilites du Callovo-Oxfordien

II.1 - Présentation du laboratoire souterrain de Bure (Meuse / Haute Marne)

Les études concernant les possibilités de stockage réversible ou irréversible, des déchets radioactifs HAVL et MAVL, sont pilotées par l'ANDRA. La formation géologique des argilites du Callovo-Oxfordien a été identifiée comme une formation propice à l'accueil d'un éventuel stockage. Par le décret du 3 août 1999, l'ANDRA a eu l'autorisation de construire un laboratoire de recherche sur le stockage de déchets radioactifs dans cette couche argileuse, à Bure (Meuse/Haute Marne). Ainsi, les informations tirées de l'exploitation du laboratoire doivent permettre d'évaluer la faisabilité et la sûreté d'un tel stockage.

Le site ANDRA de Bure s'étend en surface, sur une superficie de 17 hectares. Deux puits verticaux d'accès ont été creusés depuis l'année 2000 et ont permis d'atteindre le Callovo-Oxfordien situé entre 420 et 550 mètres de profondeur. Une niche d'expérimentation située à 445 mètres de profondeur a déjà permis le lancement d'expérimentations pour caractériser la partie supérieure de la couche. Un réseau de galeries situé à 490 mètres de profondeur est en cours de creusement (Figure 5).

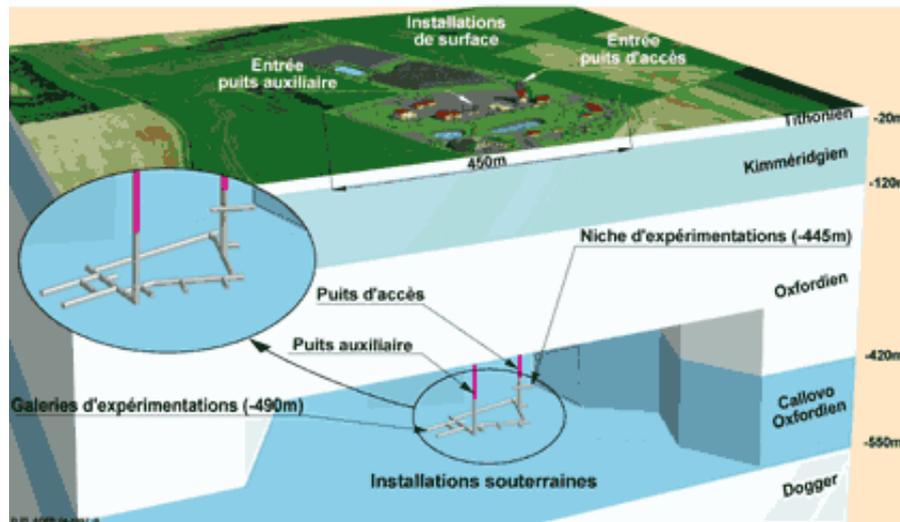


Figure 5 : Architecture générale du laboratoire. www.andra.fr

Les expériences menées dans ce laboratoire sont réparties suivant quatre thèmes : la géologie, la géomécanique, l'hydrogéologie et la géochimie. Elles ont pour but ultime d'évaluer la faisabilité d'un stockage au sein du Callovo-Oxfordien, par l'étude notamment des processus de transfert des radionucléides dans le Callovo-Oxfordien.

Pour notre étude, nous nous intéressons aux paramètres géochimiques représentatifs de la couche argileuse du Callovo-Oxfordien.

II.2 - Composition chimique des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien

La faible teneur en eau des argilites du Callovo-Oxfordien, et leur très faible perméabilité rendent très difficile l'extraction de cette eau. Seules des méthodes indirectes (squeezing, lixiviation) ont permis d'accéder à la composition des eaux interstitielles qui a été modélisée. La composition chimique ainsi obtenue comporte de nombreuses incertitudes, notamment dues à la difficulté de préserver la composition chimique du fluide sans perturbations liées au prélèvement.

La petite taille des pores des argilites entraîne de fortes interactions entre l'eau interstitielle et les minéraux. La connaissance de la composition chimique des eaux interstitielles nécessite non seulement des analyses chimiques fines, mais également la modélisation de ces interactions chimiques.

Ce travail a été réalisé entre autre par l'équipe de Jacquot *et al.* [Jacquot 03] dont nous reportons ici les résultats. Ils ont ainsi :

- identifié les espèces et composants chimiques pertinents pour un stockage dans la couche du Callovo-Oxfordien, comme le pH, le potentiel d'oxydo-réduction Eh, les concentrations en chlorure, en fer (Fe(II) et Fe(III)), en sulfate et sulfure, en carbonate, en cations majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ;
- identifié les solides présents dans les carottes de roches ;
- réalisé des modélisations thermodynamiques.

Des échantillons (EST 205) de roche provenant de l'argilite du site du laboratoire ont servi de support à diverses expérimentations permettant de contraindre les paramètres de la modélisation géochimique (la capacité réductrice totale, la CEC[§] et population cationique adsorbée, les constantes d'échange d'ions, la minéralogie...). Les concentrations en chlorures ont été déterminées par des expériences de lixiviation.

Une composition moyenne de la couche du Callovo-Oxfordien est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne du Callovo-Oxfordien [ANDRA 01]

Minéraux argileux	≈ 40 - 45%
Carbonate, principalement Calcite ^{**}	≈ 30%, maximum 49%
Quartz ^{††}	≈ 25- 30%

Les phases minérales considérées pour la modélisation étaient celles observées sur les échantillons. Les phases altérées, donc instables au contact de l'eau interstitielle, ont été exclues puisque seules les phases en équilibre avec l'eau interstitielle sont susceptibles de contrôler l'activité en solution des éléments qui les constituent.

Les phases ainsi prises en compte dans leur étude étaient les suivantes:

- la calcite CaCO_3 ,
- le quartz SiO_2 ,
- la chlorite- $\text{Fe}^{\ddagger\ddagger}$,
- la célestine SrSO_4 ,
- la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,
- la pyrite FeS_2 ,
- l'illite $\text{K}_y\text{Al}_4(\text{Si}_{8-y},\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$,

[§] CEC = Capacité d'Echange Cationique.

^{**} Formule de la calcite : CaCO_3 .

^{††} Formule du quartz : SiO_2 .

L'analyse isotopique du CO₂ émis par les échantillons montre que celui-ci ne résulte pas de dégradation organique ou bactérienne et le modèle contrôle la concentration en carbonate dissous par équilibre de l'eau interstitielle avec une phase carbonatée.

Pour confronter les résultats de leur modélisation, des expériences d'équilibration ont été menées en laboratoire. Une eau de synthèse a été équilibrée avec l'argilite sous une P_{CO2} imposée ($\log(P_{CO2}) = -2,51$: valeur maximale moyenne à l'équilibre avec l'eau de pore de carottes prélevées dans le Callovo-Oxfordien) et un rapport eau/roche de 10 [Blanc 04]. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Synthèse des résultats de l'expérience d'équilibration et comparaison avec les résultats d'une modélisation géochimique reproduisant cette expérience [Jacquot 03], * n.d : non déterminé, ** l.d : limite de détection

Paramètres	Composition initiale de l'eau synthétique mise en œuvre pour l'expérience d'équilibration	Composition réelle (analysée) de la solution après 6 mois	Résultat de la modélisation
Eh (mV)/ESH	80	180	-183
pH	7,85	7,3	7,3
Force ionique (mol/L)	$9,45 \cdot 10^{-2}$	n.d*	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Na (mol/L)	$4,01 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
K (mol/L)	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Ca (mol/L)	$7,68 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Mg (mol/L)	$6,96 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
Sr (mol/L)	0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Si (mol/L)	0	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
Cl (mol/L)	$7,66 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$
S (mol/L)	$5,47 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
Al (mol/L)	0	< l.d**	$9,5 \cdot 10^{-9}$
Fe (mol/L)	0	< l.d	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Alcalinité	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

** Formule de la chlorite : $(Mg,Fe,Mn,Al)_{12}((Si,Al)_8O_{20})(OH)_{16}$

La composition de la solution mise en équilibre expérimentalement est cohérente avec celle prévue par la modélisation en ce qui concerne :

- le pH,
- la force ionique,
- l'alcalinité et les concentrations en éléments majeurs Na, K, Ca, Mg, Cl et S.

Concernant la concentration en silicate, les auteurs [Jacquot 03] font remarquer que la valeur calculée de celle-ci est deux fois plus élevée que celle mesurée lors de l'expérience d'équilibration. Cette différence est alors attribuée à un effet cinétique (le quartz n'aurait pas atteint la saturation). Le seul désaccord important entre la modélisation et l'expérimentation est la valeur du potentiel redox (180 mesuré contre -183 calculé). Toutefois, la présence de pyrite et non d'oxyde de fer ainsi que la forte teneur en matière organique (réducteur potentiel puissant) dans les argilites du Callovo-Oxfordien devraient confirmer les conditions réductrices prédites par le modèle.

En résumé, la couche géologique du Callovo-Oxfordien est considérée comme une formation propice à un éventuel stockage du combustible nucléaire. Les principales conditions chimiques relevées dans les eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien sont les suivantes :

- pH proche de la neutralité,
- milieu réducteur (aux alentours de -180 mV d'après les modélisations de Jacquot *et al.* [Jacquot 03]),
- anions majoritaires : ions chlorure et / ou ions sulfates,
- cations majoritaires : sodium, calcium et la magnésium,
- concentration en silicium dissous fixée par la solubilité du quartz,
- les carbonates dissous ont comme origine l'équilibre de l'eau interstitielle avec les minéraux carbonatés des argilites.

Maintenant qu'une composition d'eau représentative des conditions physico-chimiques d'un site de stockage géologique profond a pu être déterminée avec le plus de précision possible [Jacquot 03], des calculs thermodynamiques peuvent être réalisés afin d'identifier les phases U(IV) susceptibles de se former en place d'UO₂ et orienter ainsi les études. Aussi, l'étape suivante consiste à sélectionner les données thermodynamiques à prendre en compte dans les calculs à partir de la littérature existante.

III - Chimie de l'uranium en solution aqueuse

III.1 - Oxydo-réduction de l'uranium

L'uranium existe sous cinq degrés d'oxydation : (0), 3, 4, 5 et 6. Le Tableau 3 récapitule les potentiels standard des couples d'oxydo-réduction de l'uranium.

Tableau 3 : Potentiels standards E° (V/ENH) à 25°C des couples redox de l'uranium [Vitorge 99]

Couples redox	Réaction	E° (V / ESH)
U^{VI} / U^V	$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0,088
U^{VI} / U^{IV}	$UO_2^{2+} + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2 H_2O$	0,267
U^{VI} / U^{III}	$UO_2^{2+} + 4 H^+ + 3 e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2 H_2O$	-0,006
U^V / U^{IV}	$UO_2^+ + 4 H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2 H_2O$	0,447
U^V / U^{III}	$UO_2^+ + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2 H_2O$	-0,053
U^{IV} / U^{III}	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0,553
U^{III} / U^0	$U^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons U$	-1,65

L'uranium(III) réduit l'eau liquide et l'uranium(V) dismute en solution aqueuse où, finalement, seul le couple U(IV)/U(VI) est à considérer.

D'après le diagramme de stabilité (Figure 6) du système U(VI)/U(IV) ($T = 25^\circ C$, $-5 < pe < 10$, $4,5 < pH < 10$, $[U] = 10^{-5} M$, à force ionique nulle), la totalité de l'uranium reste en solution :

- en milieu acide ($pH < 5,4$) et oxydant ($pe > 5$) sous la forme prédominante de l'ion uranyle UO_2^{2+} ;
- ou en milieu basique ($pH > 9,2$) et oxydant ($pe > 2$) sous la forme prédominante $UO_2(OH)_3^-$.

En absence de tout ion complexant autre que H^+ et OH^- , pour des pH compris entre 5,4 et 9,2 en milieu oxydant, la concentration en uranium en solution est limitée par la solubilité de la schoepite ($UO_3 \cdot 2H_2O(s)$), puis par celle des oxydes $U_3O_8(s)$, $U_3O_7(s)$, $U_4O_9(s)$. $UO_2(s)$ contrôle la solubilité de l'uranium lorsque le milieu devient plus réducteur.

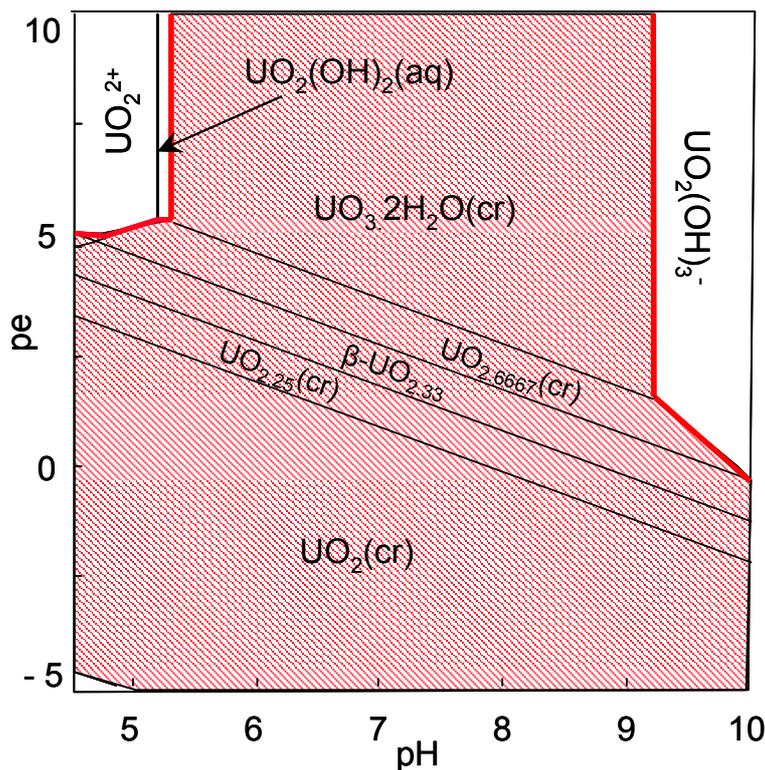


Figure 6 : Diagramme de stabilité des phases solides des espèces U(VI)/U(IV) ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $-5 < pe < 10$, $4,5 < pH < 10$, $[U] = 10^{-5} \text{ M}$, $I = 0$) [Grenthe 92]

Les prochains paragraphes traitent de l'hydrolyse et de la complexation d'U(IV) et U(VI) en solution. Comme les conditions redox attendues en milieu de stockage souterrain sont réductrices, nous avons reporté plus spécifiquement les données relatives à l'uranium(IV).

III.2 - Solubilité et hydrolyse d'U(IV)

III.2.1 - Produit de solubilité d' UO_2

Les valeurs de solubilité trouvées dans la littérature sont comprises entre $10^{-7,1 \pm 0,2}$ et $10^{-14,86 \pm 0,44} \text{ mol.L}^{-1}$ au-dessus de pH 5. Suivant le domaine de pH, les espèces mises en jeu diffèrent. Le Tableau 4 rassemble différents équilibres de solubilité proposés dans la littérature et les constantes associées.

Tableau 4 : Constantes de solubilité de différents oxydes d'uranium à 25°C et à force ionique nulle recensées dans la littérature

UO₂(s) + 4 H⁺ ⇌ U⁴⁺ + 2 H₂O		
[Yajima 95]	log ₁₀ *K _{s,0}	= 0,34 ± 0,4
[Bruno 89]	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (cr))	= -1,6 ± 0,2
	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (am))	= 0,6 ± 0,2 ^(a)
[Grenthe 92]	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (cr))	= -4,85 ^(a,b)
[Bruno87, Grenthe 92]	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (am))	= 0,1 ^(d,e)
[Casas 98]	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (cr))	= -4,86
	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (am))	= -1,6
[Guillaumont 03]	log ₁₀ *K _{s,0} (UO ₂ (am, hyd))	= 1,5 ± 1,0 ^(a,e)
UO₂(s) + 2 H₂O ⇌ U(OH)₄(aq)		
[Yajima 95]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (s))	= -8,7 ± 0,4
[Neck 01]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (s))	= -8,1 ± 1
[Bruno 91]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (s))	= -7,1 ± 0,3
[Rai 90]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ ,xH ₂ O(am))	= -8,0
[Grenthe 92]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (s ^(c)))	= -9,47±0,56 ^(a)
[Guillaumont 03]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (am, hydr))	= -8,5 ± 1,0 ^(a,e)
[Guillaumont 03]	log ₁₀ K _{s,4} (UO ₂ (cr))	= -14,86 ± 0,44 ^(a)

^(a) Valeur discutée plus bas dans le texte ;

^(b) Calculé à partir des Δ_fG donnés dans cette référence ;

^(c) Moyenne de valeurs mesurées de solubilité dans diverses conditions, y compris dans des eaux naturelles ; la phase solide n'est donc pas caractérisée indépendamment de ce produit de solubilité. Les auteurs supposent que c'est UO₂(cr), ce qui est discutable^(a) ;

^(d) Valeur calculée par Grenthe et al., à partir des résultats de la référence [Bruno 87] ;

^(e) Valeur finalement non "sélectionnée"^(a) par l'AEN-TDB.

Les valeurs publiées pour le produit de solubilité d'UO₂ peuvent différer de plus de cinq ordres de grandeur d'un auteur à l'autre (Tableau 4), ce qui a forcément des conséquences sur les valeurs des constantes d'hydrolyse déduites de mesures de solubilité d'UO₂. Cette disparité nous a conduits à faire une revue des valeurs thermodynamiques publiées relatives à UO₂ (annexe 1) afin de sélectionner un jeu de données pour réaliser des calculs géochimiques. Les notations utilisées pour les grandeurs thermodynamiques sont précisées dans cette annexe.

III.2.2 - Espèces aqueuses d'U(IV)

La TDB (Thermochemical Data Base) de L'AEN- OCDE (Agence pour l'Energie Nucléaire) a édité une série de revues critiques des données thermodynamiques publiées sur les éléments radionucléides pertinents pour le stockage des déchets radioactifs. Comme tout travail de ce type, ces revues ont sélectionné des valeurs d'enthalpies libres de formation Δ_fG° standard à

25°C, parfois les enthalpies standard $\Delta_f H^\circ$, et capacités calorifiques C_p . Pour certaines espèces intervenant dans notre étude, aucune valeur n'a été sélectionnée. En effet, aucune valeur n'est proposée dans la TDB lorsque les résultats de la littérature sont jugés trop contradictoires ou insuffisants. Ces commentaires, ainsi que les enthalpies libres de réaction, $\Delta_r G^\circ$ utilisées pour obtenir les $\Delta_f G^\circ$, permettent de se faire une idée sur le degré de confiance à accorder aux valeurs proposées ou à celles publiées mais non sélectionnées.

Dans les tableaux du premier volume de la TDB [Grenthe 92], les enthalpies libres de formation standard, $\Delta_f G^\circ$, sont proposées pour $UO_2(\text{cr})$ et les espèces hydrolysées d'U(IV) suivantes :

- **$UO_2(\text{cr})$** : $\Delta_f G_m^\circ(UO_2, \text{cr}, 298,15 \text{ K}) = -1031,833 \pm 1,004 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est une valeur obtenue à partir de mesures calorimétriques de l'enthalpie de réaction de combustion de $UO_2(\text{cr})$ en $U_3O_8(\text{cr})$ et de mesures de l'entropie par mesures de capacité thermique à basse température. Le produit de solubilité calculé à partir des valeurs sélectionnées pour $\Delta_f G_m^\circ(UO_2, \text{cr}, 298,15 \text{ K})$ et $\Delta_f G_m^\circ(U^{4+}, \text{aq}, 298,15 \text{ K})$ est : $K_{s,0} = 10^{-4,8 \pm 0,2}$. Cette valeur $\log_{10} K_{s,0} = -4,8$ est parmi les plus basses de celles mentionnées au Tableau 4.
- **$U^{4+}(\text{aq})$** : $\Delta_f G_m^\circ(U^{4+}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -529,860 \pm 1,765 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est obtenu à partir de mesures de potentiels redox des couples $U(\text{VI})/U(\text{IV})$ et $U(\text{V})/U(\text{IV})$.
- **$U(\text{OH})_4(\text{aq})$** : $\Delta_f G_m^\circ(U(\text{OH})_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1452,500 \pm 8,000 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sans précision sur les conditions d'obtention de cette valeur. Dans le texte, les auteurs donnent une solubilité moyenne pour $UO_2(\text{cr})$ de $10^{-(9,47 \pm 0,56)} \text{ mol.L}^{-1}$ (page 125), puis ils sélectionnent (page 130) la valeur $10^{-(9,5 \pm 1,0)} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces données correspondent à la constante d'équilibre $^*K_{s,4}$. Il semble donc que les auteurs se soient essentiellement appuyés sur les valeurs de $\log_{10} ^*K_{s,4}$, de $\Delta_f G_m^\circ(UO_2, \text{cr}, 298,15 \text{ K})$, et les valeurs auxiliaires de $\Delta_f G(H_2O, \text{aq}, 298,15 \text{ K})$ et $\Delta_f G(H^+, \text{aq}, 298,15 \text{ K})$ (cette dernière vaut zéro), pour déduire $\Delta_f G_m^\circ(U(\text{OH})_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1452,500 \pm 8,000 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- **$UOH^{3+}(\text{aq})$** : $\Delta_f G_m^\circ(UOH^{3+}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -763,918 \pm 1,798 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est déduite de l'énergie de Gibbs de formation d' U^{4+} , d' H_2O , et de la constante de première hydrolyse d' U^{4+} .

- $U(OH)_5^-(aq)$: une valeur minimale ($-1621,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) possible pour $\Delta_f G^\circ(U(OH)_5^-)$ dont l'existence n'est donc pas prouvée ; cette valeur est basée sur $\log_{10} K_5 < -12$. Cette espèce n'est pas considérée dans notre étude.
- $U_6(OH)_{15}^{9+}(aq)$: $\Delta_f G^\circ(U_6(OH)_{15}^{9+})$ est déduite de mesures à 25°C en solution aqueuse de $\Delta_f G^\circ$, l'enthalpie libre standard de la réaction d'hydrolyse et de polymérisation d' U^{4+} ; mais sa valeur n'est pas explicitement mentionnée.

Aucune donnée n'a été sélectionnée pour les espèces intermédiaires $U(OH)_i^{4+i}$ pour $i = 2$ et 3 . Le texte indique que ces espèces ont un très petit domaine d'existence. Leur omission ne devrait donc pas induire d'erreur notable pour modéliser la spéciation aqueuse d' $U(IV)$, dans les conditions expérimentales utilisées dans notre étude.

Dans le Tableau 5, nous avons répertorié les valeurs des constantes d'hydrolyse de l'ion U^{4+} , que nous avons considérées pour notre étude. Elles sont définies par l'équilibre suivant :

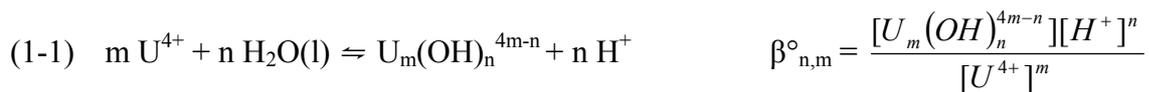


Tableau 5 : Constantes d'hydrolyse ($\beta_{n,m}^\circ$) sélectionnées de l'ion U^{4+} à force ionique nulle

Espèces	$\log_{10} \beta_{n,m}^\circ$
$U(OH)_3^+$	-0.54 ± 0.06^a
$U(OH)_4(aq)$	$1,46^b$

^a Valeur sélectionnée par Grenthe et al. (1992) ;

^b Valeur calculée à partir de la valeur $\Delta_f G_m^\circ(U^{4+}, aq, 298,15 \text{ K})$ sélectionnée par Grenthe et al. (1992).

III.2.3 - Conclusions sur les données thermodynamiques d' $U(IV)$

Une interprétation de la disparité des mesures de solubilité d' UO_2 à basse température serait que la forme la plus stable d' UO_2 ne puisse, en fait, être préparée qu'à haute température pour des raisons cinétiques. La solubilité d' $U(IV)$ à basse température serait alors contrôlée par des phases moins bien cristallisées. Une conséquence logique de cette explication est que les réactions de dissolution seraient extrêmement lentes, du moins en l'absence de processus pouvant l'accélérer, telles des impuretés oxydantes ou complexantes, des phénomènes de surface... Tout ceci est vraisemblable, mais non encore démontré. Les résultats expérimentaux publiés suggèrent que la solubilité d' UO_2 ne varie pas avec la température jusqu'à 300°C .

L'AEN-TDB a parfois suggéré deux produits de solubilité pour des hydroxydes d'autres actinides : l'un pour la phase "amorphe" ou "fraîchement précipitée", l'autre pour la phase bien cristallisée la plus stable (la décision de l'AEN-TDB de reporter les valeurs des produits de solubilité des phases amorphes et non pas l'énergie de Gibbs standard de formation, est basé sur l'ignorance du nombre de molécules d'eau dans la structure du solide). Cela reviendrait pour UO_2 , à utiliser un produit de solubilité différent à basse et haute température. **Comme pour des raisons cinétiques, la forme la plus stable d' UO_2 ne précipiterait pas à basse température, cela laisserait la possibilité à d'autres solides (métastables) de se former, comme cela peut se produire en milieu naturel.** On ne pourrait alors pas accélérer leur formation par traitement thermique (précipitation d' UO_2 favorisée) pour les préparer et les étudier en laboratoire. Il n'y a toutefois pas d'explication bien établie pour comprendre complètement la formation d'espèces solubles de stoechiométrie UO_2 (ou $(\text{U}(\text{OH})_4)_n$). Ceci pose un problème pour concevoir des expériences de synthèse de phases néoformées sur le combustible, puisque de telles synthèses risquent fort d'être en compétition avec la précipitation d' UO_2 . Le Tableau 6 récapitule les données sélectionnées dans cette étude. Nous ne prenons pas en compte ici les espèces de stoechiométrie $(\text{U}(\text{OH})_4)_n$ du fait de l'inconsistance de la base de données d'U(IV) incluant solides et espèces solubles de cette stoechiométrie.

Tableau 6 : Données thermodynamiques pour des espèces aqueuses d'uranium(IV) et quelques oxydes d'uranium

	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
U^{4+}	-529,8 ± 1,8	-591,2 ± 3,3	-416,9 ± 12,6
$\text{U}(\text{OH})^{3+}$	-763,918 ± 1,8	-830,1 ± 9,5	-199,9 ± 32,5
$\text{UO}_2(\text{cr})$	-1031,8 ± 1,0	-1085,0 ± 1,0	77,03 ± 0,2
$\text{U}_4\text{O}_9(\text{cr})$	-1069,1 ± 1,7	-1128,0 ± 1,7	73,34 ± 0,2
$\beta\text{-U}_3\text{O}_7$	-1080,6 ± 1,4	-1142,0 ± 1,4	83,21 ± 0,2
U_3O_8	-1123,2 ± 0,8	-1191,6 ± 0,8	94,18 ± 0,2

En accord avec les données que nous avons sélectionnées, **nous prendrons la valeur $10^{-9,47}$ mol.L⁻¹**, comme solubilité théorique d' UO_2 en condition de stockage.

III.3 - Solubilités et hydrolyse d'U(VI)

Le Tableau 7 regroupe les constantes de solubilités d'oxydes mixtes (U(IV)-U(VI)) discutées par Grenthe *et al.* (1992).

Tableau 7 : Constantes de solubilité d'oxydes d'uranium(VI) à 25°C et à force ionique nulle [Grenthe 92]

$\text{UO}_{2+x}(\text{cr}) + (4-2x) \text{H}^+ \rightleftharpoons (1-x) \text{U}^{4+} + x \text{UO}_2^{2+} + (2-x) \text{H}_2\text{O}$	
$\text{U}_4\text{O}_9(\text{cr})$	$\log_{10} K = -4,11$
$\beta\text{-U}_3\text{O}_7(\text{cr})$	$\log_{10} K = 1,29$
$\gamma\text{-UO}_3(\text{cr})$	$\log_{10} K = 16,74$
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2(\text{cr})$	$\log_{10} K = 13,97$

L'hydrolyse de l'ion uranyle UO_2^{2+} a été largement étudiée et de nombreuses données ont déjà été répertoriées et validées [Sylva 79, Tripathi 84, Grenthe 92...].

Les valeurs des constantes d'hydrolyse de l'ion uranyle utilisées dans cette étude sont reportées dans le Tableau 8. Les constantes sont définies par les équilibres suivants :

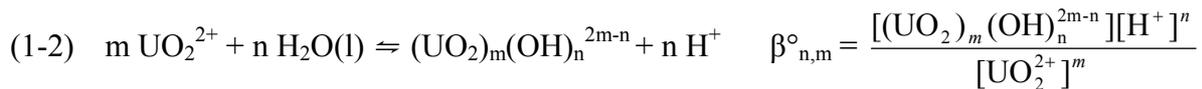


Tableau 8 : Constantes d'hydrolyse ($\beta_{n,m}^\circ$) de l'ion uranyle UO_2^{2+} à force ionique nulle [Grenthe 92]

Espèces	$\log_{10} \beta_{n,m}^\circ$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$-5,62 \pm 0,04$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	$-11,9 \pm 0,3$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$-15,55 \pm 0,12$
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	$-5,2 \pm 0,3$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$-10,3$
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$-19,2 \pm 0,4$
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	-33 ± 2
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}$	$-2,7 \pm 1$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	-31 ± 2
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$-21,9 \pm 1$

III.4 - Complexation de l'uranium(VI) et (IV)

En plus de l'hydrolyse, les ions UO_2^{2+} et U^{4+} peuvent interagir fortement avec de nombreux ligands présents dans les eaux naturelles comme les ions carbonate, silicate, phosphate, sulfate, fluorure... Les ions chlorure complexent faiblement l'uranium(IV) et l'uranium(VI) : les constantes de complexation [Grenthe 92] sont de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celles des ions carbonate.

D'après les conditions chimiques relevées dans les eaux interstitielles du Callovo-Oxfordien (milieu réducteur, pH neutre, présence de carbonate, sulfate, chlorure, silicate), seule la présence des carbonates et des silicates peuvent influencer significativement sur le comportement d'U(IV) dans le domaine pH-Eh considéré d'après les calculs géochimiques.

III.4.1 - Système urano-carbonate

Les pKa des couples carbonate considérés sont indiqués dans le Tableau 9.

Tableau 9 : pKa de couples carbonate, [Grenthe 92]

Couple acide/base	pKa
$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$	6,4
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3

Le système aqueux uranium/carbonate a fait l'objet de nombreuses études et de compilation de données [Langmuir 89, Lemire 80, Tripathi 84, Grenthe 92, Guillaumont 03...]. Le Tableau 10 regroupe les constantes de complexation U(IV)/U(VI)-(CO₃) considérées et définies par les équilibres suivants :

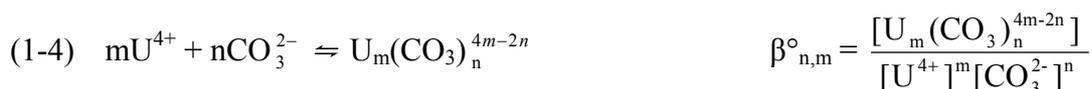
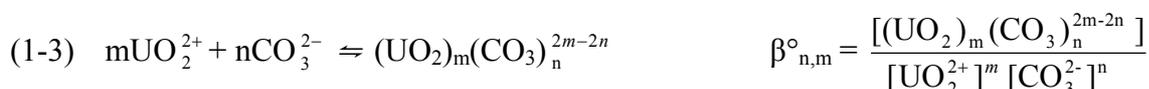


Tableau 10 : Constantes de complexation $\ast\beta_{n,m}^0$ des ions UO_2^{2+} et U^{4+} par les carbonates à force ionique nulle [Grenthe 92]

Espèces	$\log_{10}\ast\beta_{n,m}^0$
U(VI)	
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$9,68 \pm 0,04$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$16,94 \pm 0,12$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$21,60 \pm 0,05$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{6-}$	54 ± 1
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	$-19,01 \pm 0,50$
U(IV)	
$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	35,12
$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	$34,0 \pm 0,9$

La Figure 7 représente le diagramme de solubilité et de prédominance du système hydroxo-carbonate dioxouranium(VI)/uranium(IV) à 25°C en fonction du potentiel redox ($-5 < \text{pe} < 10$) et pour des pH compris entre 4,5 et 10, avec les phases limitant la concentration de l'uranium en solution.

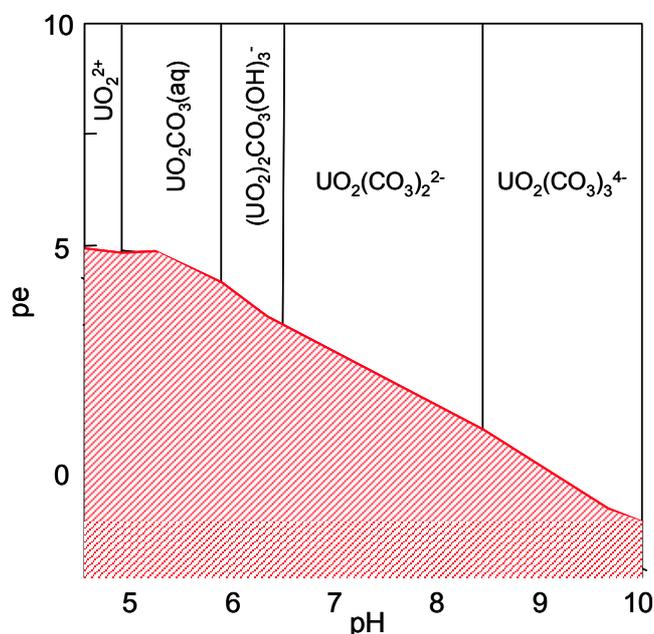
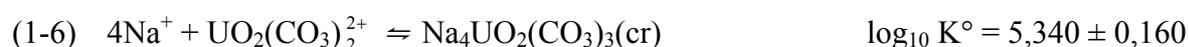


Figure 7 : Diagramme de stabilité du système hydroxo-carbonate dioxouranium(VI)/uranium(IV), T=25°C, $-5 < \text{pe} < 10$, $4,5 < \text{pH} < 10$, $I = 0$, avec les phases solides fixant la concentration d'uranium en solution pour une concentration totale en uranium de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonate [Grenthe 92]

Les Figure 6 et Figure 7 montrent que la présence de CO_3^{2-} en solution stabilise l'uranium(VI). Ainsi, les complexes carbonate sont prédominants, à des pH supérieurs à 5 en conditions oxydantes, pour des concentrations de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en uranium et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonate. En conditions réductrices, pour des pH supérieurs à 5, l'uranium(VI) se trouve principalement sous forme carbonatée, et l'uranium(IV) sous forme hydrolysée. La solubilité d' UO_2 est augmentée en milieu carbonate [Ollila 97].

Dans la dernière mise à jour de la TDB [Guillaumont 03], seules les constantes de solubilité de deux carbonates d'uranyles ($\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$ et $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$) sont sélectionnées :



L'existence de solides de carbonate d'uranium(IV) n'est pas discutée dans la TDB.

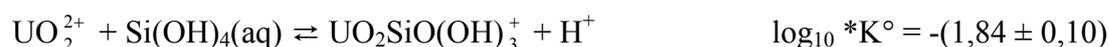
III.4.2 - Système urano-silicate

Les couples des espèces silicate ainsi que les constantes de réactions acide-base correspondantes sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11 : pKa de couples silicate, [Grenthe 92]

Couple acide/base	$\log_{10}K^\circ$
$\text{Si}(\text{OH})_4/\text{SiO}(\text{OH})_3^-$	-9,8
$\text{Si}(\text{OH})_4/\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	-23,14

La seule information expérimentale concernant les complexes aqueux urano-silicate reportée par la dernière mise à jour de la TDB [Guillaumont 03] se réfère à la réaction suivante :



D'autres complexes aqueux urano-silicates devraient exister dans les milieux naturels [Grenthe 92]. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour déterminer leur stabilité.

Il existe également très peu de connaissances sur la nature et la stabilité des phases solides de silicate d'uranium. Seules les données thermodynamiques relatives à la coffinite, silicate

d'uranium(IV) de formule $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{§§} a été sélectionnée par Grenthe *et al.* [Grenthe 92]. Ce point est rediscuté au paragraphe IV. Des constantes de solubilité pour quatre silicates d'uranyle sont proposées par Guillaumont *et al.* [Guillaumont 03], voir Tableau 12. Il s'agit uniquement d'indications fournies par les auteurs qui n'ont pas sélectionné ces données.

Tableau 12 : Données thermodynamiques relatives aux phases U-Si répertoriées dans la TDB

Espèce	$\Delta_f G_m^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ kJ.mol ⁻¹	S_m° J.k ⁻¹ .mol ⁻¹	$\log_{10} *K_{s,0}^\circ$
USiO ₄ Coffinite	-1883,600 ± 4,000 ^a	-1991,326 ± 5,367 ^{a,b}	118,000 ± 12,000 ^a	-8,06 ^c
(UO ₂) ₂ SiO ₄ ·2H ₂ O Soddyite	d	d	d	6,2 ± 1,0 ^e
Ca(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O Uranophane	d	d	d	9,42 ± 0,48 ^e
Na(UO ₂)(SiO ₃ OH)·2H ₂ O Na-boltwoodite	d	d	d	>5,82±0,16 ^e
Na ₂ (UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₅) ₃ ·4H ₂ O Na-weeksite	d	d	d	1,50±0,08 ^e

^(a) Valeur sélectionnée par Grenthe *et al.* [Grenthe 92] ;

^(b) Valeur calculée d'après la relation $\Delta_f G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ - T \sum_i S_{m,i}^\circ$;

^(c) Valeur calculée d'après les énergies libres standards de formation sélectionnées par Grenthe *et al.* [Grenthe 92] ;

^(d) Aucune valeur sélectionnée par Guillaumont *et al.* [Guillaumont 03] ;

^(e) Valeurs données par Guillaumont *et al.* [Guillaumont 03] mais non sélectionnées.

III.4.3 - Diagrammes de prédominance

Le logiciel « The Geochemist's Workbench » [Bethke 02] nous permet de tracer les diagrammes de prédominance (en fonction du potentiel hydrogène) de l'uranium(IV) en considérant les espèces susceptibles de contrôler la spéciation de l'uranium (IV) : les ions carbonate, voir Figure 8, et les ions silicate, voir Figure 9.

Tous les diagrammes s'appuient sur les données thermodynamiques disponibles, or il n'y a pas, à notre connaissance, de constantes de complexation d'U(IV) par des ions silicate. Il n'y a pas, non plus, de données fiables pour les complexes mixtes hydroxo-carbonate d'U(IV). Les constantes ont été recalculées en fonction de la force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ estimée par Jacquot *et al.* [Jacquot 03] dans les eaux du Callovo-Oxfordien. Les coefficients d'interaction spécifiques^{***} $\epsilon(j, \text{Cl}^-)$ utilisés sont ceux fournis par Grenthe *et al.* [Grenthe 92]. $\epsilon(\text{U}^{4+}, \text{Cl}^-)$ n'étant pas disponible, nous avons utilisé la valeur de $\epsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-)$ par analogie.

^{§§} Les formules USiO_4 , et $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ sont également reportées dans la littérature.

Tableau 13 : Coefficients d'interaction spécifiques $\varepsilon(j,k)$ des cations j avec $k = \text{Cl}^-$. [Grenthe 92], la valeur $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{Cl}^-)$ est prise comme équivalente à celle de $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-)$

j	U^{4+}	UOH^{3+}	$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$
$\varepsilon(j, \text{Cl}^-) \text{ kg.mol}^{-1}$	$0,25 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,10$	$-0,27 \pm 0,15$

Les diagrammes de prédominance ont été tracés pour $[\text{U}]_{\text{total}} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration supérieure à la limite de solubilité d' UO_2) en conditions non oxydantes.

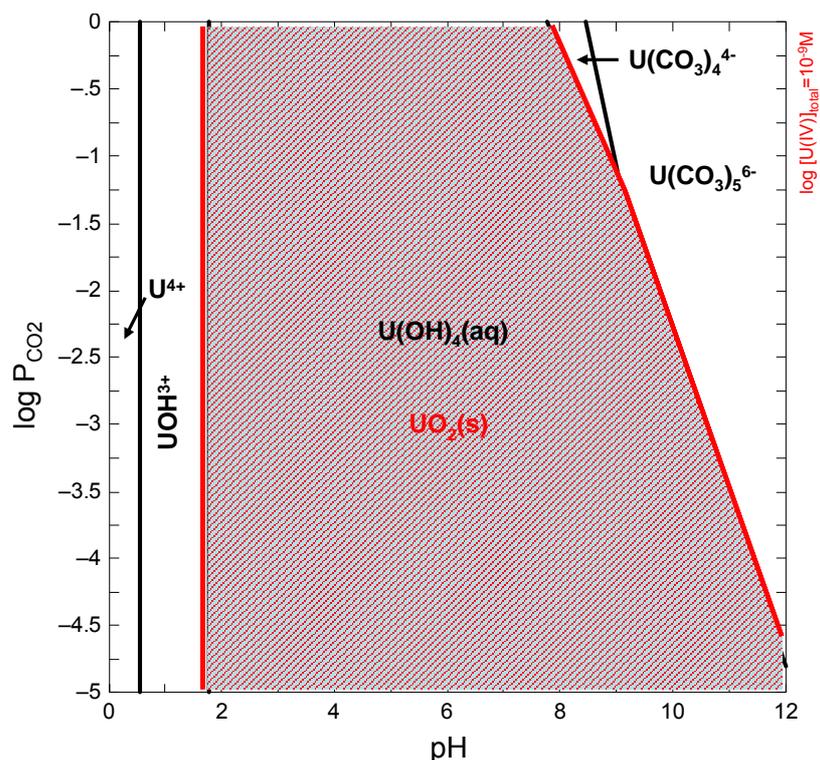


Figure 8 : Diagramme de prédominance d'U(IV) en fonction de $\log \text{PCO}_2(\text{g})$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\log K_{s,0}(\text{UO}_2) = -3,52$

*** Coefficient d'interaction de la SIT (Specific Interaction Theory).

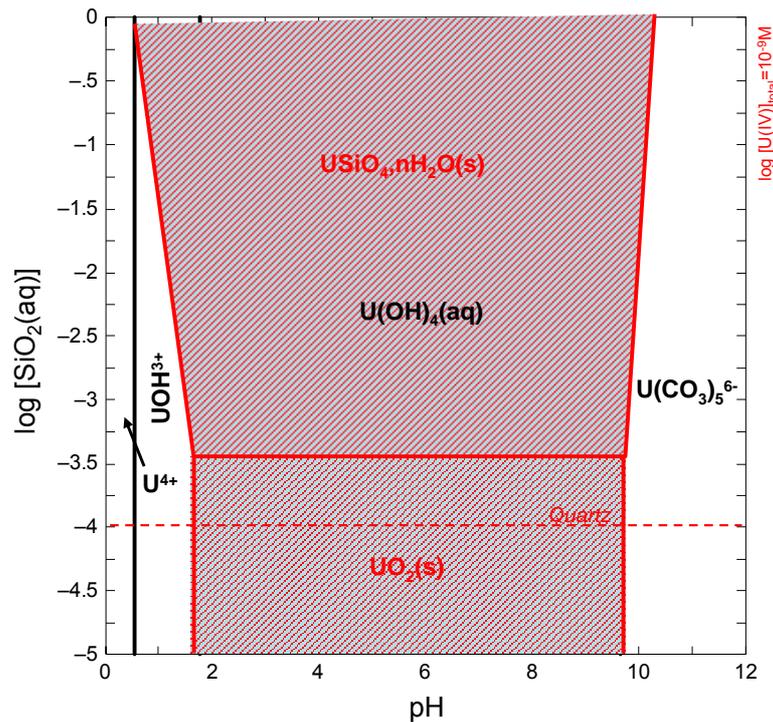


Figure 9 : Diagramme de prédominance de l'espèce U(IV) en fonction de $\log a(\text{SiO}_2(\text{aq}))$ et $\log f\text{CO}_2(\text{g}) = -2$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\log_{10} K_{s,0}(\text{UO}_2) = -3,52$ et $\log_{10} K_{s,0}(\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = -6,94$

On constate donc que, dans les conditions physico-chimiques qui nous intéressent (milieu réducteur, pH compris entre 7 et 9,5 et $\log_{10} p\text{CO}_2(\text{g}) = -2$), la présence d'ions complexant comme les ions carbonate, sulfate et chlorure, n'influe pas sur le contrôle de la concentration de l'uranium en solution, qui est fixée par la solubilité d' UO_2 .

D'après les calculs thermodynamiques, seule la présence d'ions silicate semblerait pouvoir contrôler la concentration de l'uranium(IV), par précipitation de la coffinite (silicate d'uranium(IV) : $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) lorsque la concentration de silicate en solution est supérieure à la solubilité du quartz (soit $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) comme dans le cas de la silice amorphe ou de la calcédoine. Il serait alors possible que cette phase soit plus stable que l' UO_2 en condition de stockage, ce qui pourrait entraîner une conversion progressive d' UO_2 en $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (coffinitisation) et le relâchement des radionucléides par altération de la matrice UO_2 du combustible utilisé.

Pour orienter le travail expérimental et afin de statuer sur la pertinence du phénomène de coffinitisation du combustible utilisé en condition de stockage géologique profond, nous avons établi au préalable un bilan des connaissances sur la coffinite.

IV - La coffinite $USiO_4 \cdot nH_2O$

En 1954, Goldschmidt postulait l'existence d'un composé $USiO_4$ par substitution de Th^{4+} par U^{4+} dans la thorite $ThSiO_4$ [Goldschmidt 54]. Ce minéral a été observé pour la première fois dans la mine La Sal n°2 au Plateau du Colorado (Etats-Unis) [Stieff 55] et a été nommé coffinite en l'honneur de R.C. Coffin (géologue américain pionnier dans l'étude des gisements uranifères du Plateau du Colorado).

La formule chimique de la coffinite est l'objet de nombreuses controverses. Les premières analyses IR (infrarouge) sur un échantillon de coffinite impure ainsi que la déficience en silicium, ont conduit Stieff *et al.* [Stieff 56] à proposer la formule suivante pour ce minéral : $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$. Ceci est en accord avec les observations de Caruba [Caruba 85] sur l'hydroxylation des zircons ($ZrSiO_4$) : la présence de fluor libre dans le milieu de formation peut induire la substitution de groupements SiO_4^{4-} par $(OH)_4^{4-}$. Des études ultérieures en IR [Fuchs 59, Abdel 61] n'ont pas confirmé la présence des groupements OH dans la structure de la coffinite, mais une bande d'absorption vers 1600 cm^{-1} indique la présence d'eau moléculaire. Une revue bibliographique effectuée par Zimmer [Zimmer 86] mentionne une quantité d'eau non négligeable dans la structure de plusieurs échantillons coffinite naturelle (10 à 15%). Cette hydratation secondaire expliquerait la faible résistance de la coffinite sous faisceau électronique. Janeczek et Ewing [Janeczek 92] proposent la formule chimique idéale suivante pour désigner la coffinite : $USiO_4 \cdot nH_2O$, dans laquelle $n \approx 2$. Nous utiliserons leur notation dans le reste du manuscrit.

IV.1 - La coffinite naturelle : Occurrence et modes de formation

IV.1.1 - Occurrence

Depuis 1954, année de sa découverte, la coffinite a été reportée dans de nombreux gisements uranifères (Tableau 14).

La découverte de la coffinite s'est faite tardivement car elle est très difficile à distinguer de l'uraninite par simple examen optique (réflectances faibles et très proches : Tableau 16) ou par analyse DRX (les raies de diffraction des rayons X de la coffinite sont souvent moins

intenses que celles de l'uraninite) [Ludwig 80], alors que les deux phases sont très souvent associées. Cependant, la coffinite naturelle peut être identifiée sans ambiguïté en microscopie optique lorsque celle-ci est bien cristallisée par sa morphologie et ses réflexions internes brunâtres entre nicols croisés.

Tableau 14: Localités où la coffinite a été identifiée (liste non exhaustive)

Localité	Auteurs
Plateau du Colorado, Etats-Unis	[Stieff 55, Gruner 55, Moench 62, Ludwig 80]
Région Buller Gorge, Nouvelle Zélande	[Reed 57]
Cornwall, Angleterre	[Taylor 58]
Palmottu, Finlande	[Ruskeeniemi 93]
Russie	[Filipenko 58]
Witwaterstrand, Afrique du Sud	[Hiemstra 68, Smits 84]
Saskatchewan, Canada	[Ruzicka 75, Tapaninen 75, Tapaninen 76, Rimsaite 77, Harper 78, Wallis 84, Parslow 85, Fayek 97]
Elliot Lake, Canada	[Ifill 96]
Karoo, Afrique du Sud	[Uiterwijk 79]
France	[Cuney 78, Leroy 84, Meunier 89]
Allemagne	[Weibel 04]
Chine	[Min 00,01,05]
Inde	[Singh 92, Dhana 93, Jeyagopal 96, Bhattacharya 97, Pandit 02, Swarnkar 02, Dhana03]
Poços de Caldas, Brésil	[Santos 81]
Slovénie, Yougoslavie	[Simova 81, Dolenc 85, Pavicevik 87]
Oklo, Gabon	[Janeczek 92, Bros 95, Janeczek 95, Janeczek 99, Pourcelot 99, Jensen 00]
Cigar Lake, Canada	[Cramer 84, Fayek 97]
Tasmanie, Australie	[Bonetti 99]
Nouveau Mexique, Etats Unis	[Livingston 80, Vogt 82, Hansley 88]

IV.1.2 - Modes de formation

Deux modes de formation de la coffinite sont décrits dans la littérature :

1) Néof ormation, comme par exemple :

- a) dans les grès du Wyoming (Etats-Unis), où la coffinite précipiterait en même temps que l'uraninite [Ludwig 80] ;
- b) au Rétail (France), où, à l'exception des franges d'altération des pechblendes, la coffinite se présente comme un minéral automorphe et aciculaire restant spatialement lié aux minéralisations primaires [Cathelineau 82] ;
- c) à la Commanderie (France), où la coffinite se forme lors des remaniements des minéralisations primaires. Systématiquement associée à de la montmorillonite, elle se présente sous forme d'un remplissage pulvérulent de cavités au sein de filons minéralisés ou dans des structures propres [Cathelineau 82] ;
- d) au Chardon (France), où la coffinite se recouvre d'une pellicule de sphérolites fibroradiés de marcasite. Elle englobe de très petits et nombreux quartz automorphes (10 à 50 μm) [Cathelineau 82].

2) Remaniement d'oxydes d'uranium préexistants :

- a) Remaniement in situ, comme les coffinites aciculaires^{†††} de la mine des Bois Noirs, Forez [Cuney 78], dans les gisements de Carswell (Sakatchewan, Canada) [Pagel 85], ou à Oklo [Janeczek 92].
- b) Remaniement avec transport d'uranium à plus ou moins longue distance. La coffinite formée contient des quantités variables de quartz. Ce phénomène a été proposé pour les gisements hydrothermaux tels qu'au Limousin [Leroy 78, 84]. Goldhaber [Goldhaber 87], par exemple, propose un mécanisme de formation de la coffinite lorsque celle-ci se trouve isolée de l'uraninite (gisement Tony M dans l'Utah, Etats-Unis). L'uranium aurait été transporté sous forme de complexes solubles U(VI), par des eaux météoriques légèrement basiques. L'adsorption puis la réduction d'U(VI) sur des surfaces minérales a été catalysée en présence d'un fluide réducteur et de pH inférieur à 7. Cette formation est dite de type « roll front ».

^{†††} En forme d'aiguilles.

Le phénomène de coffinitisation qui nous intéresse plus particulièrement est celui évoqué en 2)a), comme c'est le cas pour l'uraninite observée à Oklo (Gabon) [Geoffrey 75, Janeczek 92, 95, 96 99, Jensen 00]. En effet, il y a deux milliards d'années environ, des conditions particulières [Gauthier-Lafaye 96] ont permis des réactions nucléaires spontanées (comparables à celles produites dans les réacteurs nucléaires) dans le gisement d'uranium d'Oklo. Le site d'Oklo est ainsi considéré comme un analogue naturel aux éventuels sites de stockage direct du combustible usé. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées sur ce site afin de mieux appréhender le devenir à long terme des produits de fission et des actinides insérés dans l' UO_2 . Le phénomène de coffinitisation dans ce site est décrit comme l'altération de l'uraninite au contact de fluides hydrothermaux (entre 100 et 300°C) en conditions réductrices (exemple Figure 10).

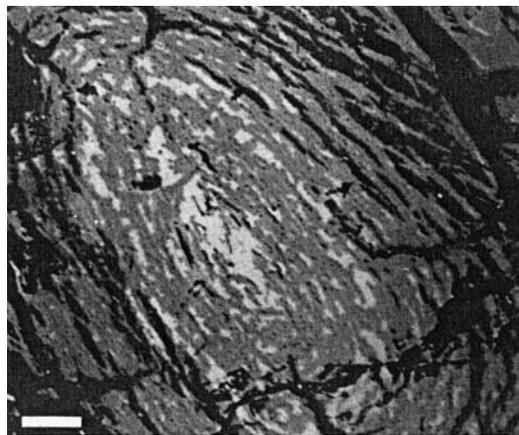
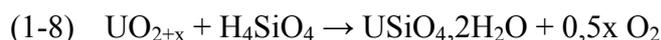


Figure 10 : Agrégats de pechblende (blanc) remplacés par de la coffinite (gris). Les fissures concentriques indiquent un changement de volume pendant la coffinitisation

La réaction de “coffinitisation” est généralement écrite de la façon suivante :



Janeczek *et al.* [Janeczek 92] proposent une réaction de coffinitisation plus réaliste en tenant compte du fait que l'uraninite n'est pas stœchiométrique et que la coffinite est vraisemblablement hydratée :



La séquence d'altération de l'uraninite est identique à Oklo et à Cigar Lake (Canada). La présence de sulfures, de minéraux de fer réduit, de graphite et de bitume témoigne des conditions réductrices essentielles. L'association de bitume atteste d'une activité hydrothermale comprise entre 200 et 300°C [Abdel-Gawad 61]. Mais suivant la température,

le mode de formation proposé diffère. Ainsi, la coffinitisation se réaliserait par inclusion solide^{†††}, à 330°C, alors qu'à 130-140°C la coffinite cristalliserait sur du quartz [Leroy 78].

IV.2 - Aspects minéralogiques

La coffinite synthétique est un solide bleu microcristallin [Fuchs 59]. La couleur noire des échantillons naturels est due à la présence de matière organique et d'impuretés.

IV.2.1 - Structure

La coffinite est isostructurale avec le zircon ($ZrSiO_4$), la thorite ($ThSiO_4$) [Stieff 56, Fuchs 58, Dubinchuk 81] et d'autres silicates d'actinide au degré d'oxydation quatre (Np, Pu, Am) [Spear 80]. La coffinite cristallise dans un système quadratique, selon le groupe d'espace $I4_1/amd$. Sa structure est reportée sur la Figure 11.

L'atome d'uranium est entouré de huit atomes d'oxygène, dont quatre à la distance 0,238 nm et les quatre autres à 0,236 nm. Les distances U-O dans la coffinite sont comparables à celles mesurées dans UO_2 (0,236 nm) [Janeczek 92]. Le polyèdre UO_8 partage des côtés avec les tétraèdres SiO_4 , en formant une chaîne le long de l'axe c.

^{†††} Cavité de taille microscopique au sein d'un minéral dans laquelle sont piégées une ou plusieurs phases liquides et/ou gazeuse accompagnées parfois d'un ou de plusieurs solides.

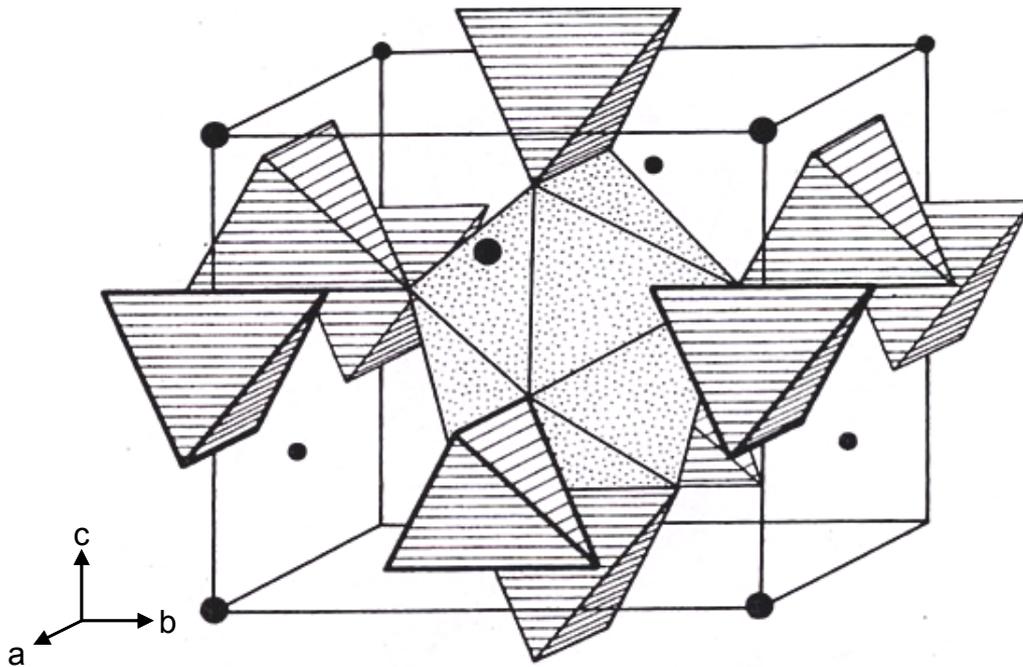


Figure 11 : Structure de la coffinite $USiO_4$. Les atomes d'uranium sont représentés par les points noirs et les groupements SiO_4 par les tétraèdres hachurés [Smith 84]

IV.2.2 - Caractérisation par Diffraction des rayons X

La première identification de la coffinite par analyse DRX s'est faite par analogie structurale avec la thorite $ThSiO_4$ [Stieff 56]. Le Tableau 15 présente les positions des raies de diffraction attendues pour la coffinite et celles mesurées par Stieff *et al.* [Stieff 56].

Tableau 15 : Diffractions des rayons X de la coffinite de la Mine Arowhead, Colorado. F = forte, M= moyenne, f = faible, tf = très faible [Stieff 56]

I/I_0	d mesuré (Å)	d calculé (Å)	hkl	hkl actualisés
F	4,66	4,66	011	101
F	3,47	3,47	200	200
f	2,78	2,78	121	211
M	2,64	2,65	112	112
tf	2,46	2,45	220	220
f	2,18	2,17	031	301
tf	2,01	2,01	013	103
f	1,841	1,841	321	321
M	1,801	1,801	312	312
f	1,737	1,740	123	400
		1,735	400	213
tf	1,629	1,626	411	411
tf	1,556	1,552	420	420
tf	1,451	1,452	332	332
ft	1,435	1,435	024	204

A notre connaissance, aucun diffractogramme de coffinite n'a encore été publié. Ceci provient sûrement du fait de la petite taille des grains de coffinite et de la difficulté de séparer cette phase des autres impuretés présentes en milieu naturel (comme la matière organique, argile, quartz ...). Ainsi, il est fréquent dans les publications de ne trouver aucun support d'analyse DRX lorsque la coffinite a été identifiée par cette méthode [Leroy 84, Paul 83, Weibel 04, Vogt 82...]. Les résultats d'analyse DRX de ce minéral sont généralement présentés sous forme de tableaux [Stieff 56, Fuchs 58, Smits 87, Khalezov 74]. Nous avons retranscrit ces données (distances interatomiques et intensités) sur la Figure 12 en reportant également celles de la thorite (minéral isostructural à la coffinite).

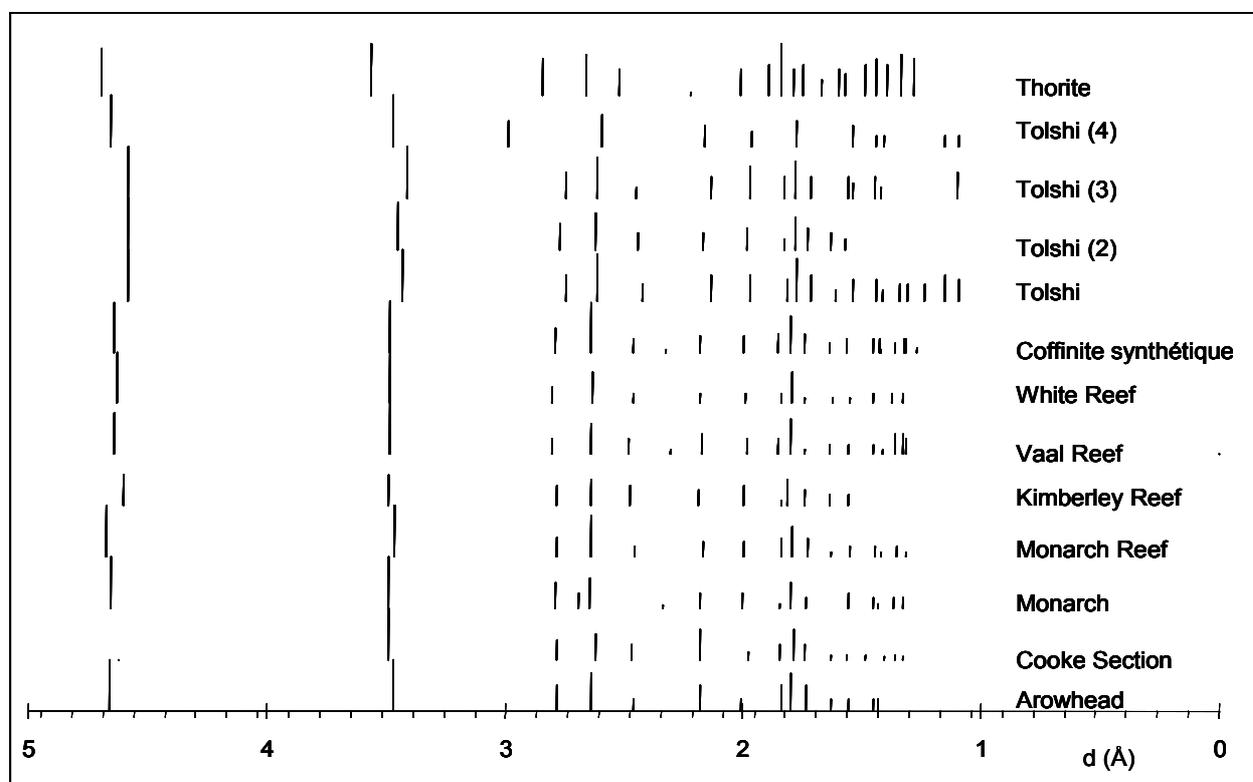


Figure 12 : Données de DRX d'échantillons de coffinites naturelles et synthétique [Fuchs 58 (coffinite synthétique), Stieff 56, Smits 84, Khalezov 74], comparée à celles de la thorite

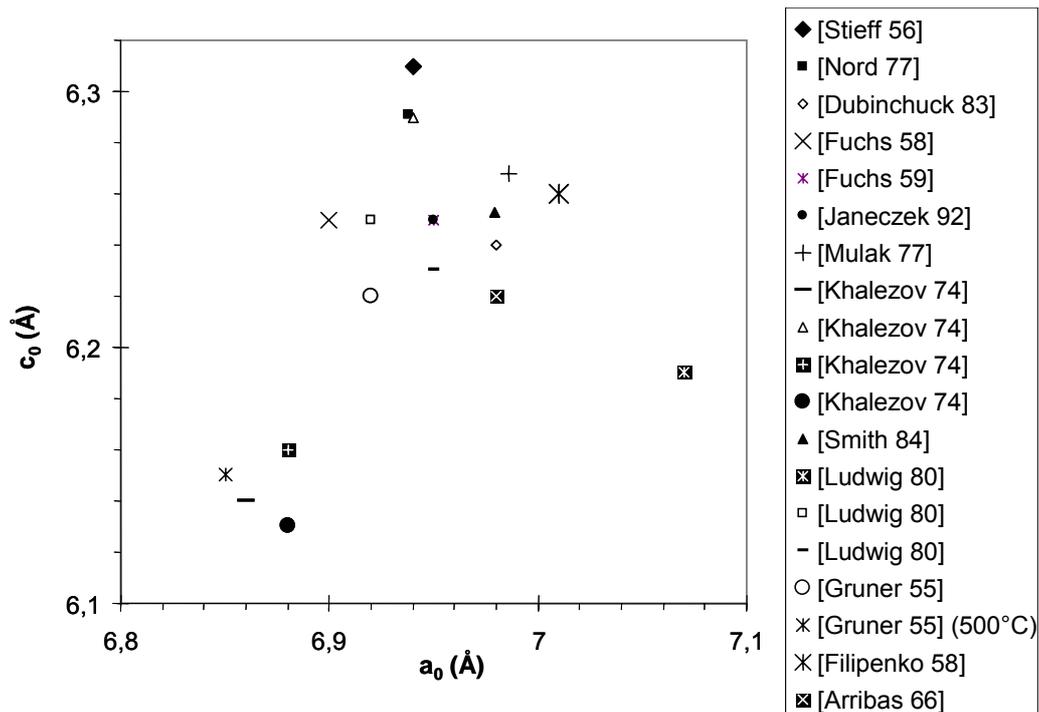


Figure 13 : Paramètres de maille de la coffinite

La variation des paramètres de maille (Figure 13) reflète la variabilité de composition de la coffinite (nombreuses impuretés en substitution de l'uranium et du silicium).

Lorsque la taille des grains de coffinite est inférieure à 15 nm, la caractérisation par DRX n'est pas adaptée (élargissement raies de diffraction) et il est alors utile d'utiliser la microscopie électronique à transmission (MET) pour caractériser la coffinite [Nord 77, Dubinchuk 82, Pavicevic 87, Fayek 02].

IV.2.3 - Propriétés physiques et optiques

La petite taille des grains de coffinite (usuellement comprise entre 1 à 500 μm) est un obstacle majeur pour déterminer les propriétés physiques de la coffinite (Tableau 16). La densité théorique de la coffinite de formule USiO_4 , est de $7,367 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La coffinite synthétique a une faible susceptibilité magnétique contrairement aux autres minéraux d'uranium(IV). Sa susceptibilité paramagnétique molaire est de $1785 \cdot 10^{-6}$ à 292°K et $8475 \cdot 10^{-6}$ à 4,2°K [Mulak 77].

Tableau 16 : Propriétés physique et optique de la coffinite

Références	Dureté	Densité	Réflectance (%)		Indice de réfraction
			coffinite	uraninite	
[Stieff 56]	5 à 6 (Mohs')	5,1			
[Filipenko 58]	2,9 à 3,1 (Mohs')		5,6 à 7,5		
[Moench 62]			7,5		1,73 à 1,75
[Ludwig 80]			7,0 à 8,6	8,3 à 14,9	
[Dymkov 73]	68 à 673 kg.mm ⁻²				1,731- 1,725
[Fuchs 58,59]		7,15			1,83

IV.2.4 - Comportement sous irradiation

L'isotropie optique de la coffinite trouvée dans diverses localités a été attribuée aux dommages causés par les radiations (métamictisation). Ramhdohr a postulé que les coffinites âgées de plus de 100 millions d'années ne seraient plus cristallines mais métamictes [Ramhdohr 80]. Or des caractérisations par DRX de coffinites âgées de plus de 100 millions d'années montrent qu'elles sont cristallines [Mochacka 65, Smits 89]. La coffinite synthétisée par Fuchs et Hoekstra est isotrope mais également cristalline [Fuchs 59]. L'isotropie optique serait due à la petite taille des grains. Geoffroy [Geoffroy 75] précise que l'observation microscopique d'échantillons de coffinite d'Oklo ne montre pas de faciès cristallisés pour ce minéral bien que cette coffinite donne un diffractogramme très net. Une faible cristallinité peut résulter des conditions de cristallisation comme la cristallisation à partir de gels ou de complexes urano-organiques [Janeczek 92]⁽²⁾.

Il n'y a aucun doute cependant au fait que la structure de la coffinite puisse subir des dégâts d'irradiation [Janeczek 92]. Janeczek et Ewing [Janeczek 92] ont calculé qu'une coffinite âgée de 200 millions d'années subirait $3,31 \cdot 10^{17}$ désintégrations alpha par mg, soit 272 déplacements par atome. La grande surface des grains permet alors la migration des défauts causés par la radiation vers les joints de grains, réduisant ainsi l'accumulation de ces défauts.

IV.3 - Aspects chimiques

IV.3.1 - Composition

Les compositions des coffinites données par les analyses EDS ou WDS disponibles dans la littérature (quelques exemples sont donnés en annexe 2), sont très diverses et ne permettent pas d'établir une composition exacte de la coffinite vu la présence systématique d'impuretés (inclusion TiO_2 ...) dans les échantillons naturels. La composition théorique de la coffinite pure est de 81,80 m% d' UO_2 et de 18,20 m% de SiO_2 .

Les analyses chimiques sur les échantillons naturels révèlent la présence de nombreuses impuretés qui se substituent à l'uranium et au silicium (thorium, zirconium, calcium, yttrium, terres rares, phosphore). D'autres éléments détectés (fer, magnésium, aluminium, chrome) peuvent être absorbés sur les grains de coffinite, puis être piégés comme impuretés dans la structure. Les analyses de la coffinite sont rendues difficiles par l'impossibilité d'éliminer ces impuretés. Quelques exemples d'impuretés peuvent être donnés :

- **Th** : une solution solide d'U-Th dans le massif du Vrondotsés (Grèce), a été identifiée par Coucoulis [Coucoulis 82]. Les formules chimiques proposées pour ces uranothorites sont proches de la formule idéale $(\text{Th}_{1-y}\text{U}_y)\text{SiO}_4$, où le rapport U/Th peut varier de 0,05 à 0,42 (qui correspond à la valeur la plus élevée mesurée pour une uranothorite naturelle).
- **TR** : la substitution "Yttrium + Terres rares" demande, quant à elle, une compensation de charge. Janeczek et al [Janeczek 92]⁽²⁾ font un lien entre $(\text{Y,TR})_2\text{O}_3$ et P_2O_5 dans la coffinite pour proposer la substitution couplée : $(\text{P}^{5+}, \text{TR}) = \text{Si}^{4+} + \text{U}^{4+}$ (solution solide avec xénotime YPO_4) [Hansley 89].
- **P** : une forte présence de phosphore peut résulter de la présence de ningoyite $(\text{U,Ca,Ce,Fe})_2(\text{PO})_4 \cdot 1-2 \text{H}_2\text{O}$ coexistant avec la coffinite ou en remplacement. P^{5+} peut, effectivement, remplacer Si^{4+} car leurs tailles sont très proches (0,038 nm et 0,041 nm, les rayons ioniques respectifs de P(V) et de Si^{4+}).
- **Pb** : le plomb étant un produit de décroissance radioactive de l'uranium, il peut être présent dans tout minéral d'uranium, à moins qu'il ne s'agisse d'un minéral "jeune" ou issu de l'altération de l'uraninite avec perte de plomb (qui précipite sous forme de galène PbS) comme cela a été proposé pour la coffinite [Hansley 89].

- **Ca** : compte tenu de leurs rayons ioniques similaires, Ca^{2+} ($r = 0,112 \text{ nm}$) se substitue fréquemment à U^{4+} ($r = 0,100 \text{ nm}$). Janeczek [Janeczek 91] propose le remplacement couplé suivant : $\text{Ca}^{2+} + \text{U}^{6+} = 2 \text{U}^{4+}$.
- **U(VI)** : la présence d'uranium(VI) en quantité non négligeable dans la coffinite a également été identifiée par XPS [Goldhaber 77]. La localisation d'U(VI) n'a pas encore été déterminée avec précision même si Nord *et al.* ont indiqué l'incapacité de la coffinite à inclure l'ion U(VI) dans sa structure en avançant le fait que l'oxydation de la coffinite en minéraux d'uranium(VI) nécessiterait au préalable l'altération de cette coffinite en uraninite plus quartz [Nord 77]. **On devine ici l'importance que peut avoir la présence d'U(VI) à l'état même de trace dans la coffinite : en cas d'étude de solubilité, la mobilisation d'U(VI) en solution fausserait les mesures de solubilité.**

IV.3.2 - Comportement thermique

Fuchs *et al.* [Fuchs 59] ont déterminé les propriétés chimiques et physiques de la coffinite qu'ils ont synthétisée dans des conditions hydrothermales. L'analyse infrarouge de leurs échantillons recuits sous vide jusqu'à 1000°C montre une diminution de l'absorption due aux liaisons O-H en fonction de la température du traitement thermique. Aucune trace de l'absorption O-H ne reste à 1000°C . Les paramètres de maille n'ont pas été modifiés par le traitement thermique. **Le rôle des groupements (OH) sur la stabilité de la coffinite n'étant pas démontré, les auteurs ont proposé la formule chimique USiO_4 pour désigner la coffinite.**

Aucun changement de structure n'a été observé pour une coffinite ayant subi un traitement thermique pendant 25 heures. Au dessus de 1245°C sous vide, elle se décompose en UO_2 et silice amorphe (il paraît alors peut probable de former la coffinite par fusion d' $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$). Un traitement thermique de 750°C pendant 20 heures conduit à la décomposition totale de la coffinite, et à la formation d' U_3O_8 . Ainsi, les auteurs établissent les limites de stabilité suivantes : 1000°C sous vide et 500°C à l'air [Fuchs 59].

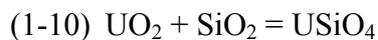
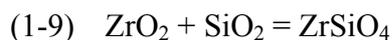
IV.3.3 - Données thermodynamiques

Plusieurs études de détermination du produit de solubilité de la coffinite ont été réalisées. La coffinite ayant été identifiée comme une phase susceptible de se former en place d'UO₂ en condition réductrice, et que les constantes d'UO₂ prêtent déjà à discussion, il nous a paru important de discuter succinctement des données thermodynamiques publiées sur la coffinite.

Brookins (1975)

Les premières estimations des données thermodynamiques de la coffinite ont été réalisées par Brookins [Brookins 75]. Il s'est basé sur l'éventuelle analogie d'UO₂ avec la baddeleyite (ZrO₂) ainsi que de la coffinite (USiO₄) avec le zircon (ZrSiO₄).

Il a fait l'hypothèse que l'énergie libre de la réaction (1-9) calculée par Schuiling [Schuiling 76] pouvait être utilisée pour calculer l'énergie libre de la réaction (1-10).



Il s'est basé sur les données de la littérature qui montrent que la coffinite et le zircon se décomposent respectivement en UO₂ + SiO₂ et ZrO₂ + SiO₂ à haute température et sur le fait que l'uranium et le zirconium seraient idéalement diadochiques^{§§§}. Il a ainsi calculé : $\Delta_f G_m^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1907,9 \pm 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$; l'uraninite serait alors instable face à la coffinite pour $a(\text{H}_4\text{SiO}_4) > 10^{-6,9}$.

Langmuir (1978), Grenthe (1992)

Toutefois, Langmuir [Langmuir 78] a contesté la première valeur proposée par Brookins étant donné que la faible activité en silice dissoute proposée par Brookins, induisait que la coffinite devait être stable dans toutes les eaux naturelles. En effet, Davis [Davis 64] a établi une concentration moyenne en silicium de $10^{-3,45} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les eaux souterraines. De plus, les observations géologiques montrent que l'association uraninite-quartz est l'occurrence la plus commune. Langmuir [Langmuir 78] a alors considéré la composition d'une eau apparemment en équilibre avec l'uraninite et la coffinite à Grants Mineral Belt au Nouveau Mexique, où la

concentration moyenne en silice dissoute est comprise entre $10^{-3,5}$ et $10^{-2,7}$ mol.L⁻¹. Langmuir postula que la coffinite deviendrait stable vis-à-vis de l'uraninite pour des concentrations intermédiaires en silicium, soit 10^{-3} mol.L⁻¹ (sans préciser si cette concentration totale en silicium correspondait à l'activité de H₄SiO₄ "totale" ou en tant qu'espèce chimique dépendante des propriétés acides et de polymérisation). Il a déduit l'énergie libre de la coffinite à partir de l'équation (1-11) et des données thermodynamiques d'UO₂(cr), H₂O(l), H₄SiO₄(aq) sélectionnées dans son article :



Dans cet équilibre, la seule espèce aqueuse est H₄SiO₄(aq). La dépendance avec la force ionique est minimale lorsque l'équilibre implique seulement des espèces neutres. Ainsi, il peut être établie que $\log_{10} K ((1-11), 298,15 \text{ K}) = \log_{10} [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3$ et donc

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ ((1-11); 298,15 \text{ K}) &= -RT \ln K((1-11), 298,15 \text{ K}) \\ &= \Delta_f G_m^\circ (\text{UO}_2(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) + \Delta_f G_m^\circ (\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) - 2 \Delta_f G_m^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}); 298,15 \text{ K}) - \Delta_f G_m^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\circ ((1-11); 298,15 \text{ K}) = 17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

En utilisant les valeurs auxiliaires suivantes :

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{UO}_2(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1031,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}); 298,15 \text{ K}) = -237,178 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1307,8 \text{ kJ.mol}^{-1},$$

on obtient :

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1882,3 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ valeur donnée par Langmuir.}$$

L'OCDE [Grenthe 92] a accepté la valeur de $\Delta_r G^\circ (298,15 \text{ K})$ estimée par Langmuir, et a recalculé l'énergie libre de formation de la coffinite avec les valeurs auxiliaires des énergies libres de formation qu'elle a déjà sélectionné par ailleurs :

§§§ Substitution diadochique : substitution selon laquelle deux ou plusieurs atomes peuvent se substituer les uns aux autres pour occuper de mêmes positions réticulaires dans un cristal.

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{UO}_2(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1031,833 \pm 1,004 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}); 298,15 \text{ K}) = -237,140 \pm 0,041 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

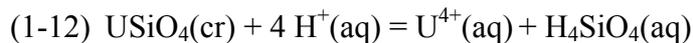
$$\Delta_f G_m^\circ (\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1307,735 \pm 1,156 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'après ces valeurs, nous obtenons $\Delta_f G_m^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1882,411 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La valeur donnée par la TDB [Grenthe 92] est :

$$\Delta_f G_m^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1883,6 \pm 4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La cause de l'écart de $1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sur notre calcul reste inconnue. Ces estimations font qu' $\text{USiO}_4(\text{aq})$ est moins stable d'environ 24 kJ.mol^{-1} que prévu par Brookins.

Pour la réaction de dissolution de la coffinite :



$\Delta_r G$ peut être déduit des données sélectionnées par la TDB :

$$\Delta_r G_m^\circ ((1-12); 298,15 \text{ K}) = \Delta_f G_m^\circ (\text{U}^{4+}(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) + \Delta_f G_m^\circ (\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) - \Delta_f G_m^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) - 4 \Delta_f G_m^\circ (\text{H}^+(\text{aq}); 298,15 \text{ K})$$

$$\text{avec } \Delta_f G_m^\circ (\text{U}^{4+}(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -529,860 \pm 1,765 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_f G_m^\circ (\text{H}^+(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Le produit de solubilité de la coffinite peut être calculé par l'expression :

$$\Delta_r G_m^\circ ((1-12); 298,15 \text{ K}) = -RT \ln K((1-12); 298,15 \text{ K}).$$

Ainsi, en utilisant la valeur $\Delta_f G^\circ (\text{USiO}_4(\text{aq}); 298,15 \text{ K}) = -1882,411 \text{ kJ.mol}^{-1}$, **$\log_{10} K_{s,0} = -7,852$** .

Le produit de solubilité déduit des valeurs de la TDB [Grenthe 92] est : **$\log_{10} K_{s,0} = -8,064 \pm 0,434$** .

Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles, compte tenu de l'incertitude donnée par la TDB [Grenthe 92].

Si nous revenons sur la valeur de l'énergie libre de formation de la coffinite proposée par Brookins $\Delta_f G_m^\circ$ (USiO₄(aq); 298,15 K) = -1907,9 ± 10,9 kJ.mol⁻¹, nous pouvons en déduire suivant le même mode de calcul que précédemment, le produit de solubilité de la coffinite : **log K_{s,0} = - 12,3**.

Hemingway (1982)

Hemingway [Hemingway 82] critiqua les valeurs données par Brookins et Langmuir. Il nota que si l'uranium et le zircon étaient idéalement diadochiques, une solution solide complète devrait exister entre le zircon et la coffinite. Or, il fait remarquer que Mumpton et Roy [Mumpton 61] ont trouvé seulement 4 ± 2% en mole de coffinite dans le zircon et seulement 8 ± 2% en mole de baddeleyite (ZrO₂) dans l'uraninite pour des études effectuées à 1350°C en atmosphère contrôlée.

Hemingway proposa une valeur de l'énergie libre de formation de la coffinite à partir des données de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59] qui ont placé la limite de la stabilité thermique de la coffinite à 1000°C (traitement thermique sous vide) : dissociation complète de la coffinite en uraninite et silice amorphe. Hemingway a estimé sur ces observations que l'énergie libre de la réaction (1-10), où la phase SiO₂ est approximée par la silice vitreuse, est égale à 0 à 1000°C. Il a ensuite évalué la capacité calorifique de la coffinite d'après les capacités calorifiques du quartz et de l'uraninite données par Robie *et al.* [Robie 79]. Il estima ensuite l'énergie libre de formation de la coffinite : $\Delta_f G_m^\circ$ (USiO₄(cr); 298,15 K) = -1886,6 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celle sélectionnée par la TDB (elles diffèrent de 3 kJ.mol⁻¹ environ, ce qui est moins que l'incertitude estimée par la TDB), et est, selon lui, plus vraisemblable que celles proposées par Brookins et Langmuir, la coffinite étant moins stable que l'uraninite et le quartz à 25°C et aux plus hautes températures.

Cependant, il faut noter que Hemingway raisonne sur les valeurs de Brookins et Langmuir en considérant respectivement : $\Delta_f G_m^\circ$ (USiO₄(cr); 298,15 K) = -1907,9 ± 10,9 kJ.mol⁻¹ et -1891,2 kJ.mol⁻¹, ce qui induirait $\Delta_r G_m^\circ$ ((1-10)); 298,15 K) < 0. Or, les observations de Langmuir ont mené à la valeur $\Delta_f G_m^\circ$ (USiO₄(cr); 298,15 K) = -1882,3 kJ.mol⁻¹, ce qui implique également une stabilité de l'ensemble uraninite et quartz, comparée à la coffinite aux basses températures. Cette stabilité est même plus importante avec la valeur proposée par Langmuir. Avec les données auxiliaires de la TDB, la valeur de l'énergie libre donnée par

Hemingway, conduit donc au produit de solubilité suivant pour la coffinite : $\log_{10} K_{s,0} = -8,586$.

Fleche (2002)

Fleche [Fleche 02] calcula les fonctions thermodynamiques de plusieurs minéraux dont le zircon et la coffinite, en utilisant des calculs *ab initio* et en modélisant ensuite l'effet de la température avec l'approximation quasi harmonique : $\Delta_f H^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -2021,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = 124,26 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il nota une erreur relative de 1,5% et de 5,3% par rapport aux valeurs expérimentales de $\Delta_f H^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K})$ et $S^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K})$ données par la TDB [Grenthe 92]; ces incertitudes (de l'ordre de 30 kJ.mol^{-1} et $7 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sont importantes. Nous pouvons en déduire la valeur de l'énergie libre qui découle des valeurs de Fleche : $G = H - TS$, ainsi $\Delta_f G_m^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -2028 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur d'énergie libre proposée par Fleche conduit à un produit de solubilité de la coffinite très bas $\log_{10} K_{s,0} = -33$, et l'activité en silice nécessaire à la précipitation serait de $a(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 10^{-33,47}$, ce qui impliquerait que la coffinite serait plus stable que l'assemblage UO_2 et SiO_2 . Ceci est en désaccord avec les observations géologiques.

Langmuir (1997), Guillaumont (2003)

Langmuir [Langmuir 97] propose d'utiliser la valeur $\Delta_f G_m^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1885,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au lieu de celle proposée par Grenthe *et al.* [Grenthe 92] $\Delta_f G_m^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1883,6 \pm 4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les auteurs de la dernière mise à jour de la TDB [Guillaumont 03] relatent que ces deux valeurs sont équivalentes. Ils conservent alors celle de Grenthe *et al.* [Grenthe 92]. Ils ne sélectionnent également pas la proposition de Langmuir sur l'énergie libre de formation de la coffinite amorphe : $\Delta_f G_m^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K}) = -1835,227 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à cause du manque de caractérisation de la phase solide.

Le Tableau 17 récapitule les énergies libres de formation de la coffinite proposées dans la littérature et les calculs de $\log_{10} K$ calculés à partir de ces valeurs.

Tableau 17 : Energies libres de formation de la coffinite et constantes de dissolution associées

Références	$\Delta G_f^\circ(\text{USiO}_4(\text{cr}); 298,15 \text{ K})$ kJ.mol ⁻¹	$\log_{10} K_{s,0}$	$\log_{10} K_{s,4}$
[Brookins 65]	-1907,9 ± 10,9	-12,32 ^(a)	-16,86 ^(b)
[Langmuir 78]	-1882,3	-7,83 ^(a)	-12,37 ^(b)
[Hemingway 82]	-1886,6	-8,59 ^(a)	-13,13 ^(b)
[Grenthe 92]	-1883,6 ± 4	-8,064 ± 0,434	-12,60 ^(b)
[Langmuir 97]	-1885,98	-8,48	-13,02
[Fleche 02]	-2028	-33,36 ^(a)	-37,90 ^(b)

(a) Valeur calculée d'après l'équation $\text{USiO}_4(\text{cr}) + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{l})$ et les énergies libres de formations d' U^{4+} et H_4SiO_4 sélectionnées par Grenthe et al. [Grenthe 92 ;

(b) Valeur calculée d'après l'équation $\text{USiO}_4(\text{cr}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{U}(\text{OH})_4(\text{aq}) + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{l})$ et les énergies libres de formations d' $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$, $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{l})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ sélectionnées par Grenthe et al. [Grenthe 92]

Les conditions thermodynamiques garantissant la stabilité de la coffinite sont encore mal connues. L'ensemble des données thermodynamiques relatives à la coffinite ne repose que sur des estimations. Aucune étude de solubilité n'a été réalisée à partir d'un échantillon de coffinite pur. Il en résulte une dispersion importante des valeurs de produit de solubilité (voir Tableau 17). Toutefois, en réalisant les calculs de solubilité à partir des données les plus fiables (Tableau 17 et Tableau 4), la stabilité de la coffinite vis-à-vis de l'uraninite en milieu réducteur silicaté, représentatif d'un stockage en profondeur, semble confirmée et justifie de focaliser l'étude sur la synthèse de la coffinite.

L'énergie libre de formation de la coffinite la plus fréquemment utilisée est celle validée par Grenthe *et al.* [Grenthe 92] qui ont repris l'hypothèse de Langmuir [Langmuir 78] suivant laquelle la coexistence de l'uraninite et de la coffinite à Grants Mineral Belt (Nouveau Mexique) s'expliquerait par l'équilibre suivant :



pour des concentrations en silicium dissous de 10^{-3} mol.L⁻¹ (valeur intermédiaire -et donc arbitraire- des concentrations en silicium mesurées à Grants Mineral Belt). Or, il est très improbable que la coffinite contrôle la concentration de silice en solution. En effet, dans les eaux naturelles, la concentration de H₄SiO₄(aq) est généralement contrôlée par SiO₂(s) (calcédoine, quartz...). En conséquence, la coffinite ne semble pas en équilibre dans les systèmes étudiés riches en silicates et l'équilibre (1-13) ne pourrait donc pas être utilisé pour déduire l'énergie libre de formation de la coffinite. Le fait que la coffinite sursaturée coexiste avec l'uraninite dans le site d'Oklo indique que la vitesse de coffinitisation est très lente puisque non aboutie après 2 milliards d'années.

L'établissement de données thermodynamiques par mesures directes sur un échantillon de coffinite (études de solubilité ou calorimétriques) serait nécessaire pour affiner les estimations de la littérature et nous prononcer sur la pertinence du phénomène de coffinitisation du combustible nucléaire usé attendu en condition de stockage.

Il est alors indispensable de synthétiser des échantillons de coffinite exempt de toute impureté. Nous avons donc inventorié les protocoles de synthèse proposés dans la littérature afin de sélectionner la(les) méthode(s) la(les) plus adaptée(s).

IV.3.4 - Protocoles de synthèse

Six protocoles de synthèse de la coffinite ont été publiés à notre connaissance dans la littérature. Les deux voies de synthèse principales sont : la voie hydrothermale et la voie sèche. Dans tous les cas, il semble que la principale difficulté soit de préserver les phases U(IV) de toute contamination avec l'oxygène de l'air ambiant.

IV.3.4.1 - Voie hydrothermale

IV.3.4.1.1 - Fuchs et Hoekstra (1959)

Une première publication est apparue en 1955 [Stieff 55], où le protocole de synthèse est décrit succinctement. Il est repris plus en détail dans l'article publié en 1959 [Fuchs 59]. Ce protocole a également été utilisé par Mulak [Mulak 77].

Fuchs et Hoekstra ont adapté le protocole de synthèse de Maurice [Maurice 49] pour la préparation des zircons (traitement thermique de silicates de zirconium amorphes en milieu

acide). Toute la préparation est effectuée sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation de l'uranium(IV). Aucun tampon redox n'a été utilisé dans la préparation.

Synthèse

- Mélange équimolaire ($0,1\text{mol.L}^{-1}$) de tétrachlorure d'uranium(IV) (UCl_4), et de métasilicate de sodium (Na_2SiO_3), en milieu HCl ;
La précipitation simultanée de l'uranium à l'état U^{4+} et de la silice s'avère indispensable en début de protocole car lorsque la solution d' UCl_4 a été amenée à pH basique avant l'ajout de silicate, $\text{U}(\text{OH})_4$ a été formé et les synthèses ont mené à la formation de « uraninite+quartz ».
- Ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 mol. L^{-1} , jusqu'à l'obtention d'un précipité vert, à $\text{pH} \approx 7$;
- Destruction du gel par agitation et ajout de base pour obtenir une solution légèrement alcaline ;
- Centrifugation de la préparation ;
- Récupération du surnageant tamponné entre pH 8,1 et 10,7 et contenant un excès de silice ;
- Le surnageant est versé dans un réacteur et chauffé à 250°C ($P = 40\text{ bars}$) pendant une journée ou à 200°C ($P = 20\text{ bars}$) pendant 4 jours jusqu'à obtention d'un solide bleu-gris microcristallin.
- Ce solide contient également une fraction de quartz qui est éliminée par différence gravitationnelle dans l'eau.

Le Tableau 18 illustre les différents tampons utilisés et les produits obtenus.

La solution doit avoir un pH initial compris entre 7,5 et 10,7. La température est également un facteur important. La coffinite "pure" est obtenue par traitement thermique à 250°C pendant 24 heures. Un traitement thermique à 200°C pendant 5 jours conduit à la formation d'un mélange coffinite + quartz. Au dessous de 200°C , seul UO_2 se forme. Mais après un traitement thermique de 5 jours à 120°C , puis à 225°C pendant 5 jours, il se forme de la coffinite. La limite supérieure en température à laquelle est obtenue la coffinite, est de 360°C . La coffinite obtenue possède dans le meilleur des cas 6,6% de silice en excès.

Tableau 18 : Effet du pH sur la préparation de la coffinite [Fuchs, 1959]

Réactifs	Tampon	pH avant traitement thermique	pH après traitement thermique	Produits
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	Aucun	10	8,9	UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	Aucun	6,6	7,3	UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	Aucun	6,7	6,6	UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	Aucun	7,5	8,7	Coffinite + UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	Aucun	9,9	10,1	Coffinite
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,5 mol.L ⁻¹ Na ₂ B ₄ O ₇	9,3	9,0	Coffinite + UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,1 mol.L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	10,7	10,2	Coffinite + UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,2 mol.L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	10,7	9,5	Coffinite + quartz + UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,1 mol.L ⁻¹ Na ₂ SiO ₃	11,4	11,2	Composé non identifié
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,1 mol.L ⁻¹ NaHCO ₃	8,8	8,8	Coffinite + UO ₂
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,5 mol.L ⁻¹ NaHCO ₃	8,4	8,1	Coffinite + quartz
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,6 mol.L ⁻¹ KH ₂ PO ₄	8,2	8,6	UO ₂ + quartz
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,04 mol.L ⁻¹ Na ₂ B ₄ O ₇	8,2	8,6	UO ₂ + quartz
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,05 mol.L ⁻¹ KH ₂ PO ₄	8,6	8,6	UO ₂ + quartz
UCl ₄ + Na ₂ SiO ₃	0,05 mol.L ⁻¹ Na ₂ B ₄ O ₇	8,6	8,6	UO ₂ + quartz

IV.3.4.1.2 - Pishva (1991)

Le protocole de synthèse est inspiré de celui de Fuchs et Hoektra. N'ayant pas de tétrachlorure d'uranium, Pishva [Pishva 91] a préparé une solution d'UO₂Cl₂ à partir de nitrate d'uranyle. Après réduction par un amalgame de zinc, il obtient une solution d'UCl₄ de pH final 1,5. Le métasilicate de sodium est ajouté en quantité équimolaire à la solution d'uranium. Le pH de la solution est ajusté à 6 par de la soude. Toutes ces opérations ont été effectuées en boîte à gants pour éviter l'oxydation de l'uranium(IV) en uranium(VI). Aucun tampon redox n'a été utilisé. Le précipité est mis dans un réacteur. Tous les échantillons sont placés dans des bombes Parr sous atmosphère inerte, sous 40 bars pendant 24h. Plusieurs essais ont été effectués (Tableau 19).

Tableau 19 : Différentes conditions étudiées par Pishva pour préparer la coffinite [Pishva, 1991].

Essais	Préparation
1	[1 mmol U(IV) dans 30mL d'eau] + [1 mmol Na ₂ SiO ₃] pH ajusté à 6 par la soude
2	[1 mmol U(VI) dans 30mL d'eau] + [1 mmol Na ₂ SiO ₃] pH ajusté à 6 par la soude
3	[1 mmol U(VI) in 30mL water] pH ajusté à 6 par la soude
4	[1 mmol U(IV) dans 30mL d'eau] + [1 mmol Na ₂ SiO ₃] pH ajusté à 9 par la soude
5	[1 mmol U(IV) dans 30mL d'eau] + [1 mmol Na ₂ SiO ₃] pH ajusté à 6 par la soude

Il a mentionné obtenir de la coffinite à l'issue de l'expérience 1. L'identification de la coffinite d'après les diffractogrammes présentés n'est pas évidente (les raies attribuées par l'auteur à la coffinite sont très peu intenses, et parfois très éloignées des raies de la coffinite de référence). D'après l'analyse du diffractogramme fourni, le produit issu de l'expérience n°1 contient plus certainement les produits : UO₂, U₃O₈, UO₃.2H₂O (schoepite) et Na₂(UO₂)₂(Si₂O₅)₃(H₂O)₄ (Na-weeksite).

IV.3.4.1.3 - Amme (2002, 2005)

Keller [Keller 64] décrit brièvement un protocole de synthèse du silicate d'uranium. Amme [Amme 02] reprend ce protocole. Son but premier n'est pas de synthétiser de la coffinite, mais d'étudier les phases néoformées lors de la lixiviation d'UO₂. Les conditions utilisées sont succinctement mentionnées : poudre d'UO₂ et gel de silice (fraîchement précipité à partir de Na₂SiO₃) mis en solution à pH 8,5 (tampon de bicarbonate de sodium). La préparation subit un traitement thermique à 180°C durant 30 jours. Le rendement de la synthèse est de 93,8% ; mais la présence de coffinite n'est que suspectée, car déduite uniquement du spectre RAMAN, alors qu'aucune donnée standard en RAMAN n'existe sur la coffinite, à notre connaissance. Toutefois, il est vrai que le spectre obtenu est assez similaire à celui du zircon (ZrSiO₄) où la vibration des silicates apparaît à 1248 cm⁻¹. La position de la raie attribuée à la coffinite par l'auteur est à 1150cm⁻¹. Il n'y a pas de trace d'UO₂ (445 cm⁻¹).

Les valeurs suivantes sont relevées (avec des points d'interrogation dans le texte) :

- « $\nu(\text{U-O}) = 970 \text{ cm}^{-1} ?$ »,
- « $\nu(\text{Si-O}) = 1154 \text{ cm}^{-1} ?$ »

Il n'y a pas de caractérisation DRX pour attester de la présence de coffinite

Amme *et al.* reprennent le même principe dans une publication ultérieure [Amme 05] : lixiviation de pastilles d' UO_2 en présence d'une eau riche en silice ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < (\text{SiO}_2)(\text{aq}) < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Les pastilles d' UO_2 lixiviées par une solution $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{SiO}_2(\text{aq})$, présentent des altérations aux joints de grains. Ces zones sont riches en silice et l'analyse EDS donne un rapport $\text{U/Si} = 1$, tout en ne détectant aucun autre élément. Les auteurs évoquent la possibilité de la présence de coffinite, mais tempèrent cette suggestion par des résultats d'analyse DRX non concluantes puisque : « *Les analyses DRX montrent quelques évidences de la formation de coffinite mais la phase n'est pas convenablement cristallisée et formée en quantité suffisante pour délivrer des signaux clairs* ». Les analyses présentées n'attestent donc pas de la présence de coffinite.

IV.3.4.1.4 - Uziemblo (1987)

Des séries de tests menés avec un combustible usé simulé mis en contact avec une eau souterraine dégazée à 200°C (25MPa) pendant 6 mois, ont conduit à la formation d'un silicate d'uranium, pressenti comme étant de la coffinite d'après les analyses EDS [Uziemblo 87].

IV.3.4.2 - Voie sèche

IV.3.4.2.1 - Zimmer (1981)

Zimmer [Zimmer 81] a tenté la synthèse de coffinite par voie sèche. La synthèse est réalisée à partir d'un gel. Ce gel est formé par addition goutte à goutte de NH_4OH concentré à une solution alcoolique de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de tétraéthylorthosilicate $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$. Le mélange est chauffé progressivement de 300 à 600°C et le produit final obtenu est une poudre homogène d' U_3O_8 et $\text{SiO}_2(\text{am})$ à hauteur de 46,6% moles.

Le mélange est introduit dans une capsule en platine, elle même introduite dans une capsule en or contenant un agent réducteur (nickel). La capsule, après avoir été soudée, est introduite dans un autoclave à trempe rapide, porté à 395°C sous une pression de 500 bars. La présence de coffinite est alors pressentie par la présence d'une raie intense (sur trois) en DRX, mais aucune caractérisation plus certaine n'a été réalisée. Le produit formé a été divisé en deux échantillons pour la poursuite d'autres essais.

Une partie a été mélangée à une solution alcaline de pH 11 et contenant 610 ppm de SiO₂ dissous, et l'autre partie à une solution alcaline tamponnée à pH 10 avec 1000 ppm de silice dissoute. Le tout a été placé dans deux capsules en or suivant le même principe que la première expérience avec le zinc comme agent réducteur. Après traitement thermique à 395°C et 385°C respectivement, les produits obtenus sont UO₂, ZnSiO₄, ZnO avec suspicion de coffinite d'après l'analyse par microsonde.

Aucune trace de coffinite n'a été décelée lorsque le produit de départ était UO₂ en présence de silice.

IV.3.4.2.2 - Nguyen (2003)

Deux types d'essais ont été réalisés [Nguyen 03] :

- 1^{er} type : 1 g de gel UO₂-SiO₂ avec 5 ml de soude (le pH est compris entre 7 et 11) est introduit dans une capsule en platine. Celle-ci est placée dans une capsule en or contenant un tampon rédox Si/SiO. Le dihydrogène diffuse à travers la paroi de platine. Dans ces conditions, seul l'uranium(IV) est stable. La capsule est placée en autoclave porté à haute température, sous une pression de 50 MPa. A la fin de chaque essai, l'autoclave est refroidi rapidement à l'air puis dans l'eau (3 à 10 mn). L'autoclave est ouvert en boîte à gants, saturée en azote (pour éviter la contamination par le CO₂ atmosphérique).
- 2^{me} type : L'échantillon est préparé suivant la méthode du triple encapsulage. 200 mg de gel UO₂-SiO₂ sont enfermés dans une capsule en platine. Cette première capsule en platine est placée dans une deuxième capsule de platine contenant le tampon redox Si/SiO₂. Chacune contient une solution de soude. La capsule est introduite dans une troisième capsule en or puis dans une autoclave possédant un système de trempe

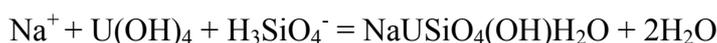
rapide. Les essais sont conduits à haute température sous 100 ± 1 MPa de pression. Après traitement thermique, l'échantillon est dirigé vers la partie froide de l'autoclave sous pression constante (100 MPa). La durée de la trempe est de deux secondes.

Dans les deux types d'essais, la coffinite est formée à partir de 250°C. Au dessus de 300°C à 100 MPa, elle se décompose en UO_2 et SiO_2 . Nguyen considère que l'ion Na^+ joue un rôle important dans la formation de la coffinite (l'analyse EDS en détecte une quantité significative dans des cristaux de coffinite). Il propose les étapes de formation suivantes :

(1) Solubilisation d' UO_2 et SiO_2 :



(2) Précipitation d'un monosilicate d'uranium (IV) :



(3) Formation de coffinite après expulsion de Na^+ , OH^- et H_2O :



Les caractérisations du solide ne sont pas présentées dans sa communication.

IV.3.4.3 - Choix des protocoles

Le premier protocole que nous avons choisi d'employer est celui de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59] car c'est celui qui est le plus détaillé et dans lequel la synthèse de coffinite est validée par un diffractogramme de rayons X.

Les autres protocoles pouvant être entrepris en cas d'échec, sont ceux qui sont suffisamment détaillés pour être reproduits : Pishva (1991), Amme (2002, 2005) et Zimmer (1981).

IV.4 - Discussion

La coffinite est souvent considérée comme un produit d'altération de l'uraninite en milieu réducteur silicatée. Elle serait donc une phase susceptible de contrôler la solubilité de l'uranium en condition de stockage géologique profond. Toutefois, les propriétés physico-chimiques de ce minéral sont encore mal connues. Elle a longtemps été confondue avec l'uraninite du fait de leurs propriétés optiques relativement proches et de la présence d'impuretés**** qui a empêché de l'isoler suffisamment pour étudier son comportement et ses propriétés thermodynamiques à partir d'échantillons naturels.

Ainsi, une simple analyse qualitative ne permet pas de différencier $USiO_4$ d' $UO_2 + SiO_2$ et une grande plage de compositions minéralogiques est proposée pour la coffinite naturelle. En effet, certaines coffinites provenant de Bangombé (Gabon) contiennent seulement 66,04 m% d' UO_2 et 0,36 m% de SiO_2 contre 81,80 m% et 18,2 m%, respectivement, pour une coffinite idéale de formule $USiO_4$.

Tandis que certaines études s'appuient uniquement sur des analyses EDS et optiques [Pandit 02, Castor 00, Sharp 55, Rytuba 78, Williams 80, Min 01...] pour identifier la coffinite, d'autres se basent sur les analyses DRX ou MET pour confirmer sa présence. Ainsi Parslow [Parslow 85] désigne les minéraux de coffinite et d'uraninite identifiés par EDS entre guillemets car aucune identification par DRX n'a été réalisée. Lorsque les particules de coffinite sont trop petites (< 15 nm), l'analyse MET semble être la seule technique de caractérisation capable d'identifier de façon certaine la coffinite. Il est jugé prudent alors de contrôler la présence de métamictisation du minéral qui peut engendrer un élargissement des spots de diffraction [Nord 77]. Ainsi, Pavicevik [Pavicevik 87] a pu certifier la présence de coffinite dans le gisement de Zirovski (Yougoslavie) suite à des analyses MET, alors que les études précédentes se basaient uniquement sur des analyses MEB. Nous considérons alors indispensable une confirmation par DRX ou MET de la présence de coffinite dans un échantillon.

Malgré l'importance de la méthode d'analyse, on peut regretter que de nombreux articles n'indiquent pas le moyen d'identification de la coffinite [Patterson 70, Katayama 74,

**** Rappel : on entend également par impureté la présence d' $U(VI)$ dont la localisation au sein de la structure n'est pas clairement définie.

Knipping 74, Harper 78, Wallace 79, Foster 80, Ewers 80, Valsardieu 81, Homeniuk 82, Roberts 84, Wallis 84, Cole 85, Dill 86, Yusa 89, Fuchs 89, Hauck 89, Sengupta 91, Singh 92, Bhattacharya 97, Roy 97, Jain 98, Sharma 98, Masau 01, Umamaheswar 01, Swarnkar 02...].

Le plus surprenant parmi les études de synthèse de la coffinite publiées, est que seul l'article de Fuchs et Gebert [Fuchs 58] présente les raies de diffraction des rayons X de la coffinite qu'ils ont synthétisée par voie hydrothermale [Fuchs 59].

Le nombre de synthèses publiées sur la coffinite reste restreint contrairement aux analogues ThSiO_4 et ZrSiO_4 , suite certainement aux difficultés expérimentales de maintenir stable l'uranium au degré d'oxydation (IV) avec la pollution de l'oxygène de l'air ambiant.

Ainsi, même si quelques auteurs indiquent avoir obtenu de la coffinite pure, ces échantillons synthétisés ne semblent pas avoir été utilisés pour déterminer les propriétés thermodynamiques de la coffinite. En effet, les données thermodynamiques sélectionnées dans la TDB [Grenthe 92] et [Guillaumont 03] reposent uniquement sur l'hypothèse que la coffinite et l'uraninite sont en équilibre à Grants Mineral Belt et que la coffinite serait plus stable que l'uraninite pour une concentration de silice dissoute de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur intermédiaire des concentrations mesurées sur le site).

L'absence de donnée thermodynamique établie par mesure directe sur un échantillon de coffinite pur, justifie de tenter de synthétiser la coffinite au travers des protocoles de synthèse répertoriés, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2 : Essais de synthèse de la coffinite

I - Essais de synthèse de coffinite par voie hydrothermale	63
I.1 - Protocole 1 : Méthode de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59]	63
I.1.1 - Préparation de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]	63
I.1.2 - Réduction de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]	64
I.1.3 - Préparation du solide final	65
I.1.4 - Bilan des essais suivant le protocole Fuchs et Hoekstra	66
I.2 - Protocole 2 : Procédé sol-gel	68
I.2.1 - Procédure expérimentale	68
I.2.2 - Résultats des essais par le procédé sol-gel	71
I.3 - Protocole 3 : Lixiviation d'UO ₂ (Amme 2002)	77
I.3.1 - Procédure expérimentale	77
I.3.2 - Résultats des essais par lixiviation d'UO ₂	78
I.4 - Protocole 4 : Voie électrochimique	79
I.4.1 - Cellule de réduction	80
I.4.2 - Cellule de précipitation	80
I.4.3 - Résultats Voie électrochimique	81
II - Essais de synthèse de coffinite à haute température, haute pression	82
II.1 - Protocole expérimental	83
II.1.1 - Produits chimiques	83
II.1.2 - Mode opératoire	83
II.1.2.1 - Phase de précipitation	84
II.1.2.2 - Phase de purification	85
II.1.3 - Les tampons d'oxydo-réduction	85
II.1.3.1 - Considérations pratiques	87
II.1.3.2 - Méthode de préparation	88
II.2 - Résultat Voie haute pression - haute température	88
III - Discussion et conclusion sur les essais de synthèse	91

Liste des figures

Figure 1 : Proportion U(IV) /U(VI) dans la solution de chlorure d'uranium par mesure KPA	64
Figure 2 : Boite à gants anoxique utilisée pour la préparation des synthèses	65
Figure 3 : Etuve anoxique sous argon utilisée pour le traitement thermique des enceintes de digestion	66
Figure 4 : Diffractogramme de poudre de l'essai F1	67
Figure 5 : Film photographiques d'analyse par DRX ; en haut : essai F2 réalisé à 200°C, au milieu : essai F3 réalisé à 250°C, en bas : diffractogramme de référence d'UO ₂ .	67
Figure 6 : Principe de l'élaboration d'un gel binaire.	70
Figure 7 : Observation MEB des échantillons SG1 à gauche et SG2 à droite	71
Figure 8 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG1	71
Figure 9 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG2	72
Figure 10 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG3	73
Figure 11 : Observation MEB de l'échantillon SG3	74
Figure 12 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG4	75
Figure 13 : Analyse MEB de l'échantillon SG4.	76
Figure 14 : Diffractogramme de poudre de l'essai L1	78
Figure 15 : Diffractogramme de poudre de l'essai L2	79
Figure 16 : Dispositif expérimental de la réduction électrochimique de l'uranium VI et de son ajout dans une solution silicique équimolaire [Mennecart 04]	81
Figure 17 : Diffractogramme de poudre de l'essai mené par voie électrochimique.	82
Figure 18 : Schéma du protocole de synthèse des gels U ₃ O ₈ -SiO ₂	84
Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un tampon d'oxydo-réduction isolé du milieu réactionnel et schéma d'une capsule	87
Figure 20 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP1 (absence de tampon redox)	90
Figure 21 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP4 (tampon Ni-NiO)	90
Figure 22 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP5 (tampon Fe-FeO)	91
Figure 23 : Diagramme de prédominance de l'uranium en fonction du pH et l'activité en silice dissoute dans les conditions de Fuchs et al. (0,1 mol.L ⁻¹ d'U ⁴⁺ ; 0,5 mol.L ⁻¹ de HCO ₃ ⁻ ; 0,7 mol.L ⁻¹ de Na ⁺)	92

Liste des tableaux

Tableau 1 : Conditions utilisées conformément au protocole établi par Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59]	66
Tableau 2 : Conditions utilisées pour le procédé sol-gel	70
Tableau 3 : Analyses EDS représentatives de l'échantillon SG1	72
Tableau 4 : Analyses EDS représentatives de l'échantillon SG2	73
Tableau 5 : Analyse EDS de la zone amorphe de l'échantillon SG3	74
Tableau 6 : Analyse EDS des filaments de l'échantillon SG3	75
Tableau 7 : Analyse EDS des grains grossiers de l'échantillon SG4	76
Tableau 8 : Analyse EDS des filaments au de l'échantillon SG4	76
Tableau 9 : Conditions expérimentales lors des lixiviations d'UO ₂	77
Tableau 10 : Conditions expérimentales, voie électrochimique	81
Tableau 11 : Conditions expérimentales des essais à plus haute pression	88
Tableau 12 : Analyse EDS de l'échantillon HP5 (tampon Fe-FeO).	91

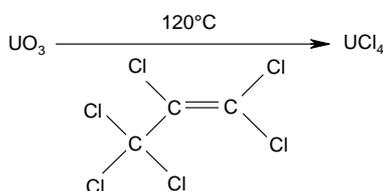
Différents protocoles ont été explorés en vue de synthétiser la coffinite, parfois en se basant sur les modes opératoires de la littérature [Fuchs 59, Amme 02, Zimmer 81]. Deux modes de synthèse ont été utilisés :

- synthèse par voie hydrothermale ($25^{\circ}\text{C} < T < 250^{\circ}\text{C}$) ;
- synthèse par voie sèche : haute température, haute pression ($350^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$ et $1500 \text{ bars} < P < 15000 \text{ bars}$)

I - Essais de synthèse de coffinite par voie hydrothermale

I.1 - Protocole 1 : Méthode de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59]

Nous avons suivi le protocole de Fuchs et Hoekstra explicité en détail au premier chapitre, paragraphe IV.3.4.1. Ce protocole consiste à chauffer un mélange de tétrachlorure d'uranium(IV) UCl_4 (solide vert foncé), de métasilicate de sodium Na_2SiO_3 et de hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 , en solution à $\text{pH} = 8$. Le tétrachlorure d'uranium n'étant pas disponible commercialement car très instable à l'air, il nous a tout d'abord été fourni par le laboratoire DSM-DRECAM-SCM (CEA Saclay). Il a été synthétisé suivant la réaction :



Le transfert du solide d'une boîte à gants anoxique à une autre s'est effectué par l'intermédiaire d'un pilulier rempli d'argon.

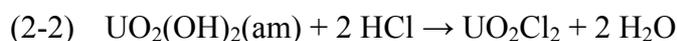
Par la suite, lorsque le solide UCl_4 n'était plus disponible, nous avons synthétisé $\text{UCl}_4(\text{aq})$ à partir du nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suivant le protocole de Pishva [Pishva 91].

I.1.1 - Préparation de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]

Une quantité de 5 g d' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, masse molaire = $502,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, impuretés : $\text{Cl} \leq 30 \text{ mg/kg}$, $\text{SO}_4 \leq 100 \text{ mg/kg}$, $\text{Fe} \leq 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a été dissoute dans 100 mL d'eau déionisée MilliQ[®] ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, Millipore), aboutissant à $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 60 mL de solution NaOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont alors ajoutés à la solution initiale et un précipité jaune apparaît. La réaction susceptible de se réaliser est :



Le précipité est filtré au travers de filtres 0,45 μm (Millipore, nylon) avec une pompe à vide puis lavé à l'eau MilliQ[®]. Le gel est ensuite traité thermiquement à 400°C pendant trois heures jusqu'à élimination des vapeurs nitreuses. Le produit obtenu est alors dissous dans 10 mL d'acide chlorhydrique 0,3 mol.L⁻¹ afin de former UO₂Cl₂ :



Un test colorimétrique est finalement réalisé afin de s'assurer de l'absence des nitrates. Les concentrations en solutions sont : [UO₂²⁺]_{tot} = 0,1 mol.L⁻¹, [HCl] = 0,3 mol.L⁻¹.

I.1.2 - Réduction de la solution de chlorure d'uranium(VI) [Pishva 91]

La solution de chlorure d'uranium(VI) est réduite par barbotage de gaz dihydrogène pendant trois jours en présence d'un catalyseur au platine. Cette réduction se traduit par un changement de couleur : la solution passe alors du jaune au vert foncé. La proportion U(IV) /U(VI) en solution est obtenue par mesure KPA (Kinetic Phosphorescence Analysis) (Figure 1).

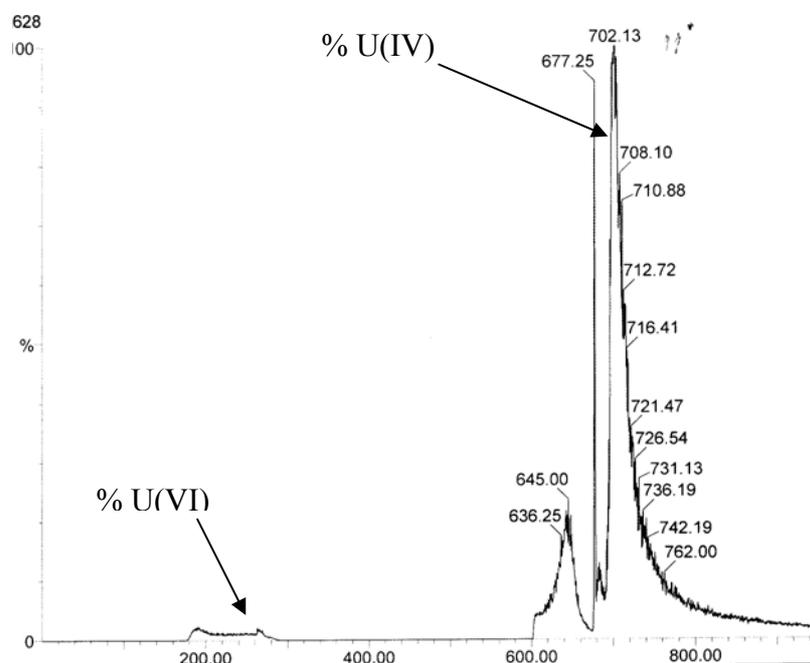


Figure 1 : Proportion U(IV) /U(VI) dans la solution de chlorure d'uranium par mesure KPA

Par comparaison de l'intensité des pics attribués à l'uranium aux degrés d'oxydation quatre et six, l'analyse indique que **la solution est composée à plus de 99 % d'U(IV)**.

I.1.3 - Préparation du solide final

Afin d'éviter toute oxydation de l'uranium(IV) en uranium(VI), la suite de la synthèse est réalisée en boîte à gants inerte (BAG, voir Figure 2). La mise en place de cette boîte à gants a nécessité de nombreux développements (mise en place de filtres THE, de sondes anoxiques, et classement du laboratoire en zone surveillée).



Figure 2 : Boîte à gants anoxique utilisée pour la préparation des synthèses

Du silicate de sodium Na_2SiO_3 (Sigma Aldrich, masse moléculaire : $122,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, composition : 44-47 % de SiO_2) est ajouté à la solution de chlorure d'uranium(IV) pour avoir une quantité équimolaire de silicium et d'uranium.

Une solution NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été préparée en dégazant au préalable l'eau milliQ[®] durant 24 heures avec de l'argon 6.0 ($\text{pO}_2 < 0,5 \text{ ppm}$). La solution de soude est ensuite ajoutée goutte à goutte au mélange initial jusqu'à la formation d'un gel vert. La solution est tamponnée à $\text{pH} = 8,3$ à l'aide de hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (MerckEurolab, masse moléculaire : $84,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureté $\geq 99,5\%$).

Le mélange est versé dans une enceinte de digestion, constituée d'un récipient en téflon, lui-même inséré dans un réacteur en acier inoxydable. Le réacteur est fermé en boîte à gants puis transféré dans une étuve anoxique remplie sous azote après des vides successifs (Figure 3). Le réacteur est traité thermiquement entre 1 jour et plusieurs semaines, à des températures comprises entre 200 et 250°C.



Figure 3 : Etuve anoxique sous argon utilisée pour le traitement thermique des enceintes de digestion

Plusieurs essais de synthèse sont réalisés à partir du solide UCl_4 ainsi que de la solution d' UCl_4 dissous fraîchement préparée. Les conditions des essais représentatifs sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Conditions utilisées conformément au protocole établi par Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59]

Essai	UCl_4 mol.L^{-1}	Na_2SiO_3 mol.L^{-1}	NaHCO_3 mol.L^{-1}	$\text{H}_2\text{O(l)}$ mL	T°C	pH avant chauffage	pH après chauffage	Durée de chauffage
F1	0,1	0,1	0,5	10	250	8,3	8,3	1 jour
F2	0,1	0,1	0,5	10	200	8,4	8,1	2 jours
F3	0,1	0,1	0,5	10	250	8,3	8,1	30 jours

Remarque : nous avons utilisé le tampon NaHCO_3 car d'après Fuchs et Hoekstra, seuls les essais menés avec ce tampon ont permis l'obtention de la coffinite exempte d' UO_2 .

I.1.4 - Bilan des essais suivant le protocole Fuchs et Hoekstra

Le premier essai (F1) réalisé a conduit à la formation d'un carbonate d'uranyle $\text{Na}_4(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{CO}_3)_3$ comme l'illustre le diffractogramme de poudre de la Figure 4 (réalisé par diffractomètre Siemens D500 utilisant la raie K_α du cobalt $\lambda_{\text{Co}} = 1.7809 \text{ \AA}$). La formation de ce carbonate d'uranium(VI) atteste de l'insuffisance des conditions anoxiques et la concentration en dioxygène de la BAG durant la préparation (18 ppm) pourrait donc être suffisante pour oxyder U(IV) en U(VI).

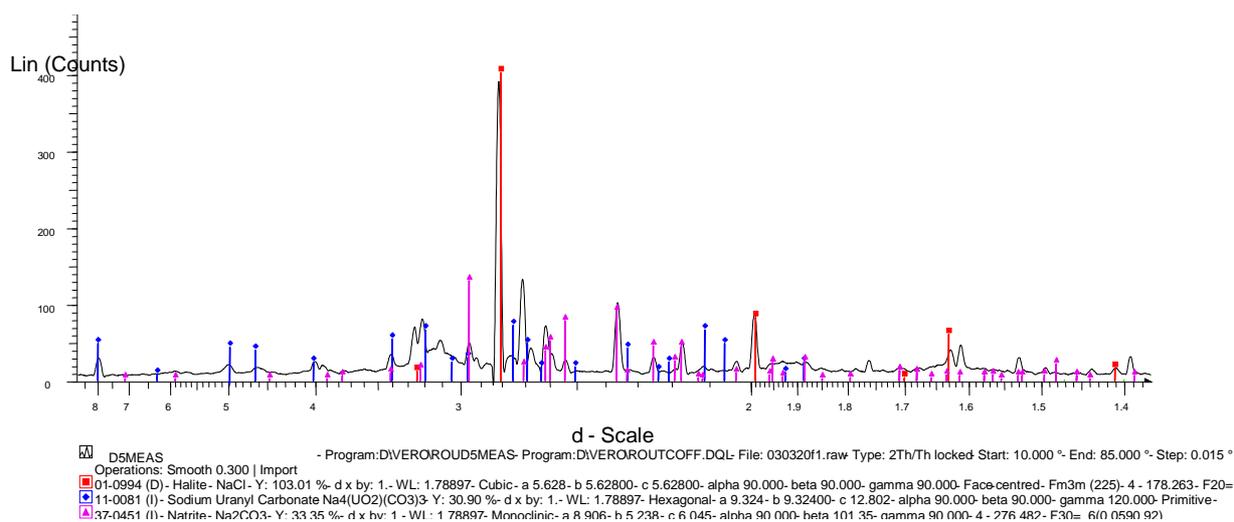


Figure 4 : Diffractogramme de poudre de l'essai F1

Afin de s'affranchir de ce doute, les essais suivants (F2 et F3) ont été menés dans une autre boîte à gants avec une concentration en dioxygène minimale ($[O_2] < 0,1$ ppm).

Les analyses DRX des produits synthétisés ont été réalisées par un diffractomètre GUINIER utilisant la raie K_{α} ($\lambda_{Cu} = 1,5406$ Å). Les diffractogrammes sont obtenus sur des films photographiques et comparés à un film d'un standard UO_2 (Figure 5). La comparaison des films est directe (le temps d'exposition des divers clichés est identique). Il est alors apparu que les essais F2 (200°C – 2 jours) et F3 (250°C – 30 jours) ont conduit à la **formation d' UO_2** . L'augmentation de la durée et de la température du traitement thermique conduit à la formation d' UO_2 mieux cristallisé (raies du diffractogramme F3 plus intenses et mieux définies).

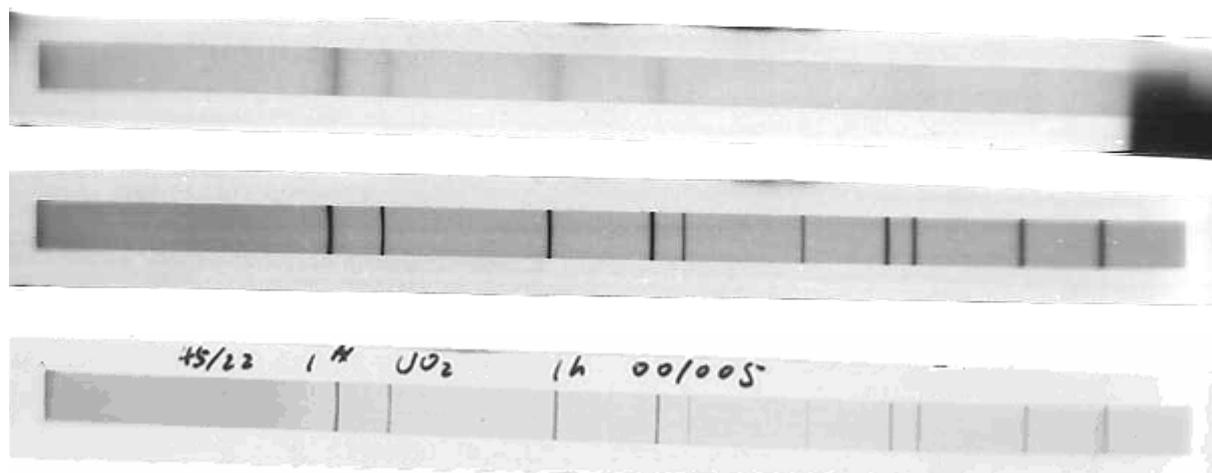


Figure 5 : Film photographiques d'analyse par DRX ; en haut : essai F2 réalisé à 200°C, au milieu : essai F3 réalisé à 250°C, en bas : diffractogramme de référence d' UO_2 .

Aucune phase silicatée n'est détectée par diffraction des rayons X et la fraction SiO₂ doit se retrouver sous forme de silice amorphe non détectable en DRX. Bien que le contrôle redox semble maintenant maîtrisé (absence de phase uranyle), aucune trace de coffinite n'a été détectée par DRX.

Le gel vert décrit dans le procédé Fuchs et Hoekstra (obtenu dans la deuxième étape du protocole de synthèse, voir chapitre 1 : IV-3.4.1) pourrait donc être le matériau précurseur à la formation de coffinite. Les prochaines tentatives suivant le procédé sol-gel ont pour but de mieux contrôler la formation de ce gel (homogénéisation des constituants) pour favoriser l'association silicium-uranium lors de la phase de traitement thermique.

I.2 - Protocole 2 : Procédé sol-gel

I.2.1 - Procédure expérimentale

Le procédé sol-gel consiste à obtenir à basse température (chimie douce) un matériau ou une poudre de faible degré de cristallinité, et qui aboutit à la formation d'un verre ou d'une céramique par traitement thermique ultérieur [Brinker 90]. La base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension dans un liquide de particules de tailles inférieures à 0,1 μm , ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de former progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde avec une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation du précurseur. On obtient alors des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : « un quasi solide » qui peut être rigide (tel le gel de silice) ou élastique (comme la gélatine). Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau final.

Les produits chimiques qui sont à la base du procédé sol-gel peuvent être classés en trois familles principales, et le sol définit l'ensemble de ces trois composés précurseur, solvant et catalyseur, tels que définis ci-dessous :

- le précurseur : sa nature influe sur la synthèse des gels. Dans la série des esters $M(\text{OR})_4$, plus le radical organique R est long, plus difficile est la réaction d'hydrolyse ;
- le solvant : il intervient pendant l'hydrolyse et le séchage du produit ;

- le « catalyseur » : il permet de réaliser les réactions en milieu acide ou basique. La réaction d'hydrolyse peut être favorisée en milieu acide. En milieu basique, la polycondensation est plus rapide et la gélification plus courte.

Dans notre étude, le sol a été réalisé avec les produits suivants :

- précurseur : tétraméthoxysilane (TMOS : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, Sigma Aldrich, masse moléculaire : $155,22 \text{ g.mol}^{-1}$, pureté $\geq 99\%$, densité : $1,023 \text{ g/mL}$ à 25°C), et tétrachlorure d'uranium (UCl_4) fourni par le laboratoire DSM-DRECAM-SCM du CEA Saclay ;
- solvant : mélange eau-méthanol (CH_3OH , Sigma Aldrich, masse moléculaire : $32,04 \text{ g.mol}^{-1}$, pureté $\geq 99\%$, densité : $0,791 \text{ g/mL}$ à 25°C), et acide HCl Ultrapur $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- « catalyseur » basique : ammoniacque (NH_4OH , Merck, masse moléculaire : $35,05 \text{ g.mol}^{-1}$, densité $0,9 \text{ g.mL}^{-1}$).

Le tétraméthoxysilane (TMOS) subit alors une hydrolyse au contact du solvant (mélange eau-méthanol) suivant la réaction :



Puis cette solution est ajoutée à celle d' U^{4+} en milieu HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La polymérisation de la silice est effectuée par ajout du « catalyseur » basique NH_4OH suivant la réaction :



Il se forme alors un réseau tridimensionnel de silice avec piégeage de l'uranium (IV) (gel vert, comme décrit dans le procédé de Fuchs et Hoekstra). Pour nos essais, nous avons réalisé un gel binaire en boîte à gants anoxiques. Le principe utilisé est résumé par la Figure 6.

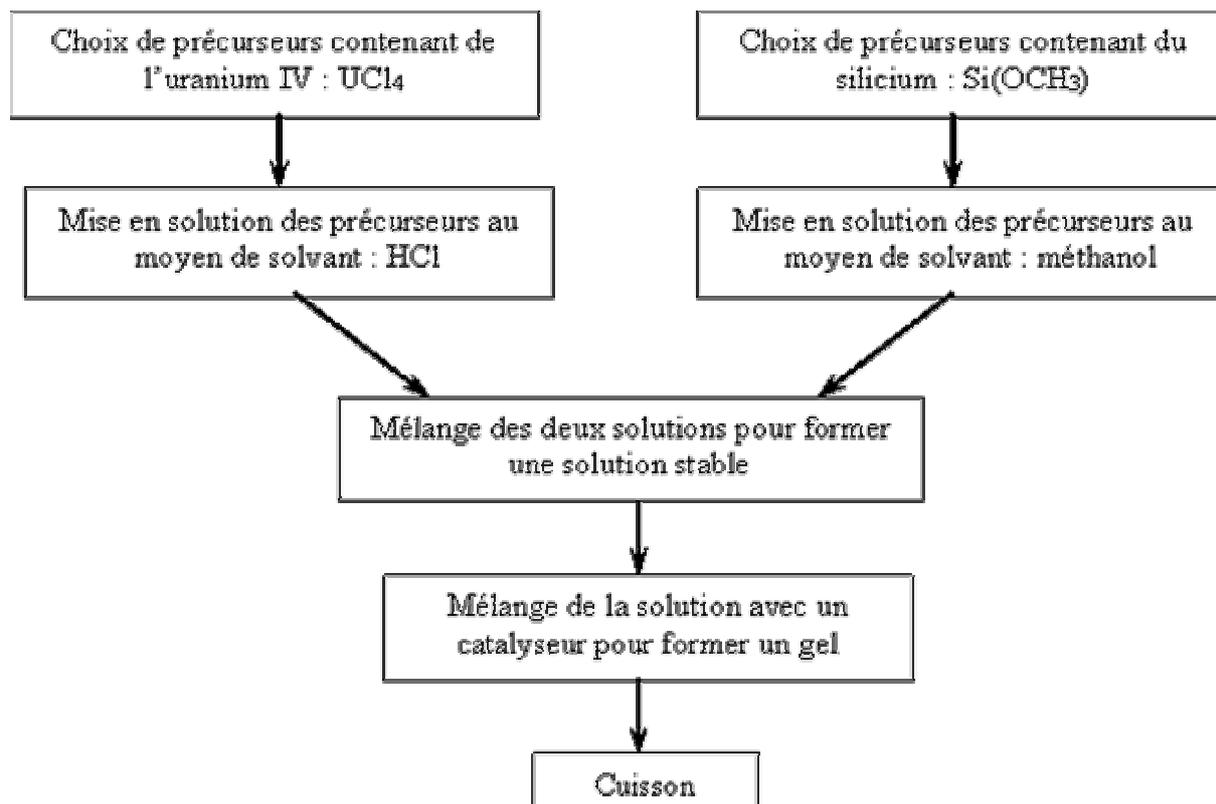


Figure 6 : Principe de l'élaboration d'un gel binaire.

Les différentes conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 2. Les produits obtenus ont été caractérisés par DRX ainsi que par microscopie électronique à balayage et EDS.

Tableau 2 : Conditions utilisées pour le procédé sol-gel

Essai	m(mg) UCl ₄	V (μL) Si(OCH ₃) ₄	V (μL) CH ₃ OH	V(μL) HCl 0,1 mol.L ⁻¹	V (mL) NH ₄ OH	m (mg) FeS ₂	T° (°C)	Durée (jours) chauf.
SG1	50,8	19	500	500	2,55	0	250	4
SG2	48,9	19	600	600	2,55	15	250	4
SG3	45,5	19	500	500	2,55	0	200	11
SG4	50,5	19	500	500	3,0	32	200	19

I.2.2 - Résultats des essais par le procédé sol-gel

Les essais ont conduit à la formation de deux types de produits suivant la température.

Les essais SG1 et SG2 menés à 250 °C pendant 4 jours ont été analysés au MEB et ne montrent pas de cristaux bien cristallisés (Figure 7). Les analyses EDS sont reportées dans les Tableau 3 et Tableau 4.

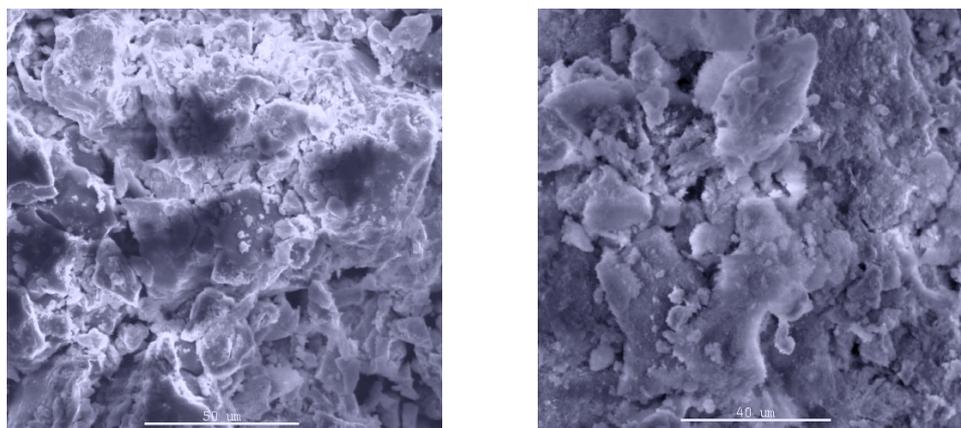


Figure 7 : Observation MEB des échantillons SG1 à gauche et SG2 à droite

Les analyses DRX montrent que les essais SG1 et SG2 ont conduit à la **formation d'UO₂ et de NH₄Cl** d'après les diffractogrammes Figure 8 et Figure 9. Les raies correspondant à l'aluminium sont dues à la présence d'un porte échantillon en aluminium.

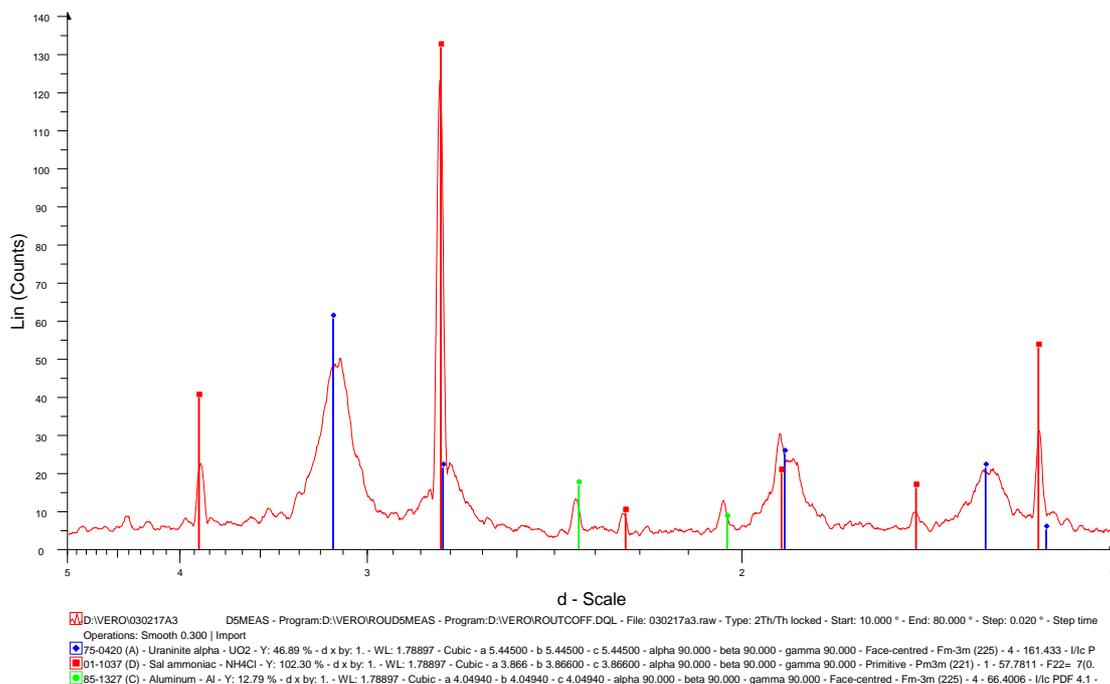


Figure 8 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG1

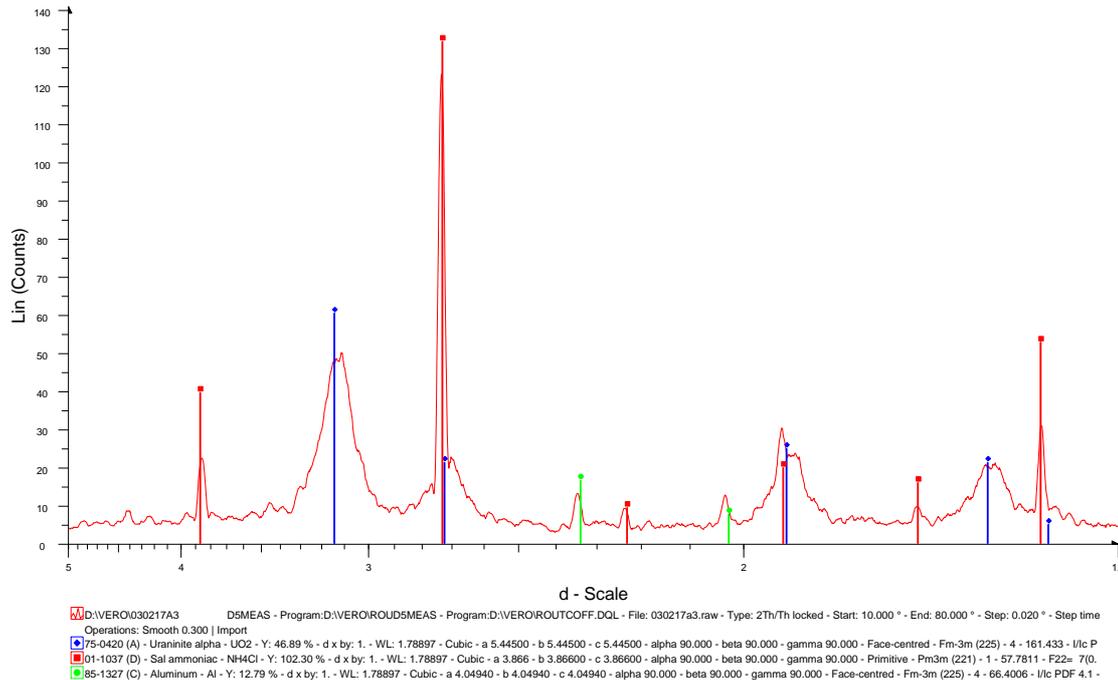


Figure 9 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG2

L'analyse par EDS des deux échantillons SG1 et SG2 (Tableau 3 et Tableau 4) montre que l'uranium et le silicium sont en quantité équivalente ce qui est conforme au mélange équimolaire U/Si lors de la préparation du gel. **Aucune phase silicatée n'a été identifiée par DRX.** Le silicium doit se trouver sous forme de silice amorphe

Tableau 3 : Analyses EDS représentatives de l'échantillon SG1

Elément	% atomique	% massique
O-K	24,63	7,39 ± 1,51
Cl-K	55,52	36,90 ± 0,99
Si-K	8,34	4,39 ± 0,39
U-K	11,50	51,32 ± 3,70
Elément	% atomique	% massique
O-K	31,97	6,26 ± 3,64
Cl-K	13,22	5,74 ± 1,01
Si-K	26,21	9,01 ± 1,32
U-K	26,73	77,92 ± 1,01

Tableau 4 : Analyses EDS représentatives de l'échantillon SG2

Elément	% atomique	% massique
O-K	42,68	12,15 ± 1,35
Cl-K	27,84	17,56 ± 0,64
Si-K	14,60	14,60 ± 0,37
U-K	14,88	14,88 ± 1,88
Elément	% atomique	% massique
O-K	52,26	12,23 ± 0,69
Cl-K	5,78	3,00 ± 0,15
Si-K	19,96	8,20 ± 0,24
U-K	21,99	76,57 ± 1,85
Elément	% atomique	% massique
O-K	53,96	13,72 ± 0,78
Cl-K	5,12	2,89 ± 0,16
Si-K	21,40	9,56 ± 0,27
U-K	19,52	73,84 ± 1,31

L'essai SG3 mené à plus basse température (200°C) avec une durée de traitement thermique de 11 jours conduit à la formation d'un mélange de deux phases uranifères : **l'uraninite UO_2** et **la weeksite $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3$** (Figure 10) et d'un autre minéral identifié comme un **silicate d'uranium VI**. La présence de weeksite est discutée plus bas.

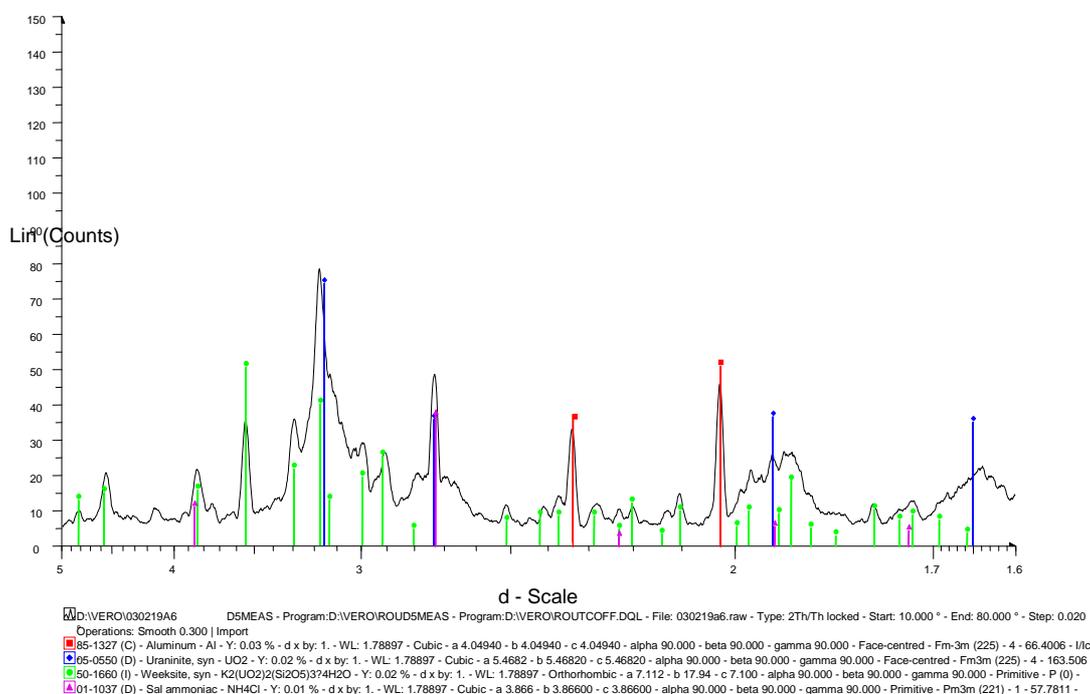


Figure 10 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG3

L'observation au microscope électronique à balayage de l'échantillon met en évidence la présence de deux phases : une présentant une morphologie de matériaux amorphe et l'autre sous forme de filaments (Figure 11).

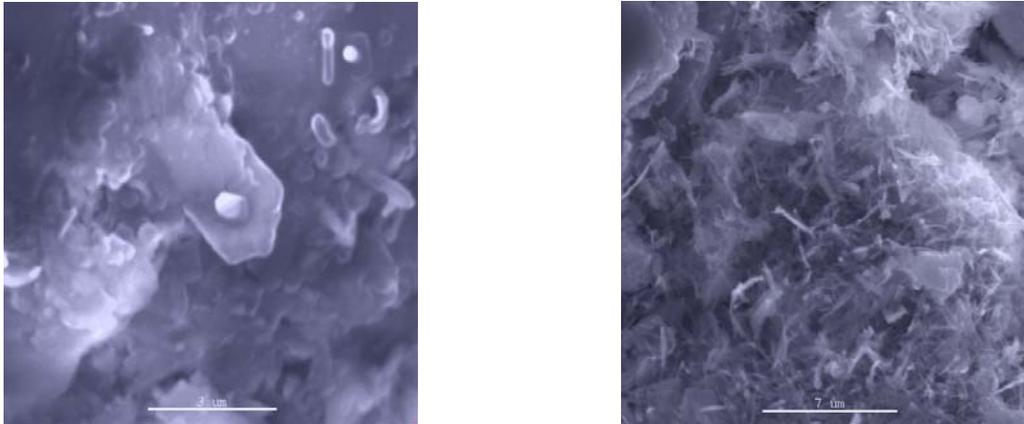


Figure 11 : Observation MEB de l'échantillon SG3

L'analyse de la zone amorphe par EDS (Tableau 5) montre une quantité voisine d'uranium et de silicium. Il s'agit probablement d'un mélange d' UO_2 et de silice amorphe comme dans les deux essais précédents. Comme signalé auparavant, la présence de l'élément potassium n'est pas détectée ici.

Tableau 5 : Analyse EDS de la zone amorphe de l'échantillon SG3

Elément	% atomique	% massique
O-K	9,75	15,06 ± 1,46
Cl-K	9,75	6,07 ± 0,48
Si-K	19,62	9,69 ± 0,39
U-K	16,40	68,60 ± 2,77
Elément	% atomique	% massique
O-K	40,92	11,73 ± 2,12
Cl-K	26,58	16,88 ± 1,23
Si-K	16,27	8,19 ± 0,44
U-K	14,59	62,19 ± 5,9

Le rapport U/Si de la zone cristallisée, mesuré par analyse EDS (Tableau 6) est de 0,4. Il s'agit probablement de la weeksite $(\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3)$, identifiée par DRX) dont le rapport atomique U/Si théorique est de 0,33. La présence de weeksite ne s'explique pas ici. En effet, le potassium n'a pas été introduit lors des essais des synthèses, ni par pollution car il n'a pas

été détecté par analyse EDS. Or le potassium est facilement détectable par cette technique. L'explication alors proposée pour justifier la présence des raies de diffraction de la weeksite, serait que l'ion K^+ serait substitué par NH_4^+ , les deux espèces ioniques ayant des rayons ioniques voisins : 1,33 Å pour K^+ et 1,45 Å pour NH_4^+ . Il se formerait alors le solide $(NH_4)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3$. La non détection de N par EDS est liée à la contamination atmosphérique et s'explique également par le fait que cette technique est peu adaptée pour les éléments légers.

Tableau 6 : Analyse EDS des filaments de l'échantillon SG3

Elément	% atomique	% massique
O-K	48,38	17,38 ± 1,23
Cl-K	25,93	22,01 ± 0,63
Si-K	20,21	13,59 ± 0,41
U-K	8,21	46,81 ± 2,57

Les essais se sont poursuivis à 200°C avec une durée de traitement thermique allongé à 19 jours (essai SG4) et trois phases uranifères se forment d'après le diffractogramme de rayons X (Figure 12) : l'uraninite UO_2 , la weeksite $K_2(U^{VI}O_2)_2(Si_2O_5)_3$ et l'uranosilite $U^{VI}O_2Si_7O_{15}$.

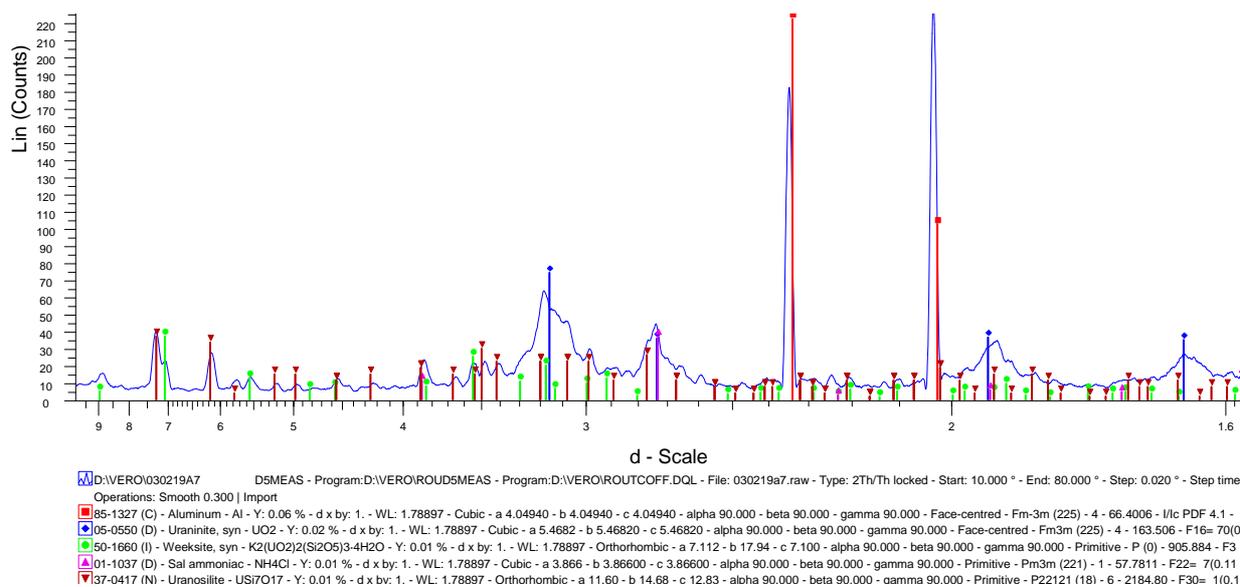


Figure 12 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon SG4

Comme pour l'essai précédent, on peut envisager la présence d'un minéral de formule $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ qui aurait les mêmes raies de diffraction que la K-weeksite. L'échantillon comporte des grains grossiers et de cristaux aciculaires d'après l'observation au microscope électronique à balayage (Figure 13).

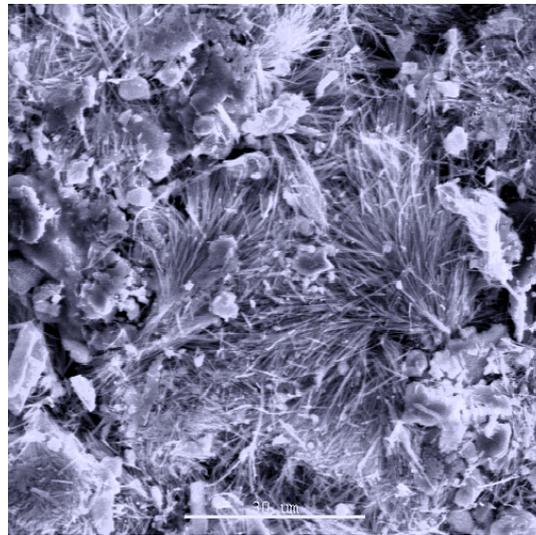


Figure 13 : Analyse MEB de l'échantillon SG4.

Comme l'échantillon précédent SG3, les grains grossiers seraient composés d'un mélange UO_2 et SiO_2 amorphe (rapport atomique $\text{U}/\text{Si}_{\text{mesuré}} = 1,1$ -Tableau 7- proche de 1 : rapport atomique U/Si attendu pour un mélange équimolaire d' UO_2 et SiO_2), tandis que les cristaux aciculaires correspondraient à la weeksite (rapport atomique $\text{U}/\text{Si}_{\text{mesuré}} = 0,35$ -Tableau 8- proche de 0,33 : rapport atomique $\text{U}/\text{Si}_{\text{weeksite}}$). La zone uranosilite n'a pas été détectée par le MEB.

Tableau 7 : Analyse EDS des grains grossiers de l'échantillon SG4

Elément	% atomique	% massique
O-K	48,62	$10,74 \pm 1,00$
Cl-K	4,66	$8,18 \pm 0,39$
Si-K	21,08	$8,18 \pm 0,41$
U-K	23,69	$77,88 \pm 1,75$

Tableau 8 : Analyse EDS des filaments au de l'échantillon SG4

Elément	% atomique	% massique
O-K	28,08	$16,68 \pm 1,33$
Cl-K	13,34	$10,53 \pm 0,36$
Si-K	28,08	$17,56 \pm 0,46$
U-K	10,17	$53,89 \pm 2,99$

La méthode de synthèse sol-gel n'a donc pas conduit à la formation de coffinite. Les essais conduits à 250°C durant 4 jours ont conduit à la formation d'UO₂ et de silice amorphe (supposée, car non détectée en DRX). L'oxydation d'UO₂ en différents silicates d'uranium VI de type weeksite et uranosilite est également observée pour les essais réalisés à température inférieure (200°C) et des durées de traitement thermique allongées (11-19 jours). Lorsque les conditions redox étaient favorables, aucun réseau U(IV)-Si n'a été détecté par DRX.

I.3 - Protocole 3 : Lixiviation d'UO₂ (Amme 2002)

I.3.1 - Procédure expérimentale

Une voie de synthèse de la coffinite par lixiviation d'UO₂ en présence de silice dissoute a été décrite par Amme [Amme 02]. Il a été identifié par Raman, la formation de coffinite comme phase d'altération d'UO₂. Nous avons repris les conditions utilisées par Amme en utilisant UO₂ sous forme de pastille et/ou sous forme de poudre. Les conditions expérimentales de deux essais caractéristiques sont inscrites dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Conditions expérimentales lors des lixiviations d'UO₂

Conditions	Essai L1	Essai L2
Masse de poudre UO ₂ (mg)	15	113
Masse pastille UO ₂ (g)	1,68	0
Masse NaHCO ₃ (g)	1,8	0,75
Masse Na ₂ SiO ₃ (mg)	60	49
Masse de FeS ₂ (mg)	50	145,5
Volume de la solution (mL)	30	20
pH	8,3	8,3
Eh (mV)	-95	-80,4
Température (°C)	200	200
Durée du traitement thermique (jours)	30	30

Toute la préparation s'est effectuée en boîte à gants anoxique en présence de dihydrogène (N₂(g)/H₂(g) 10%). Les pastilles et la poudre d'UO₂ ont été préalablement lavées à l'acide chlorhydrique 10⁻⁴ mol.L⁻¹ préalablement dégazé, afin d'éliminer la couche oxydée de

surface. UO_2 est introduit dans une eau dégazée (24 heures sous azote 6.0) contenant du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 . La solution est tamponnée à $\text{pH} = 8$ par $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydrogencarbonate de sodium. Une faible quantité de pyrite est ajoutée afin de maintenir un potentiel réducteur. Ce tampon a été choisi pour sa bonne représentativité dans les gisements uranifères en milieu réducteur. La solution est introduite dans une bombe Parr, elle-même introduite dans un réacteur en acier inoxydable. Le réacteur est ensuite introduit dans une étuve anoxique.

I.3.2 - Résultats des essais par lixiviation d' UO_2

En fin d'essai, les solutions sont filtrées afin d'isoler le solide. Les solides sont ensuite séchés sur un filtre dans la boîte à gants anoxique, puis préparés afin d'être analysés par DRX. Les diffractogrammes des deux essais L1 et L2 (voir Figure 14 et Figure 15) montrent uniquement **la présence d' UO_2** .

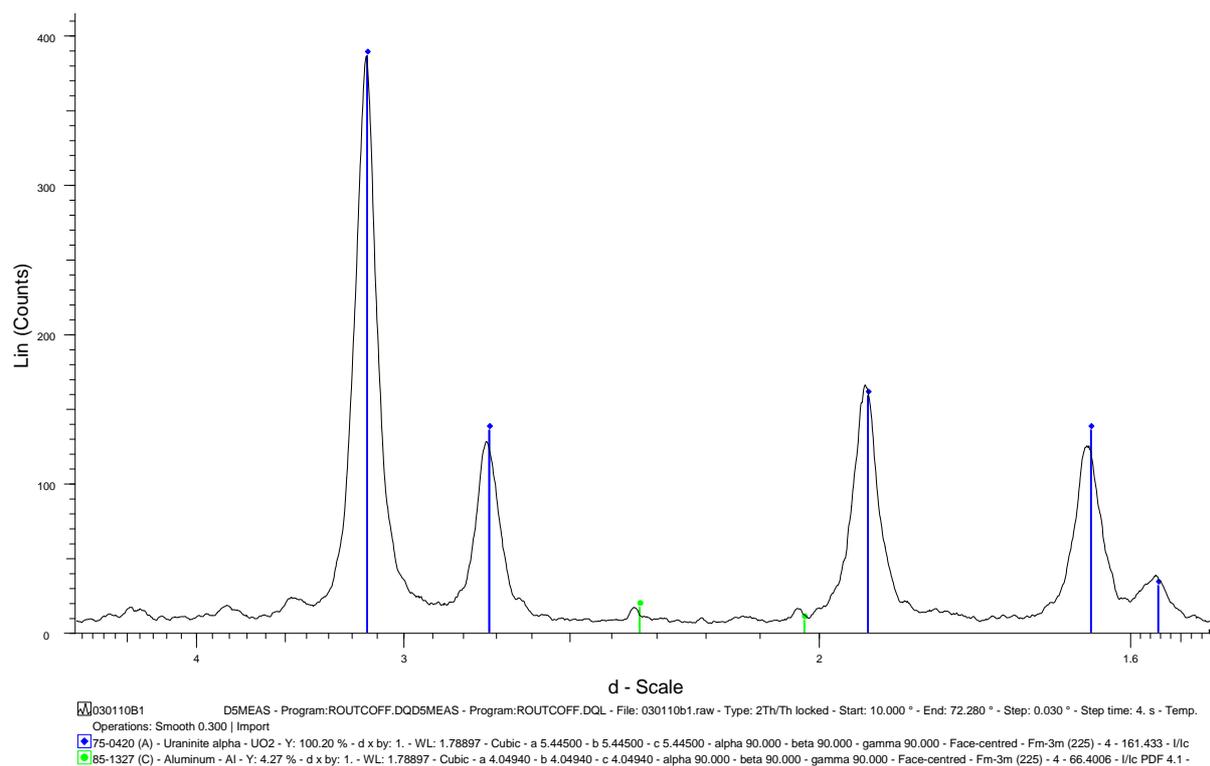


Figure 14 : Diffractogramme de poudre de l'essai L1

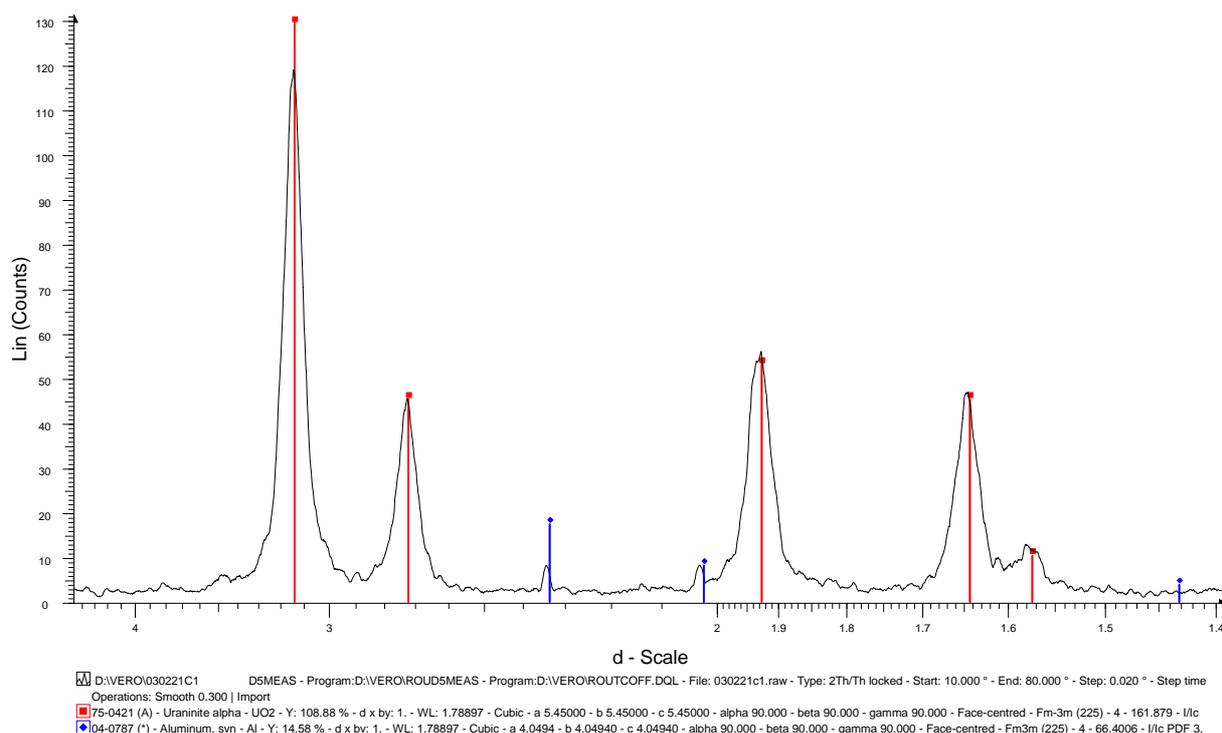


Figure 15 : Diffractogramme de poudre de l'essai L2

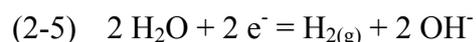
Les essais de synthèse de coffinite par lixiviation d'UO₂ n'ont donc pas abouti à la formation de nouvelle phase puisque seul UO₂ a été détecté dans les échantillons après synthèse. Cette technique n'a donc pas été poussée plus en avant dans cette étude. Une voie électrochimique a alors été testée.

I.4 - Protocole 4 : Voie électrochimique

Ce procédé reprend celui élaboré par Mennecart [Mennecart 04]. Mennecart a étudié la cinétique de dissolution de colloïdes UO_{2+x}, après les avoir précipités dans une cellule électrochimique. De la même manière, nous avons réduit par coulométrie à intensité imposée, une solution d'uranium(VI). Celle-ci a été ajoutée goutte à goutte dans une solution de silice où toutes traces de dioxygène avaient été préalablement réduites par le même procédé. Tout le dispositif est installé en boîte à gants en atmosphère inerte.

I.4.1 - Cellule de réduction

Une première cellule de « réduction » comporte : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire (toutes deux en platine) et l'électrode de référence, Ag/AgCl/KCl saturé. Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat. Un potentiel négatif est imposé pour réduire une solution d'uranium(VI) 2.10^{-3} mol.L⁻¹ (réalisée à partir de nitrate d'uranyle) en une solution de chlorure d'uranium(IV). Cette réduction s'accompagne de la décomposition de l'eau et de la réduction du dioxygène dissous suivant les demi-réactions :



Ces deux demi-réactions produisent des ions OH⁻ mais cela n'a pas d'incidence sur la réduction de l'uranium. En effet, le pH de la solution initiale est inférieur à 0 et à la fin de la réduction, le pH est compris entre 0 et 0,1.

I.4.2 - Cellule de précipitation

Une deuxième cellule dite de « précipitation » comporte : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence, l'électrode de pH, l'arrivée d'argon, une pointe de burette délivrant HCl ou NaOH, et une pointe de burette permettant l'ajout de la solution d'uranium réduit. Une solution de silice 2.10^{-3} mol.L⁻¹ préalablement dégazée y est introduite. Un courant de $-300\mu\text{A}$ est appliqué pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de dioxygène présent en solution. Cette réduction est accompagnée d'un dosage acidimétrique. Une électrode de verre reliée à un titrimètre Metrohm 719 permet de connaître le pH de la solution. Le titrimètre délivre au besoin des aliquotes d'acide HCl afin de maintenir le pH à 8.

La solution d'uranium est transférée lentement de la cellule de réduction à la cellule de précipitation contenant la solution de silice. Ce transfert s'effectue à l'aide du titrimètre Metrohm 718 qui permet de délivrer la solution d'uranium de manière constante et à débit contrôlé. L'ajout de la solution d'uranium entraîne une importante acidification de la solution de précipitation. La solution d'acide HCl délivrée par le titrimètre est alors remplacée par une solution de soude fraîchement préparée. La Figure 16 schématise le montage expérimental.

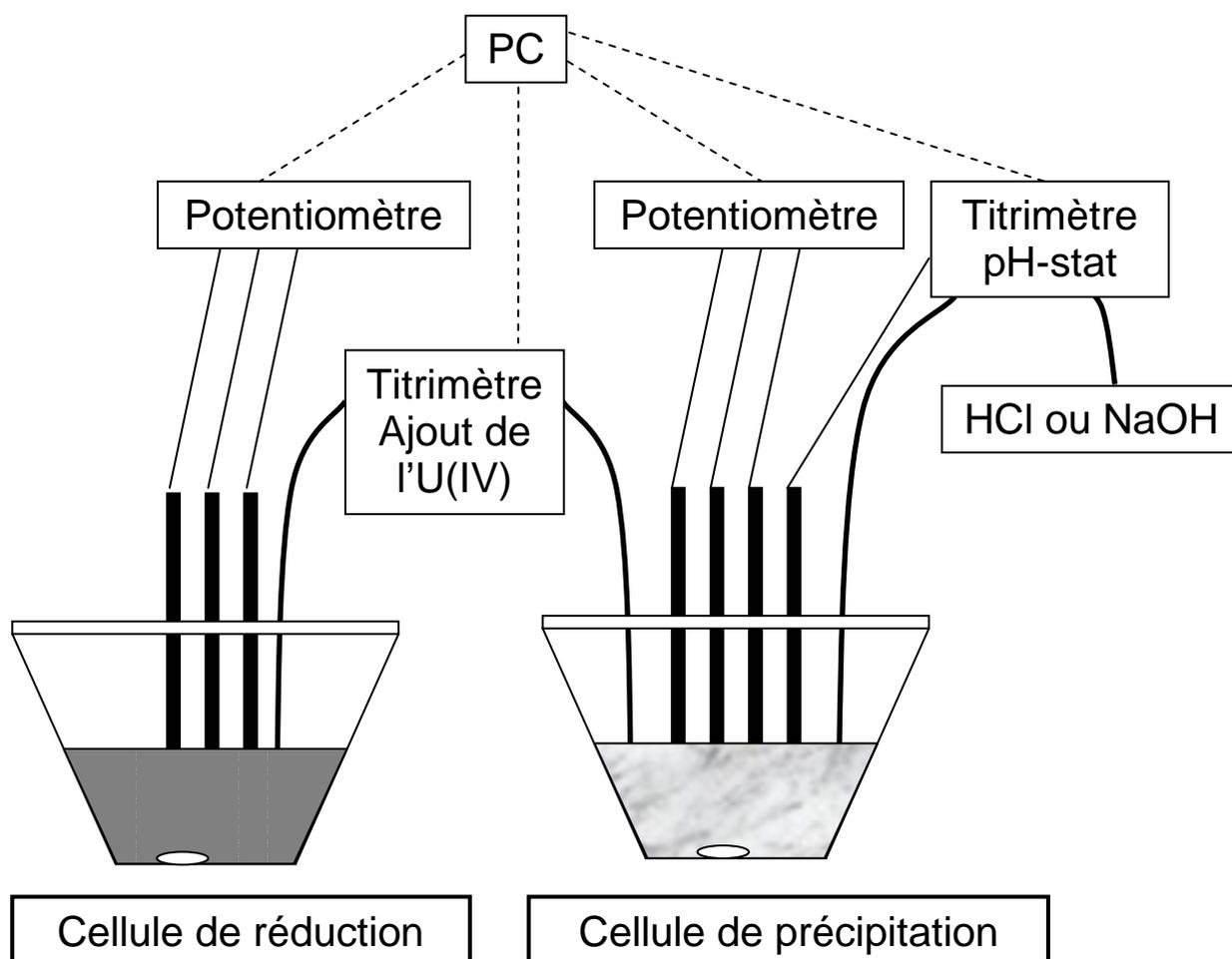


Figure 16 : Dispositif expérimental de la réduction électrochimique de l'uranium VI et de son ajout dans une solution silicique équimolaire [Mennecart 04]

I.4.3 - Résultats Voie électrochimique

Les conditions expérimentales dans la cellule de réduction et de précipitation sont récapitulées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions expérimentales, voie électrochimique

Cellule de réduction			Cellule de précipitation				
[U] mol.L ⁻¹	[NaCl] mol.L ⁻¹	courant (mA)	[Si] ^o mol.L ⁻¹	pH initial	courant (mA)	pH final	T (°C)
2.10 ⁻³	1	-2,2	2.10 ⁻³	4,65	- 0,9	8,4	25

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de quartz bien cristallisé. Par contre aucune phase uranifère bien cristallisée n'est détectée et l'élévation du bruit de fond entre 3 et 10 Å pourrait être l'indication de la présence de phase(s) uranifère(s) amorphe(s).

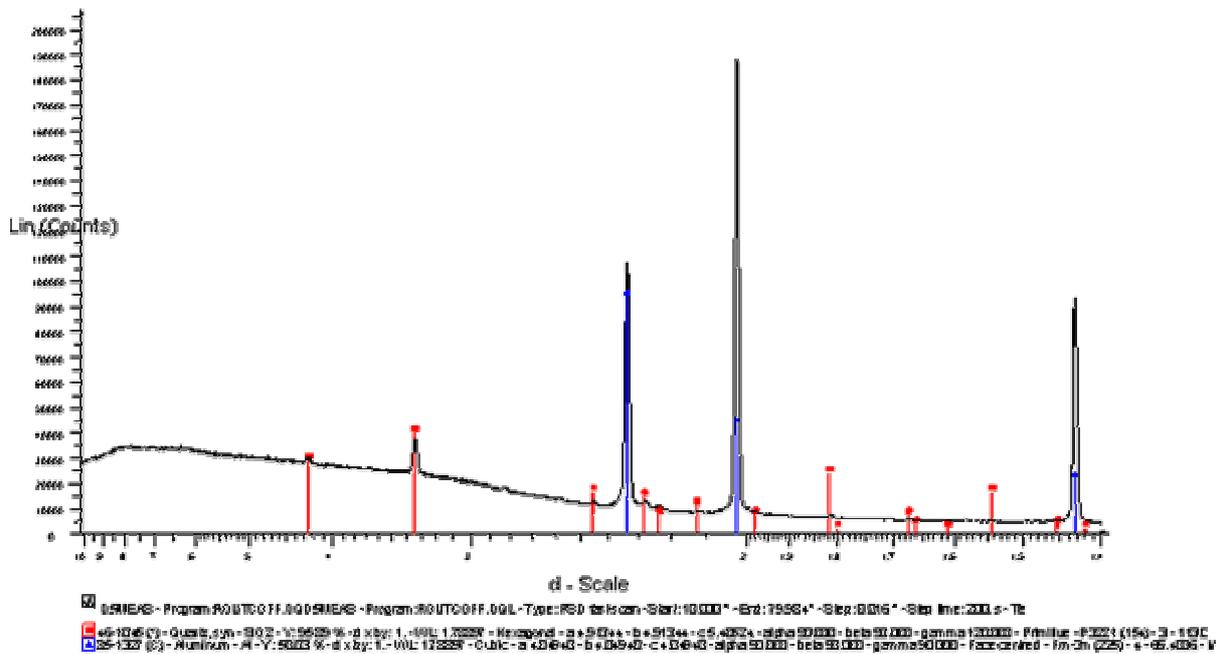


Figure 17 : Diffractogramme de poudre de l'essai mené par voie électrochimique.

Les synthèses par voies hydrothermales n'ayant pas abouti à la formation de coffinite, la synthèse par voie sèche a également été explorée.

II - Essais de synthèse de coffinite à haute température, haute pression

Zimmer [Zimmer 81] a étudié le système binaire $\text{UO}_2 - \text{SiO}_2$, par voie sèche, en vue de synthétiser la coffinite. Parmi ses essais, il apparaît que cette phase ait pu se former dans trois expériences pour les conditions de température et de pression suivantes : $385^\circ\text{C} < T < 395^\circ\text{C}$ et $P = 500$ bars. Cependant, la présence de coffinite n'a pas été établie de façon certaine. En effet, l'analyse des phases solides dans sa première expérience montre que des trois raies de diffraction les plus intenses d' USiO_4 , seule la première (correspondant au plan d'indice (101)) apparaît. Aucune analyse microsonde n'a été effectuée, et les produits de réaction ont été utilisés pour d'autres expériences.

Pour les second et troisième essais réalisés par Zimmer, l'analyse de diffraction des rayons des solides n'identifie pas la coffinite comme produit de réaction. La microanalyse par sonde électronique révèle une quantité équivalente d'atomes d'uranium et de silicium, qui peut donc tout aussi bien correspondre à la présence simultanée d' UO_2 et de SiO_2 .

Toutefois, malgré le fait que la caractérisation de la coffinite ne soit pas aussi évidente que dans l'étude de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59], nous avons suivi la méthode employée par Zimmer car elle a pour avantage de ne pas introduire d'impureté dans le système réactionnel. Ces essais ont été réalisés à l'Ecole Normale Supérieure (Paris) au Laboratoire de Géologie (sous la direction de Bruno Goffé).

II.1 - Protocole expérimental

Pour la synthèse, des gels binaires $U_3O_8 - SiO_2$ ont été utilisés. Il s'agit d'un mélange intime d'oxyde d'uranium et de silicium constitué de grains très fins et pseudo amorphes et donc très réactifs. Le protocole de synthèse est décrit ci-dessous.

II.1.1 - Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la fabrication des gels sont les suivants :

- Nitrate d'uranyle : $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), PM = 502,13 g
- Tétraéthoxysilane (TEOS) : $(C_2H_5O)_4Si$ (Merck), PM = 208,33 g
- Ammoniaque concentrée à 25% (Merck)
- Ethanol absolu C_2H_5OH (Merck)
- Acide nitrique

II.1.2 - Mode opératoire

Le procédé de synthèse (schématisé Figure 18) comporte deux étapes principales :

- précipitation du gel binaire $U_3O_8 - SiO_2$,
- purification du gel par traitement thermique.

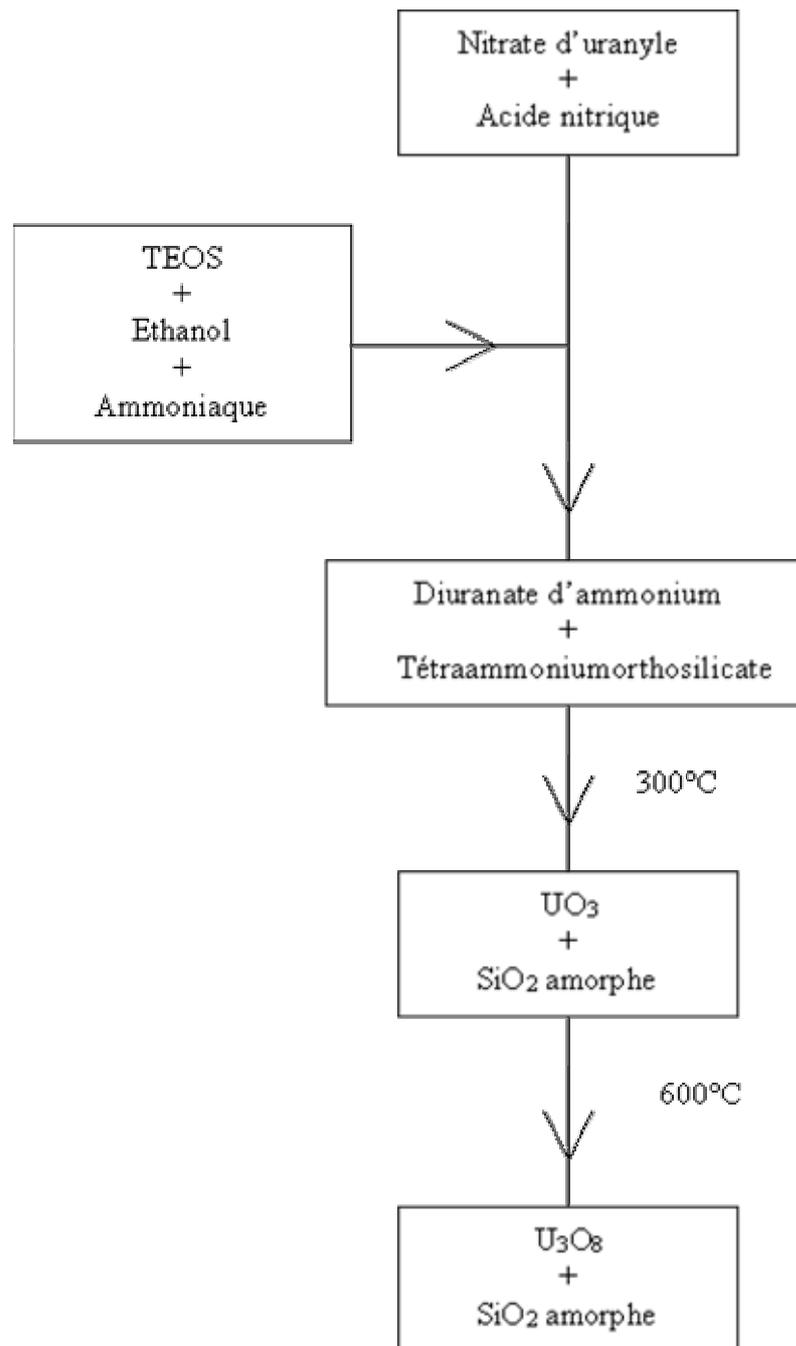


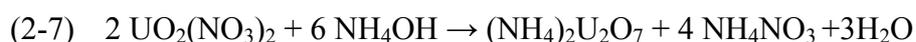
Figure 18 : Schéma du protocole de synthèse des gels $U_3O_8-SiO_2$

II.1.2.1 - Phase de précipitation

- Pesée des réactifs pour atteindre un rapport $U/Si = 1$ dans le gel ;
- Dissolution du nitrate d'uranyle dans de l'acide nitrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour la préparation d'environ 5g de gel $U_3O_8 - SiO_2$, 7,6 g de nitrate d'uranyle sont dissous dans 10 mL d'acide nitrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;

- Addition de 15 mL d'éthanol à 5 mL de TEOS (l'alcool permet de dissoudre le TEOS qui est insoluble dans l'eau).
- Mélange des deux solutions sous agitation magnétique,
- Ajout, goutte à goutte, de 25 mL d'ammoniaque concentré sous agitation magnétique intense.

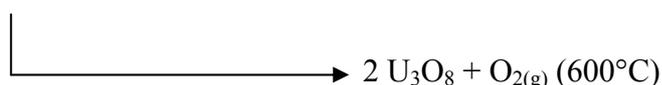
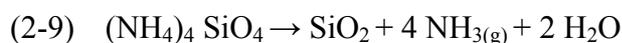
Il se forme alors un coprécipité gélatineux jaune de diuranate d'ammonium et de tétraammoniumorthosilicate, selon les réactions suivantes :



II.1.2.2 - Phase de purification

Le mélange est laissé 12 heures dans un bain thermostaté afin qu'il prenne en masse, puis a subi un traitement thermique à 900°C pendant une heure, afin d'assurer l'élimination de toute trace de solvant et de nitrate d'ammonium : l'alcool, l'eau et l'ammoniaque sont évaporés dès 300°C et à partir de 600°C, le nitrate d'ammonium se décompose. Au fur et à mesure du dégagement des vapeurs nitreuses, le gel est passé progressivement de la couleur jaune à orange foncé, au vert olive. Ce gel contient un mélange d' U_3O_8 , caractérisé par DRX, et de silice amorphe.

Ainsi, nous obtenons à la fin du traitement thermique, un mélange d'oxyde $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ suivant les réactions :



II.1.3 - Les tampons d'oxydo-réduction

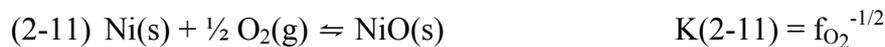
L'uranium(IV) s'oxyde facilement à haute température et haute pression.

La synthèse de la coffinite USiO_4 à partir du gel $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$, exige la réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV), puis le maintien pendant toute la durée des expériences de l'uranium au degré d'oxydation quatre. Il faut donc imposer au système une pression partielle de dioxygène suffisamment basse pour que l'uranium(IV) ne s'oxyde pas, et ajouter suffisamment de réducteur pour réduire la totalité de l'uranium en U(IV). L'utilisation d'un tampon d'oxydo-réduction permet de contrôler la fugacité du dioxygène dans le milieu réactionnel. Il doit être choisi en fonction de sa durabilité (cinétique d'oxydation lente) et de son inertie chimique vis-à-vis du platine.

Dans les gammes de température et pression utilisées, les tampons redox Fe/FeO et Ni/NiO sont adéquats pour fixer une fugacité du dioxygène suffisamment basse pour réduire l'uranium et maintenir son degré d'oxydation quatre. Nous avons utilisé ces deux tampons pour nos expériences.

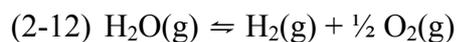
Nous détaillons dans le paragraphe suivant le fonctionnement d'un tampon redox isolé du milieu réactionnel par une paroi en platine perméable au gaz (configuration de nos expériences).

La réaction d'équilibre du tampon Ni/NiO peut s'écrire :



Ainsi, la fugacité du dioxygène du premier milieu, est fixée lorsque le système est à l'équilibre à pression et température données. Cette fugacité du dioxygène va fixer la fugacité du dihydrogène en présence d'eau, pour des températures élevées (minimum 350°C).

En effet, la décomposition de l'eau s'écrit :



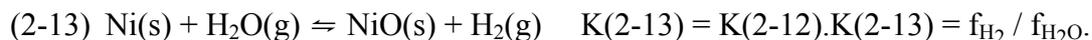
La valeur de la constante de cet équilibre à pression et température données, peut s'écrire

$$K(2-12) = f_{\text{O}_2}^{1/2} f_{\text{H}_2} / f_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donc $f_{\text{H}_2} = K(2-12) f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{O}_2}^{1/2}$ et finalement :

$$f_{\text{H}_2} = K(2-12) f_{\text{H}_2\text{O}} K(2-11)$$

Ce qui revient naturellement à additionner les réactions (2-12) et (2-13) pour obtenir la réaction :



Ainsi, le dihydrogène va diffuser à travers la paroi de platine. La fugacité du dihydrogène dans le milieu réactionnel va fixer celle du dioxygène par la décomposition de l'eau (réaction (2-12)).

Il faut vérifier à la fin de chaque expérience que le tampon redox a bien fonctionné, en s'assurant qu'il reste les trois éléments indispensables : le métal, le métal oxyde et l'eau.

II.1.3.1 - Considérations pratiques

Pour éviter toute contamination chimique du gel, le tampon redox est séparé du milieu réactionnel par un système de double encapsulage : le gel est placé dans une capsule en platine, elle-même placée dans une capsule en or contenant le tampon redox. La taille des capsules est réduite au minimum pour limiter le gradient de température.

Le platine est utilisé en raison de son inertie chimique, sa grande malléabilité (déformation sous la pression externe imposée) et sa perméabilité à l'hydrogène à haute température.

L'or est également utilisé pour son inertie chimique, sa bonne conductivité thermique et sa malléabilité. La capsule de platine renferme donc le milieu réactionnel (gel + eau pure). La capsule d'or contient la capsule de platine et le tampon d'oxydo-réduction humidifié à l'eau pure (Figure 19).

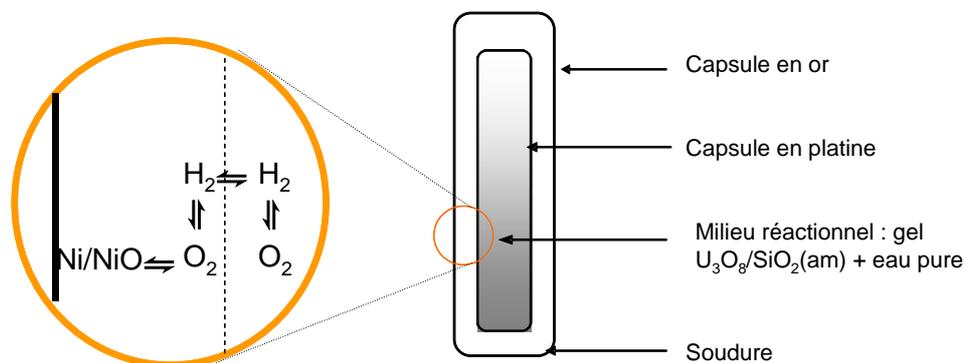


Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un tampon d'oxydo-réduction isolé du milieu réactionnel et schéma d'une capsule

Il faut veiller à ne pas dépasser un taux limite de remplissage des capsules (le volume massique d'un fluide dépendant de la pression et de la température). Ce taux limite peut être déduit des courbes isochores de l'eau pure en fonction de la pression et de la température.

Afin de ne pas modifier de façon importante la composition du gel, il faut réduire au maximum le volume d'eau pure dans la capsule de platine. En effet, SiO_2 est beaucoup plus soluble qu' UO_2 , spécialement dans l'eau pure [Anderson 65].

II.1.3.2 - Méthode de préparation

Un volume d'eau pure (entre 20 et 60 μL) et une masse variable de gel (entre 30 et 60 mg) sont introduits dans une première capsule en platine ($L = 20$ mm, \varnothing ext. = 3,5 mm, \varnothing int. = 3,1 mm) dont l'une des extrémités est préalablement soudée à l'aide d'un arc électrique. Après que la deuxième extrémité soit soudée, la capsule est placée dans une étuve. La différence de poids avant et après étuvage, nous permet de vérifier l'absence de fuite.

Ensuite, la capsule de platine est placée dans une capsule d'or aux plus grande dimensions ($L = 50$ mm, \varnothing ext. = 5,4 mm, \varnothing int. = 5 mm) ayant une extrémité déjà soudée. Puis, nous introduisons dans cette capsule d'or, l'eau pure (entre 100 et 150 μL) et un mélange équimolaire de tampon redox Ni/NiO ou Fe/FeO, avant de souder la deuxième extrémité de la capsule. Cette capsule est également mise à l'étuve afin de détecter toute fuite. Puis elle subit un pré-écrasement pour éviter tout blocage dans l'autoclave.

II.2 - Résultat Voie haute pression - haute température

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Conditions expérimentales des essais à plus haute pression

Essais	Compo. gel	Tampon redox	T°C	P (bars)	Durée (jr)
HP1	Gel initial : $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Pas de tampon	600	1500	7
HP2	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Pas de tampon	550	1500	14
HP3	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Pas de tampon	350	3000	30
HP4	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Ni/NiO	600	1500	7
HP5	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Fe/FeO	600	1500	7
HP6	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	Ni/NiO	350	1500	30
HP7	$\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$	Pas de tampon	400	15000	15

Les produits caractérisés à la fin des trois premiers essais (HP1, HP2 et HP3) réalisés en absence de tampon redox, avec des pressions de 1500 bars (à 550-600°C durant 7 et 14 jours) et de 3000 bars (350°C durant 30 jours), sont dans tous les cas **U₃O₈ et SiO₂**. **Aucune association U-Si n'est mise en évidence par DRX** (voir Figure 20 pour HP1).

Les essais réalisés à 600°C, 1500 bars durant 7 jours en présence de tampons Ni/NiO et Fe/FeO (HP4 et HP5) conduisent à la formation d'**UO₂ bien cristallisé** (voir Figure 21 pour HP4). Les analyses EDS réalisées sur l'échantillon HP5 montre qu'un rapport U/Si de 2,2 a été obtenu sur la phase analysée (voir Tableau 12).

A plus basse température (350°C), avec le tampon Ni/NiO, le même résultat est observé pour l'essai HP6. Aucun essai n'a été entrepris avec des températures inférieures à 350°C. En effet, en dessous de ce seuil, il n'est pas possible de garantir une pression de dihydrogène suffisante pour réduire l'uranium(VI).

Afin d'évaluer l'effet de la pression sur le domaine de stabilité de la coffinite, nous avons réalisé un dernier essai, en utilisant le produit de réaction de l'essai HP4 (mélange UO₂ et SiO₂) que l'on a placé dans une capsule en platine pré-écrasée, elle-même placée dans une presse hydraulique à 15000 bars de pression durant 15 jours (essai HP7). Cette forte pression n'a eu aucun effet, et les produits de réaction étaient identiques à ceux de départ : **UO₂ et SiO₂**.

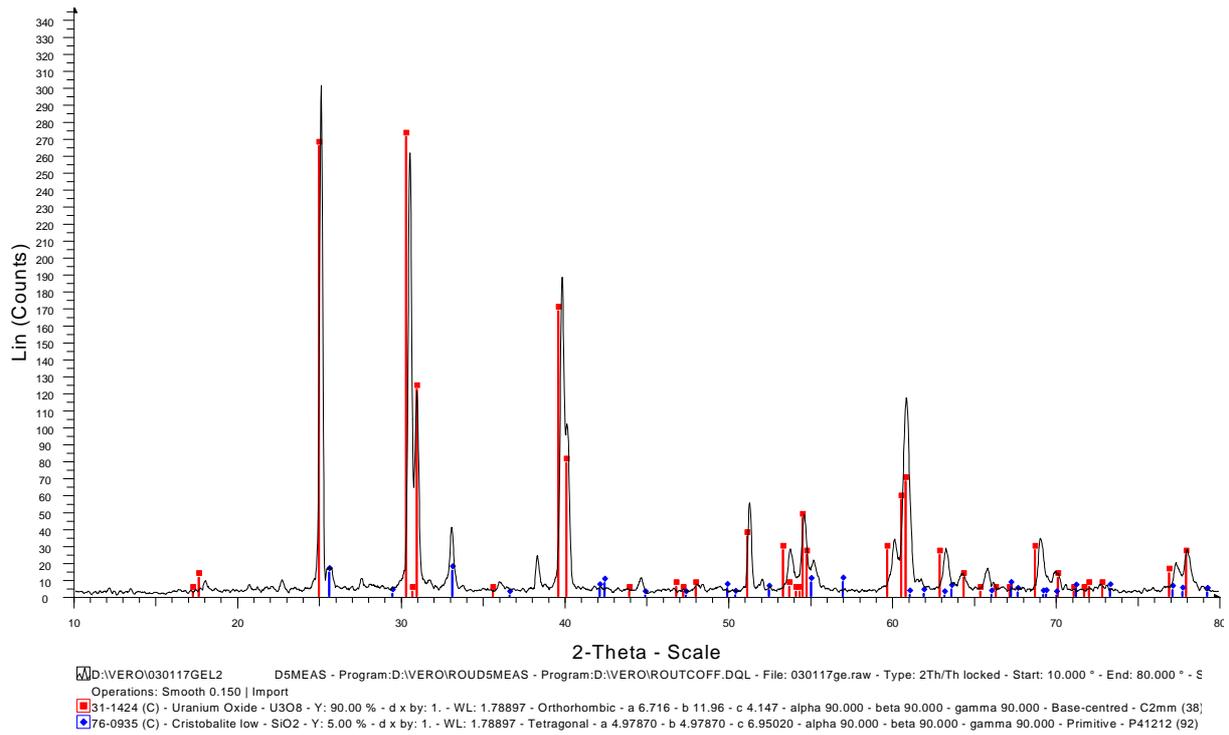


Figure 20 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP1 (absence de tampon redox)

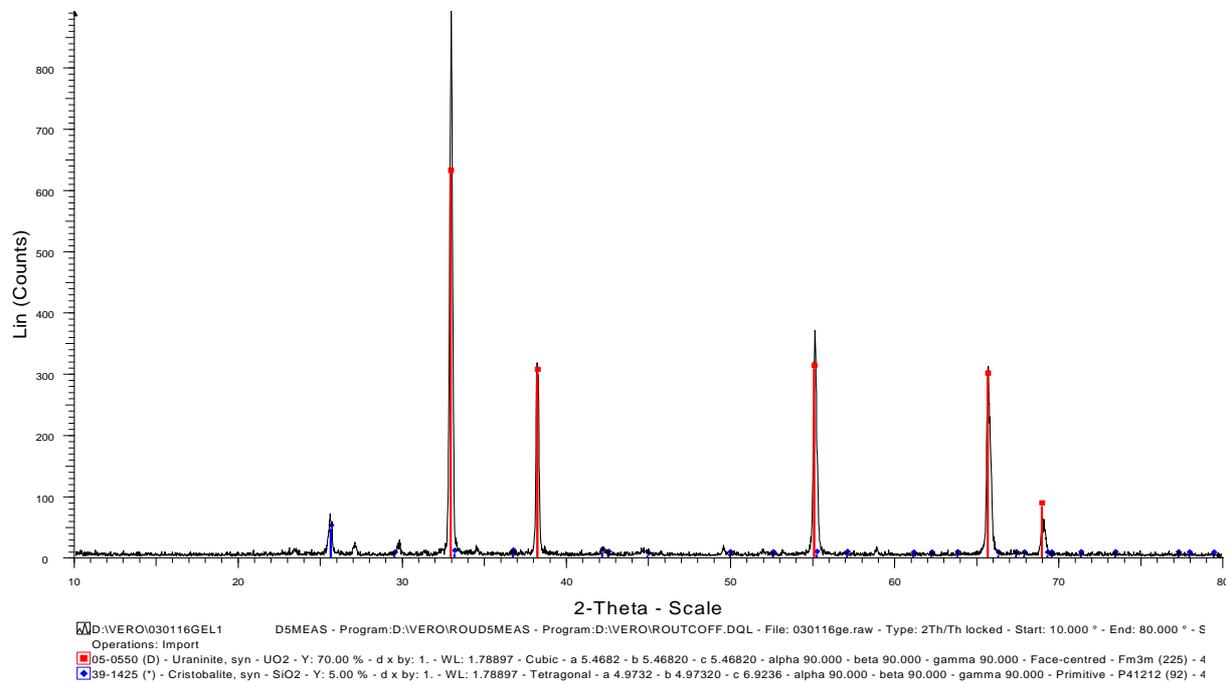


Figure 21 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP4 (tampon Ni-NiO)

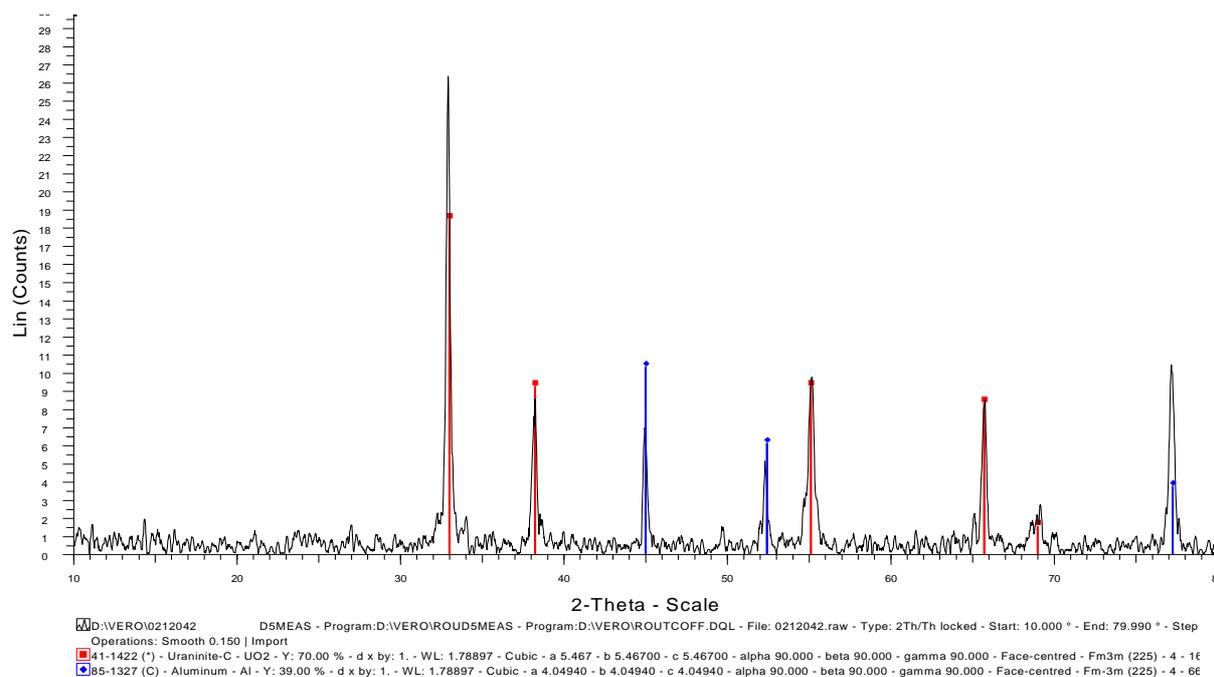


Figure 22 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon HP5 (tampon Fe-FeO)

Tableau 12 : Analyse EDS de l'échantillon HP5 (tampon Fe-FeO).

Elément	% atomique	% massique	Erreur sur % massique
O-K	48,59	7,99	+/- 0,82
Cl-K	0,75	0,27	+/- 0,16
Si-K	14,92	4,30	+/- 0,28
U-K	33,75	87,44	+/- 2,65

III - Discussion et conclusion sur les essais de synthèse

Une série de tests en vue de synthétiser la coffinite a été réalisée. Nous avons d'abord reproduit le protocole de Fuchs et Hoekstra [Fuchs 59] qui utilise UCl₄(s) comme produit de départ en absence de tampon redox. Des conditions réductrices ne semblent donc pas indispensables si l'anoxie du milieu réactionnel est préservée tout au long de la synthèse.

La Figure 23 montre le diagramme de prédominance de l'uranium suivant les conditions expérimentales de Fuchs et Hoekstra.

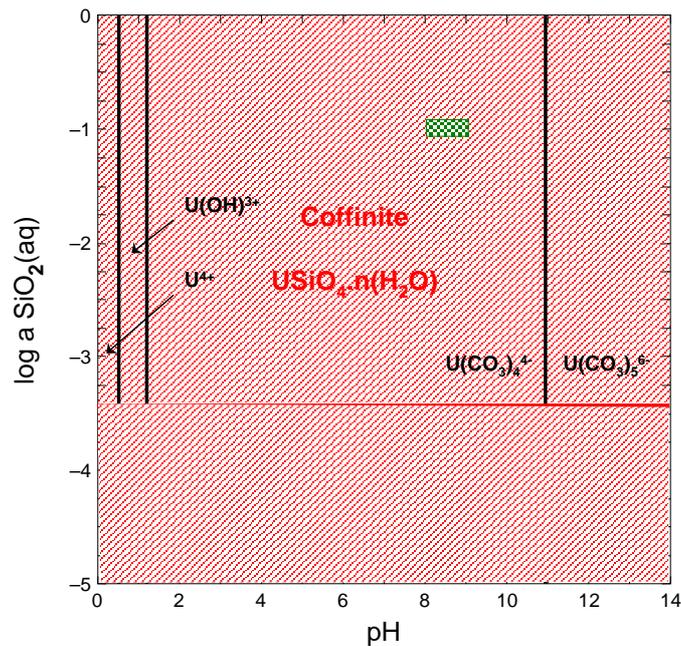


Figure 23 : Diagramme de prédominance de l'uranium en fonction du pH et l'activité en silice dissoute dans les conditions de Fuchs et al. ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d' U^{4+} ; $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCO_3^- ; $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na^+)

Les constantes de solubilité des phases uranifères sont celles sélectionnées par Grenthe et al. [Grenthe 92] ($\log_{10}K_{s,0}^{\circ} = -4,857$ uraninite/; = $-8,064$ coffinite). Le rectangle quadrillé délimite les conditions expérimentales utilisées.

Au cours de nos expériences, la première difficulté que nous avons rencontrée a été de maintenir les conditions anoxiques durant la synthèse. En effet, la présence en fin d'essais, de carbonate d'uranyle $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$, d'uranosilite $\text{UO}_2\text{Si}_7\text{O}_{15}$ et de weeksite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$ (ou plus probablement $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$), atteste d'un contrôle insuffisant des conditions anoxiques pouvant provenir de divers facteurs : défaut d'étanchéité des réacteurs, taux de dioxygène trop élevé en boîte à gants... Leur domaine de stabilité est mal connu. Le carbonate d'uranyle $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$ et l'uranosilite $\text{UO}_2\text{Si}_7\text{O}_{15}$ ne sont pas répertoriées par Grenthe *et al.* [Grenthe 92] et aucune donnée n'est validée pour la weeksite. Lorsque les conditions anoxiques sont bien maintenues tout au long de la synthèse, tous nos essais suivant le protocole de Fuchs et Hoekstra, ont conduit à la formation d' UO_2 et vraisemblablement de SiO_2 amorphe, indétectable sur les films DRX. Un paramètre déterminant pour la synthèse, mais non identifié, ne semble pas être contrôlé dans nos expériences.

La phase « gel U(IV)-silice » obtenue dans les premières étapes de ce protocole semble être un précurseur. Nous avons utilisé différents procédés sol-gel pour exploiter cette voie mais ceux-ci n'ont pas abouti. La seule analyse EDS dans certains essais pourrait laisser penser à la présence de coffinite USiO_4 suite à la quantité équivalente d'atomes d'uranium et de

silicium alors qu'il s'agit des deux phases distinctes : UO_2 et SiO_2 . Zimmer a identifié par DRX, à la fin d'un essai réalisé par voie sèche avec un réducteur Zn directement en contact avec le gel, les produits UO_2 et ZnSiO_2 . L'analyse EDS a montré que $n_a \text{ Si} = n_a \text{ U} + (n_a \text{ Zn})/2$ (avec n_a : nombre d'atomes). Il en déduit la présence possible de coffinite USiO_4 et de ZnSiO_2 localement. De la même manière, les analyses EDS montrant $n_a \text{ Si} = (n_a \text{ U})/2$ (voir Tableau 12) pourrait s'expliquer par la présence ponctuelle d' UO_2 associé à USiO_4 qui ne serait pas suffisamment cristallisé pour être détecté par rayons X. Ceci n'est qu'une hypothèse et ne prouve en aucun cas la présence de coffinite.

Pour évaluer l'influence éventuelle du paramètre cinétique, nous avons traité thermiquement certains essais durant 30 jours, contre 2 à 4 jours pour Fuchs et Hoekstra. Ce paramètre n'a pas eu d'influence, et nous avons toujours observé la formation d' UO_2 en fin d'essai.

Par la voie électrochimique, aucune espèce uranifère n'a été détectée par rayons X en fin d'essai, mais la forme du diffractogramme indique la présence de phases amorphes, dont la nature n'a pas été établie.

La procédure de lixiviation d' UO_2 en présence d'une eau riche en silice, suivant le protocole d'Amme *et al.* [Amme 02], n'a pas abouti à la formation de coffinite. Nous pouvons regretter l'absence de confirmation DRX dans leur étude malgré un rendement de synthèse de 93,8%. En effet, la coffinite a été uniquement identifiée par RAMAN, alors qu'aucun standard de coffinite n'a été enregistré par cette méthode. Les similarités des spectres avec d'autres silicates donnent toutefois une certaine crédibilité. Après plus amples informations^{****}, la quantité de coffinite, si elle a bien été formée, serait très minime (quelques reflets bleuâtres à la surface des cristaux noir d' UO_2).

L'absence de mise en évidence de la coffinite lors de nos expériences réalisées, *a priori*, dans ses conditions thermodynamiques favorables à sa formation (d'après les protocoles expérimentaux publiés et les calculs géochimiques), suggère différentes hypothèses :

- La formation de coffinite est cinétiquement très lente. Un détail non mentionné dans les protocoles de la littérature, particulièrement celui de Fuchs et Hoekstra, pourrait

**** Communication orale

être d'une importance capitale quant à sa formation (présence d'un germe ou même d'une impureté pouvant catalyser la formation de coffinite).

- La formation de la coffinite dans une bonne part des articles publiés peut être remise en doute lorsqu'aucune analyse par DRX ou MET n'a été réalisée. Nous avons vu en effet, dans le premier chapitre, que la coffinite peut être confondue avec un mélange équimolaire d' $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$ en se basant simplement sur une analyse EDS. Ceci est d'autant plus vrai pour des caractérisations de coffinites synthétiques puisque l'expérimentateur utilise généralement un mélange équimolaire en uranium et silicium.
- Les données thermodynamiques disponibles sur la coffinite ne sont pas correctes. Elles ne s'appuient sur aucune mesure directe sur la coffinite mais uniquement sur des estimations ; ce qui paraît compréhensible vu l'impossibilité d'obtenir des échantillons de coffinite naturelle purs et l'apparente difficulté à en synthétiser.

A notre connaissance, d'autres laboratoires ont réalisé des essais de synthèse de la coffinite sans succès (J. Bruno, I. Puigdomenech, F.Farges : communications privées).

Comme la synthèse d'un échantillon de coffinite pur n'a pas abouti, nous avons en parallèle cherché à déterminer une constante apparente de solubilité à partir d'expériences de dissolution de coffinite naturelle.

Chapitre 3 : Caractérisation et lixiviation de coffinites naturelles

I - Caractérisation d'échantillons de coffinite naturelle	98
I.1 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1957 (Utah, Etats-Unis)	98
I.2 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1956 (Utah, Etats-Unis)	99
I.3 - Coffinite du gisement du Chardon (Vendée, France)	99
I.3.1 - Etude par diffraction des rayons X	99
I.3.2 - Etude au microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EDS	104
I.3.2.1 - Technique	104
I.3.2.2 - Résultats MEB et EDS	107
I.3.3 - Analyse de la surface par XPS	111
I.3.3.1 - Principe de l'XPS	111
I.3.3.2 - Résultats d'analyse	111
I.4 - Conclusion sur la caractérisation des échantillons de coffinite naturelle	114
II - Lixiviation de la coffinite du gisement du Chardon	115
II.1 - Etapes du lavage de la coffinite naturelle à 25°C	115
II.2 - Résultats	116
II.2.1 - Analyse des solutions	116
II.2.2 - Caractérisation du solide pour l'essai $m/V = 8,2 \text{ g.L}^{-1}$	118
II.2.3 - Caractérisation au Microscope électronique à balayage	120
II.2.4 - Analyse de la surface par XPS	121
III - Conclusion	123

Liste des figures

Figure 1 : Diffractogrammes de poudre des coffinites référencées par les fiches JCPDS	100
Figure 2 : Diffractogramme de poudre d'un échantillon extrait de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis) prélevé en 1957	101
Figure 3 : Diffractogramme de poudre d'un échantillon extrait de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis) prélevé en 1956	102
Figure 4 : Diffractogramme de poudre d'un grain provenant du gisement du Chardon (France)	103
Figure 5 : Images MEB d'une coupe transversale d'un grain provenant du gisement du Chardon (France)	107
Figure 6 : Structure d'un grain provenant de la mine du Chardon (Vendée/ France)	108
Figure 7 : Composition d'une sphérule provenant du gisement du Chardon	109
Figure 8 : Déconvolution du pic U-4f _{7/2} (échantillon de coffinite du gisement du Chardon avant lixiviation)	114
Figure 9 : Concentration de l'uranium en mol.L ⁻¹ à chaque lavage en fonction du temps de contact cumulé (heures) avec la solution de NaHCO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹ , m/V = 1 g.L ⁻¹	117
Figure 10 : Concentration de l'uranium en mol.L ⁻¹ à chaque lavage en fonction du temps de contact cumulé (heures) avec la solution de NaHCO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹ , m/V = 1 g.L ⁻¹ , m/V = 8,2 g.L ⁻¹ , m/V = 0,5 g.L ⁻¹	117
Figure 11 : Concentration de l'uranium en mol.L ⁻¹ pour les derniers lavages avec la solution de NaHCO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹ en fonction du temps de contact cumulé (heures), m/V = 1 g.L ⁻¹ , m/V = 8,2 g.L ⁻¹ , m/V = 0,5 g.L ⁻¹	118
Figure 12 : Diffractomètre INEL possédant un détecteur courbe.	119
Figure 13 : Diffractogramme de poudre du solide en fin d'essai m/V = 8,2 g.L ⁻¹	119
Figures 14 : Observation MEB du solide en fin d'essai m/V = 8,2 g/L	120
Figure 15 : Spectres XPS de valence (normalisés par rapport au pic U-5f)	121
Figure 16 : Déconvolution du pic U-4f	122
Figure 17 : Spectres XPS Fe-2p _{3/2}	122

Liste des tableaux

Tableau 1 : Distances interatomiques (Å) d'un standard de coffinite et de deux échantillons provenant de la mine du Chardon [Cathelineau 82]	99
Tableau 2 : Analyse microsonde électronique d'échantillons de coffinite de la mine du Chardon [Cathelineau 82]	110
Tableau 3 : Analyse XPS sur un échantillon de coffinite du Chardon (Vendée, France) avec correction par rapport au pic du carbone de contamination (285 eV)	112
Tableau 4 : Analyse XPS avec correction par rapport au pic de l'uranium IV (380,2 eV)	113
Tableau 5 : Masse de poudre Coffinite-Pyrite provenant du Chardon, utilisée pour les différents essais (numérotés de 1 à 10)	115

Pour déterminer la stabilité thermodynamique d'un composé donné, il est important d'évaluer celle-ci à l'aide de différents cycles thermodynamiques et de confirmer que l'équilibre était effectivement atteint lors des mesures. Par exemple, il serait souhaitable de déterminer la stabilité de la coffinite à partir de sa solubilité, à la fois par précipitation et dissolution. **Nos essais de synthèse de la coffinite n'ayant pas abouti, nous avons néanmoins cherché à mesurer la solubilité d'échantillons de coffinite naturelle.** Une telle étude en laboratoire n'a jamais été réalisée, ou du moins publiée, à notre connaissance.

La coffinite est souvent présente avec l'uraninite dans les échantillons naturels. Les expériences de solubilité menées sur ces échantillons ne permettraient pas de déterminer quelle phase entre l'uraninite et la coffinite contrôlerait la concentration de l'uranium en solution. Dans la gamme de température 200-500°C, en milieu suffisamment réducteur, tous nos essais de synthèse ont conduit à la formation d' $\text{UO}_2 + \text{SiO}_2$ plutôt que $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La coffinite pourrait être métastable et les mesures de solubilité peuvent poser des problèmes cinétiques.

Dans un grand domaine de pH, la solubilité d' UO_2 obtenue par précipitation ou mesurée dans des eaux souterraines est d'environ $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Si un nouveau solide précipite (par exemple $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), en présence d' UO_2 , on doit, a priori, trouver une solubilité plus faible. Il existe, toutefois, deux difficultés supplémentaires. D'une part des complexes silicatés solubles d'U(IV) pourraient augmenter la solubilité de la coffinite. Le fait qu'aucune constante fiable de formation de tels complexes ne soit publiée peut indiquer qu'ils n'interviennent pas ou bien, que le système ne se prête pas facilement à une description thermodynamique. D'autre part, aussi bien U(IV) que les ions silicate solubles, ont facilement tendance à polymériser, ce qui rend délicate la séparation des phases solubles et solides. Autrement dit, ces dernières peuvent, en fait, être des particules à peine plus grandes que quelques mailles cristallines (colloïdes). Dans ce cas, on s'attend à trouver des solubilités plus élevées que $10^{-9,5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les mesures de solubilité sont ainsi délicates à interpréter et on s'attachera à caractériser la phase solide en cours de mesure de solubilité.

Pour tenter cette approche, nous avons sollicité différents musées afin d'obtenir des échantillons de coffinite naturelle. **Deux musées nous ont fourni des échantillons de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis) et un troisième organisme, des échantillons de la mine du Chardon (Vendée, France).** Les trois échantillons étaient répertoriés en tant que coffinite naturelle par ces organismes. Nous avons néanmoins

caractérisé ces échantillons avant tout essai de solubilité. Pour cela nous avons utilisé deux modes opératoires :

- broyage de l'échantillon en poudre fine afin de réaliser des études de diffraction des rayons X (diffractomètre Siemens D500 équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano utilisant la raie K_{α} du cobalt (1,7809 Å), et d'XPS (VG ESCALAB 220i-XL).
- coupe à l'aide d'une scie à fil ou enrobage dans une résine puis polissage afin d'évaluer les répartitions et associations élémentaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage (LEO 1450 VP).

I - Caractérisation d'échantillons de coffinite naturelle

I.1 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1957 (Utah, Etats-Unis)

Un premier échantillon de coffinite extrait en 1957 de la mine Temple Mountain aux Etats-Unis a été caractérisé. Cet échantillon est un bloc massif de couleur marron-gris. Une portion a été réduite en poudre pour analyse par diffraction des rayons X (Figure 2). La position des raies de la coffinite de référence (base JCPS) y est reportée. Aucun de ses principaux pics, ne correspond à ceux observés : il ne met pas en évidence la présence de coffinite ni d'uraninite cristallisées. Une coupe a été réalisée sur l'échantillon massif pour l'étudier au microscope électronique à balayage afin de détecter une éventuelle zone riche en coffinite.

Cette étude (annexe 3) révèle la présence très locale de microcristaux riche en uranium, probablement de l'uraninite, dans une matrice riche en soufre, baryum, oxygène et en quartz.

La présence de coffinite n'est pas évidente à déterminer. Si l'échantillon en contient, sa teneur serait vraisemblablement trop faible pour envisager des études de solubilité sur cette phase.

I.2 - Coffinite de la mine de Temple Mountain, 1956 (Utah, Etats-Unis)

Un deuxième échantillon référencé comme un mélange d'uraninite et de coffinite a été caractérisé. Cet échantillon extrait en 1956 provient également de la mine Temple Mountain dans l'Utah aux Etats-Unis.

Il se présente sous forme d'un bloc massif de couleur noire. Une partie a été réduite en poudre très fine pour analyse par diffraction des rayons X (Figure 3).

Les positions des raies correspondant à la coffinite de référence ont été reportées sur le diffractogramme. Aucun pic ne correspond à ces raies et **nous ne pouvons donc confirmer la présence de coffinite dans cet échantillon**. Par contre, la présence de quartz est confirmée, et celle de l'uraninite, possible. Nous n'avons également pas retenu ce deuxième échantillon pour en étudier la solubilité pour les mêmes raisons que le précédent.

I.3 - Coffinite du gisement du Chardon (Vendée, France)

Cette troisième série d'échantillons provient du gisement du Chardon en Vendée (France), et nous a été fournie par le CREGU (Centre de Recherches sur la géologie des matières premières minérales et énergétiques) de Nancy (Michel Cathelineau, Michel Cuney).

Ces échantillons sont composés de plusieurs sphérules de couleur noir de diamètre variant de 1 à 5 mm.

I.3.1 - Etude par diffraction des rayons X

Ce type d'échantillons a déjà été étudié par Cathelineau [Cathelineau 82], notamment par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques correspondantes sont mentionnées ci-dessous et atteste bien de la présence coffinite.

Tableau 1 : Distances interatomiques (Å) d'un standard de coffinite et de deux échantillons provenant de la mine du Chardon [Cathelineau 82]

hkl	101	200	211	112	220	301	103	312	411
USiO ₄	4,64	3,48	2,79	2,63	2,46	2,18	2,00	1,803	1,633
1 ^{er} échantillon	4,66	3,47	2,79	2,64	2,46	2,18	2,00	1,802	1,636
2 ^{me} échantillon	4,67	3,44	2,79	2,65	-	2,18	-	1,802	1,635

Nous avons également entrepris l'analyse par diffraction des rayons X de ces sphérules réduites en poudre.

Le diffractogramme (Figure 4) montre la présence de différentes phases : la **coffinite**, le quartz SiO_2 , la pyrite FeS_2 et la galène PbS .

L'aluminium provient du porte échantillon. Aucune phase uranifère autre que la coffinite n'est détectée par DRX.

Cinq références relatives à la coffinite sont répertoriées dans les fiches JCPDS. Les cinq diffractogrammes de poudres correspondants sont reportées dans la Figure 1.

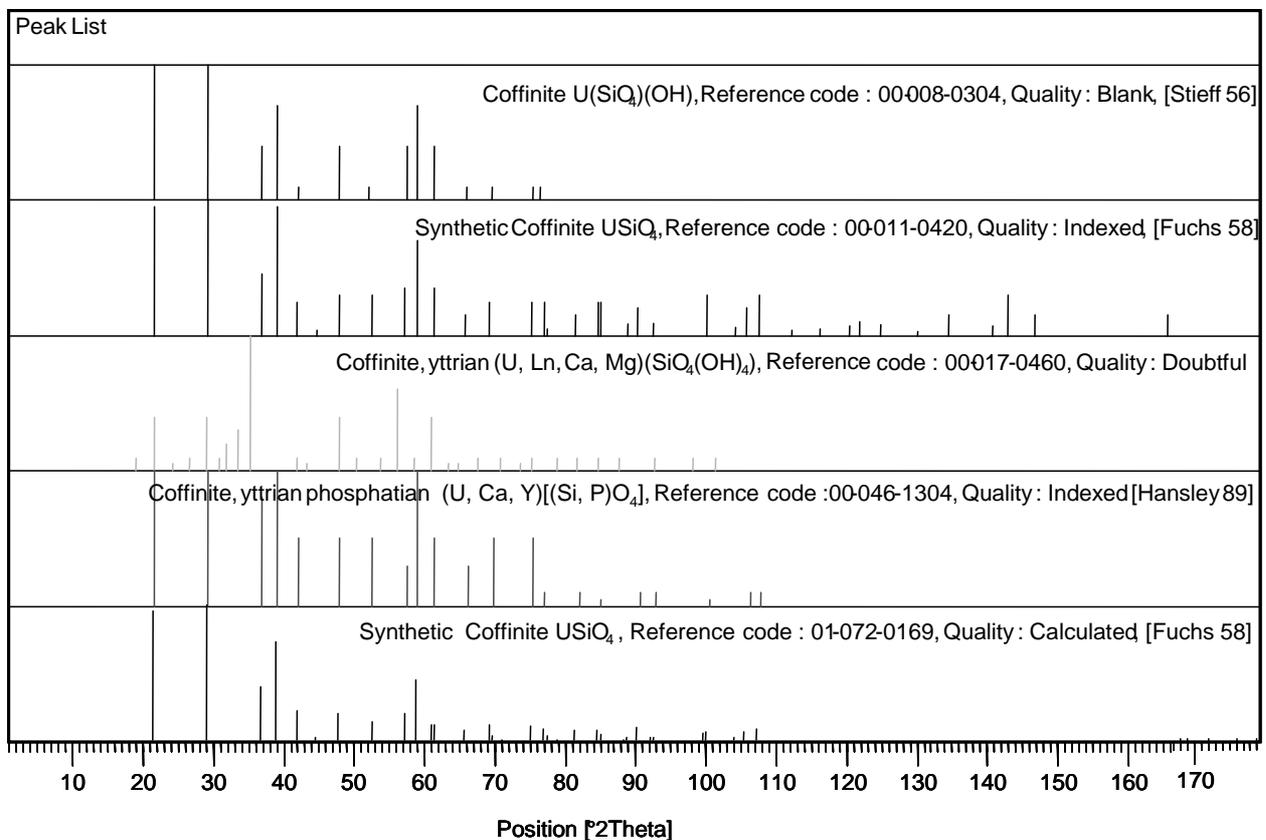


Figure 1: Diffractogrammes de poudre des coffinites référencées par les fiches JCPDS

L'indexation des pics de la coffinite yttrée (JCPDS # 017-0460) est jugée douteuse et n'a pas été prise en compte pour l'indexation des pics des échantillons que nous avons analysés.

L'analyse DRX ne permet pas de distinguer coffinite « pure », d'une coffinite comprenant des substitutions calcium-yttrium avec l'uranium et phosphore avec le silicium, comme dans la coffinite phospho-yttrée (JCPDS # 46-1304). En effet, les diffractogrammes de la coffinite phospho-yttrée et de la coffinite (de formule USiO_4) sont quasiment identiques (Figure 1).

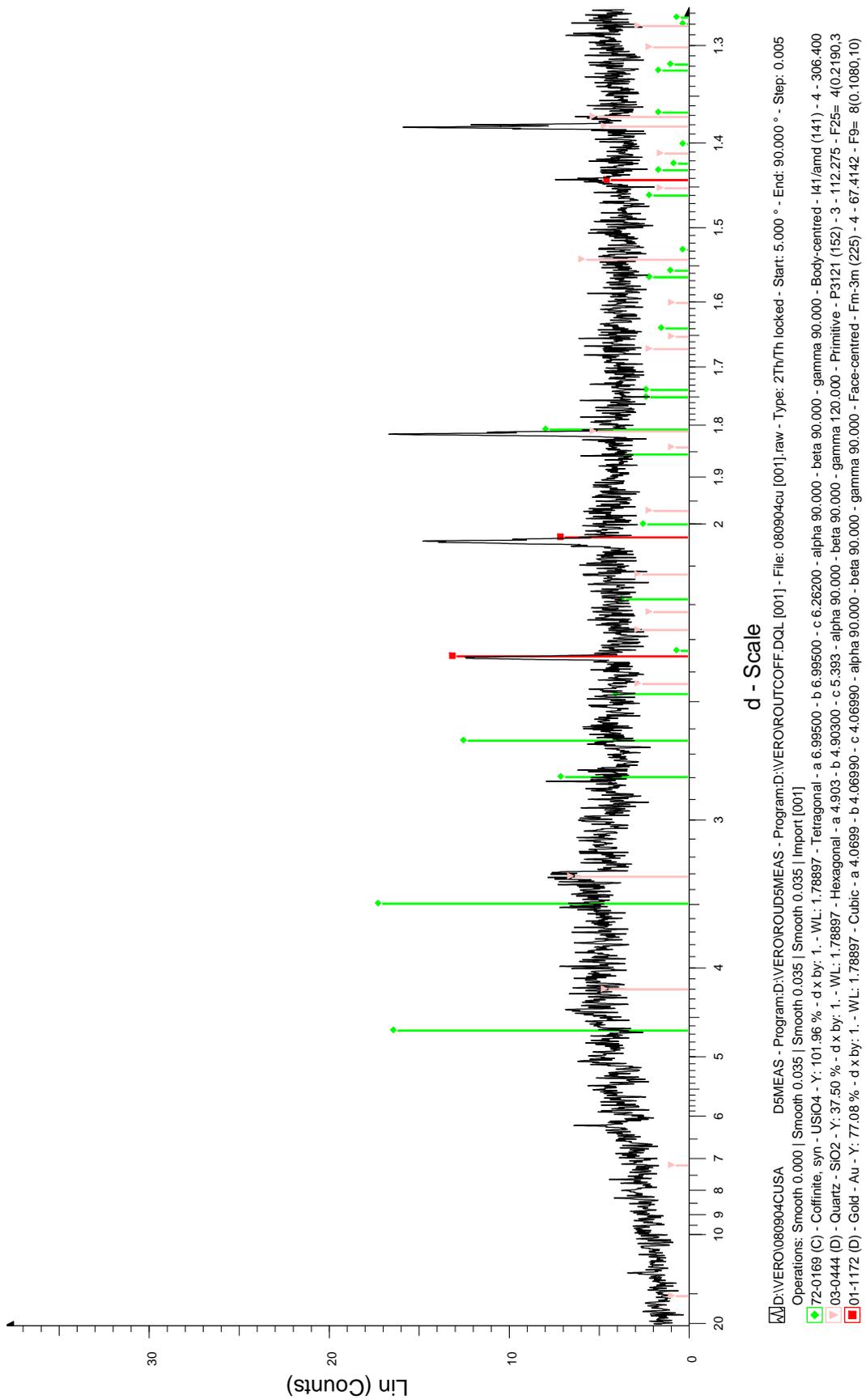


Figure 2 : Diffractogramme de poudre d'un échantillon extrait de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis) prélevé en 1957

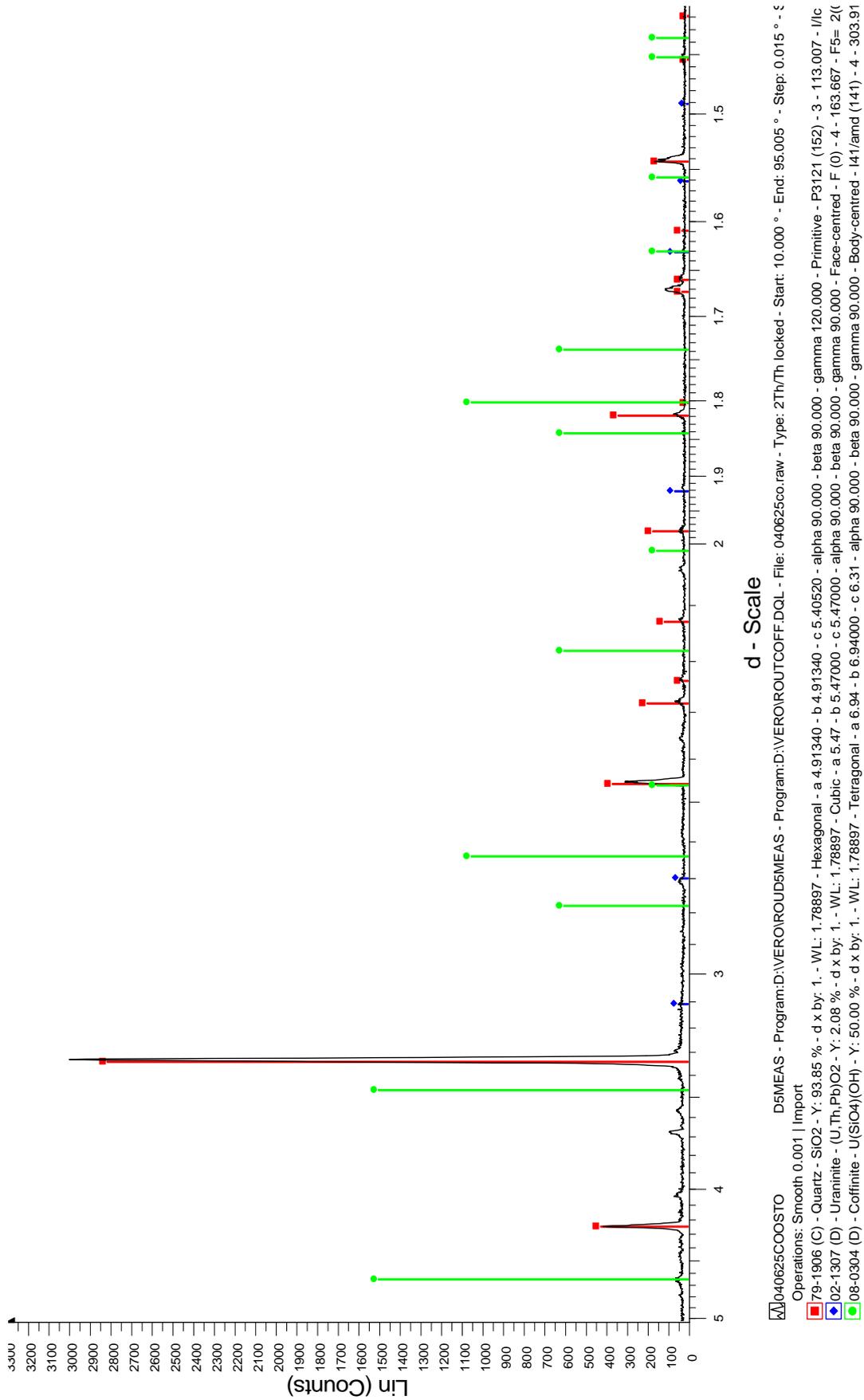


Figure 3 : Diffractogramme de poudre d'un échantillon extrait de la mine de Temple Mountain (Utah, États-Unis) prélevé en 1956

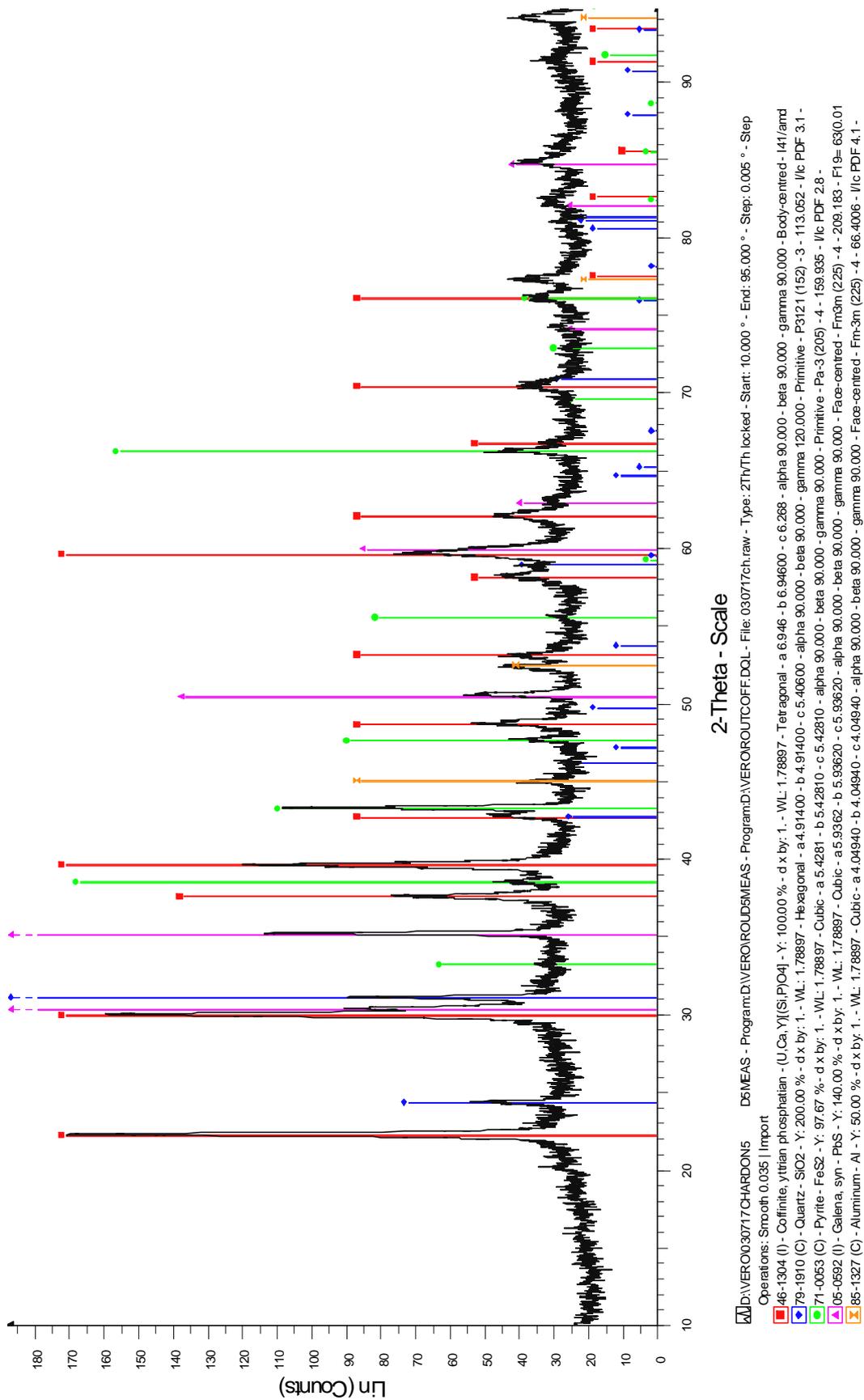


Figure 4 : Diffractogramme de poudre d'un grain provenant du gisement du Chardon (France)

I.3.2 - Etude au microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EDS

I.3.2.1 - Technique

Le MEB utilise un faisceau d'électrons très fin, issu d'un canon à électrons, balayant point par point la surface de l'échantillon. L'ouverture de ce faisceau, et donc la taille de la sonde d'analyse, peuvent être modifiées à l'aide d'un système de condensateurs. De cette cible bombardée par un faisceau d'électrons dit « primaire », résultent en surface diverses émissions électroniques et électromagnétiques. Lors des interactions que subit l'électron incident avec les constituants intimes de la matière (atome, noyau, électron atomique), diverses particules sont produites : les électrons secondaires (SE), rétrodiffusés (BSE, BackScattered Electron), Augers et absorbés, ainsi que les photons X et la fluorescence X. Celles-ci sont différenciées par leur énergie, entraînant l'emploi de détecteurs appropriés et spécifiques à chacun

Pour les besoins de cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux informations obtenues par les électrons rétrodiffusés et par les émissions de photons x.

Les électrons rétrodiffusés :

Ces électrons sont plus énergétiques que les électrons secondaires et donnent des informations pour une profondeur plus importante de l'échantillon (100 à 200 nm). Ces particules rétrodiffusées sont très sensibles au numéro atomique Z du matériau : le coefficient de rétrodiffusion augmente fortement avec le numéro atomique. Elles permettent d'obtenir des images de répartition de contraste chimique. Ceci permet d'obtenir des images de répartition d'éléments dans des échantillons présentant des phases chimiques différentes ou séparées.

Les photons X

La Spectrométrie à Dispersion en Energie, ou EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans l'échantillon grâce à l'émission de photons X : ceux-ci proviennent du retour à l'état fondamental d'un atome ionisé par le faisceau d'électrons incidents. Les photons X émis par la cible sont ainsi caractéristiques de la nature chimique de l'atome. La détection de ces rayons X est assurée par une diode, fonctionnant par conversion de l'énergie du photon X en paires électron-trou, conservée à la température de l'azote liquide afin de limiter le bruit de lecture et d'améliorer la sensibilité du détecteur. Pour éviter toute pollution, une fenêtre particulière est placée devant la diode pour lui permettre d'être isolée de la chambre du MEB. Le système EDS permet de détecter simultanément les photons X dans une large bande d'énergies. Il est donc

particulièrement bien adapté à l'analyse d'échantillons de nature hétérogène. Toutefois, il nécessite des temps de mesure importants afin d'obtenir des spectres présentant une bonne statistique de comptage.

Cette analyse peut être effectuée sur tout type d'échantillons massif, conducteurs (ou rendus conducteurs par une métallisation au carbone) et non poreux, présentant une surface plane, polie. Il est possible d'obtenir des résultats quantitatifs (au pourcent près) si nous sommes dans ces conditions. La quantification des éléments légers est difficile (bore, carbone, oxygène)

A partir des spectres obtenus, il est possible, d'obtenir des résultats quantitatifs, grâce à des programmes d'analyse effectuant des traitements de spectres à partir, soit de témoins préalablement enregistrés dans une bibliothèque, soit de témoins fictifs reconstitués à partir de modèles approximatifs. Dans le cas de superposition de raies, les programmes d'analyse effectueront une déconvolution permettant d'établir la contribution des différentes raies.

On peut déterminer les concentrations élémentaires à partir des intensités émergentes, mais les relations sont complexes et les concentrations sont dans certains cas, loin d'être proportionnelles aux intensités mesurées. En effet, il faut tenir compte d'un certain nombre de phénomènes principaux.

La méthode mettant en œuvre ces corrections successives est appelée méthode ZAF.

K est le facteur de correction qui dépend de la composition de l'échantillon et de celle du témoin. Le facteur K est proche de 1 lorsque les compositions du témoin et de l'échantillon analysé sont proches. Dans le cas général, il faut considérer le facteur K qui dépend alors de trois paramètres et s'écrit sous la forme : $K = K_z \cdot K_a \cdot K_f$

Les paramètres à considérer sont :

- l'effet du numéro atomique : la diminution d'intensité et d'énergie du faisceau lors de la pénétration dans la matière dépend du numéro atomique des éléments constituant, il est nécessaire d'en tenir compte par une correction K_z
- l'effet d'absorption : l'absorption du rayonnement X caractéristique sur son trajet de sortie dépend également de la composition. Le rapport des intensités après absorption dans l'échantillon et dans le témoin étant différents du rapport des intensités primaires émises, il est nécessaire d'en tenir compte par une correction K_a

- l'effet de fluorescence : l'intensité mesurée est la somme des intensités primaires et secondaires sortantes après absorption. L'effet de fluorescence étant différent dans l'échantillon et dans le témoin (nul dans un échantillon pur), il est nécessaire d'en tenir compte par une correction Kf.

Il est également possible de faire de l'analyse quantitative à partir des témoins réels, ce qui revient à une méthode comparative entre l'échantillon que l'on veut analyser et des étalons de référence parfaitement calibrés, pondérés du coefficient de correction vu précédemment.

L'analyse quantitative implique donc :

- d'acquérir les spectres des témoins connus $I_i(T)$ et des spectres de l'échantillon dans les mêmes conditions de faisceau L_j ,
- de mesurer l'intensité (intégrale) des raies caractéristiques des éléments à doser, pour des durées égales, après avoir procédé à la soustraction du bruit de fond et aux convolutions éventuelles nécessaires,
- d'effectuer le rapport des intensités entre celle de l'échantillon et celle du témoin et d'en déduire, compte tenu des calculs de correction, le rapport des concentrations, donc les concentrations recherchées.

Dans le cadre de cette étude la microscopie à balayage couplée à L'EDS nous a permis d'accéder à des informations, telles que :

- la morphologie de l'échantillon,
- l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon,
- l'association des éléments chimiques entre eux et leur répartition sur la surface de l'échantillon
- la répartition des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon,
- le rapport U/Si dans les minéraux uranifères.

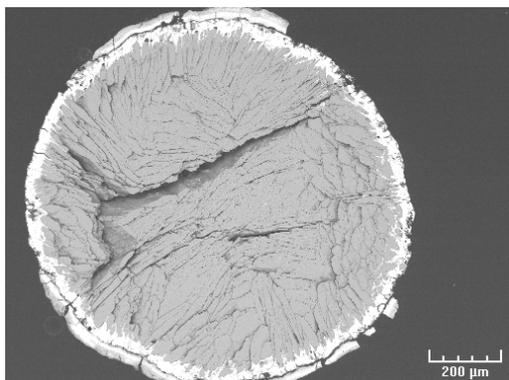
Sur ces échantillons, l'analyse par EDS permet difficilement d'accéder à des analyses quantitatives. L'absence de standard adapté (Coffinite, oxyde d'uranium), la présence d'oxygène (sous forme d'oxydes), la porosité élevée, la surface peu conductrice rendent très délicate l'approche quantitative de ces échantillons.

Néanmoins, les résultats des analyses EDS associées aux cartographies X et aux résultats obtenus par DRX, permettent de déduire un schéma structural de l'échantillon analysé. On peut également, à partir des analyses EDS suivre le rapport U/Si. L'évolution d'U/Si pour différents points d'analyse pour différentes zones de l'échantillon permet d'apporter des informations sur l'évolution des phases présentes. L'étude par microsonde électronique effectuée préalablement par Cathelineau [Cathelineau 82] sur des échantillons similaires, permet d'obtenir des informations quantitatives relatives aux éléments présents.

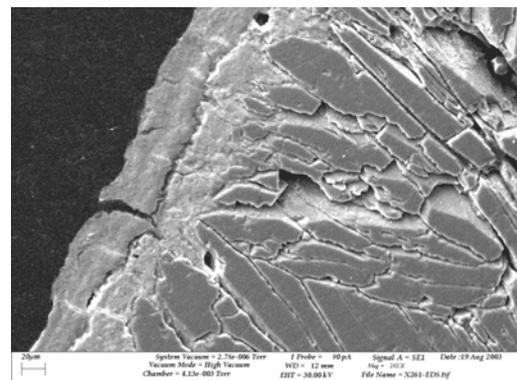
1.3.2.2 - Résultats MEB et EDS

L'utilisation de ces techniques microscopiques, associées à l'analyse EDS avait essentiellement pour but d'identifier et de localiser la phase Coffinite au sein des échantillons provenant de la mine du Chardon.

Pour cela, quatre sphérules ont été incluses dans une résine époxy, puis abrasées afin d'obtenir une coupe transversale de l'échantillon (Figure 5).



MEB BSE-X65-15KV



MEB BSE- X330-15KV

Figure 5 : Images MEB d'une coupe transversale d'un grain provenant du gisement du Chardon (France)

Tous les grains sphériques étudiés présentent les mêmes caractéristiques. Ils sont composés majoritairement de trois phases concentriques : un noyau fibroradié, une gangue interne et externe d'épaisseurs variables (Figure 6). Les résultats présentés sont ceux obtenus sur l'échantillon possédant la gangue la plus épaisse (de l'ordre de 100 μm).

Les analyses EDS effectuées à 15 kV avec un courant de faisceau d'environ 1 nA mettent en évidence la présence de nombreux éléments chimiques : O, U, Si, S, Fe, Ca, Fe, Pb. D'autres éléments peuvent être présents mais non détectés par EDS pour des raisons de superpositions de raies, et/ou de faible teneur.

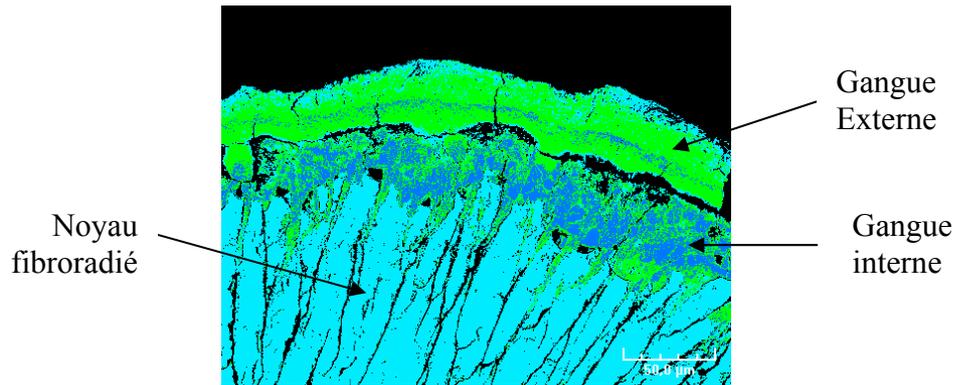


Figure 6 : Structure d'un grain provenant de la mine du Chardon (Vendée/ France)

Nous avons effectués un grand nombre de points d'analyse (donnant la composition élémentaire dans un volume de l'ordre du μm^3) sur les différentes zones de l'échantillon ainsi que des cartographies X. Ces pointés d'analyse montrent des variabilités importantes de la composition au sein de chacune des différentes zones (gangue externe, gangue interne, centre de l'échantillon). Les profils d'analyse effectués en traversée sur l'échantillon confirment ces variations : présence de différentes phases et variation de composition au sein de ces phases.

La composition d'une sphérule peut être généralisée de la façon suivante (Figure 7) :

- Gangue externe : Présence majoritaire de O, U et Si, présence ponctuelle de Fe, S, et présence minoritaire et uniforme de Ca et Al (de l'ordre de 0,5at% et 3at% respectivement pour Ca et Al). L'uranium a une teneur plus élevée au centre de cette gangue(annexe 4.1). La composition moyenne au centre de la gangue est : 68at% d'oxygène, 16at% de silicium, 10at% d'uranium et 6at% d'aluminium. Il semblerait que la proportion de silicium tende à augmenter aux extrémités de la gangue. Nous avons pu également mettre en évidence la présence probable de **quartz** (proportion atomiques de Si et O correspondant à SiO_2).
- Gangue interne : Présence majoritaire de O, U et Si, présence ponctuelle de Fe, S, et présence minoritaire et uniforme de Ca et Al (de l'ordre de 1at% et 3,5at% respectivement pour Ca et Al) (annexe 4.1). On retrouve des teneurs de U, Si et O très proches de celles observées dans la partie centrale de la gangue externe. On constate une plus grande homogénéité dans les teneurs en uranium et silicium en comparaison à la gangue externe.
- Centre de l'échantillon : présence de S et Fe (de l'ordre de 69 à 74 at%), et de Pb en très faible teneur (annexe 4.2).

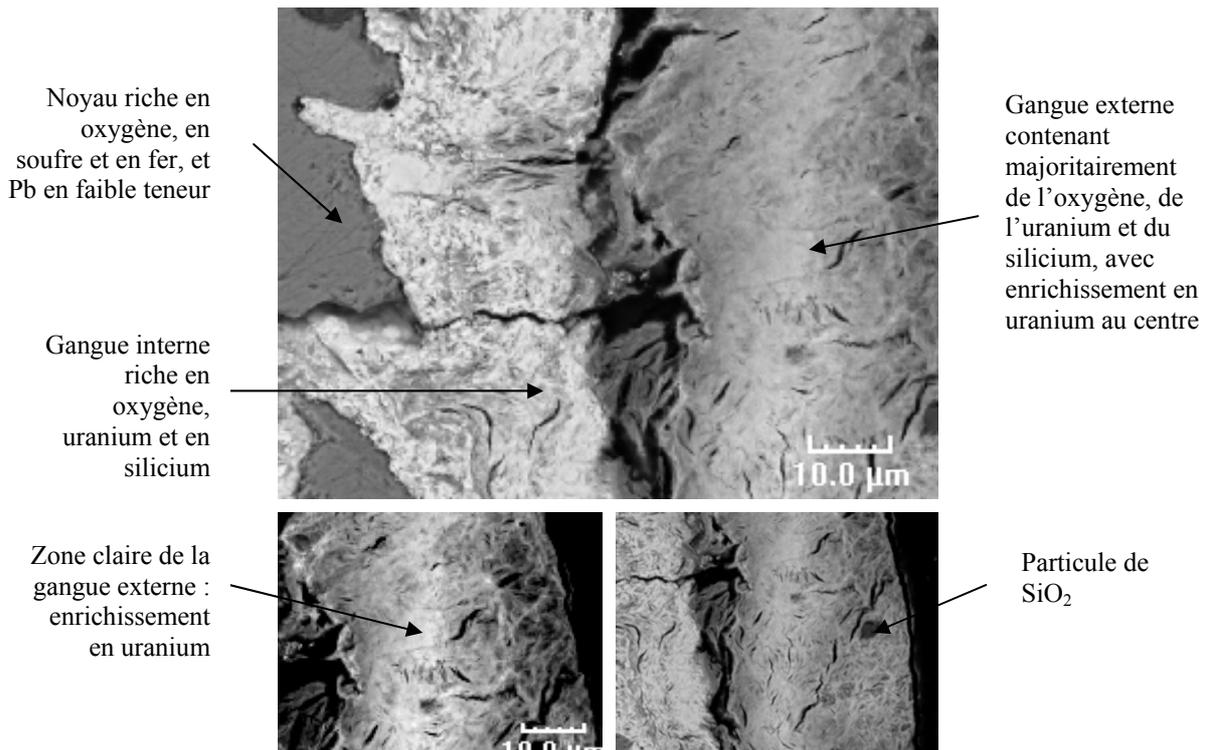


Figure 7 : Composition d'une sphérule provenant du gisement du Chardon

Les cartographies X (annexe 4.3) effectuées sur l'ensemble de l'échantillon permettent de montrer les associations et la répartition des éléments chimiques au sein de l'échantillon. Ces cartographies réalisées à différents grossissements confirment les résultats précédents :

- **Association entre l'uranium et le silicium dans la gangue.** Cette zone est majoritairement constituée d'uranium, de silicium et d'oxygène, ce qui est cohérent avec la présence de **coffinite** détectée par diffraction des rayons X. Une séparation manuelle de la gangue du reste de l'échantillon a été entreprise sous microscope optique. L'analyse par DRX de cette fraction confirme bien la présence de coffinite dans la gangue des sphérules (annexe 4.4).
- **Association entre le fer et le soufre dans le noyau.** Ceci correspond probablement à la phase **pyrite** (FeS_2) identifiée par diffraction des rayons X. Les analyses EDS ont mis en évidence la présence de plomb en faible teneur dans cette partie de l'échantillon, ce qui est cohérent avec la présence de **galène** (PbS) identifiée par diffraction des rayons X.

Les rapports atomiques U/Si le long de la gangue (annexe 4.5) sont compris entre 0,1 et 0,76. Ces rapports sont éloignés de 1 (rapport atomique U/Si théorique de la coffinite pure). Ils

peuvent s'expliquer par des substitutions de l'uranium par d'autres cations comme le calcium mais également par la présence de quartz identifié par diffraction des rayons X et analyse MEB.

Ainsi, la formule de la coffinite naturelle de type $(U,Ca,Y)[(Si,P)O_4]$ reportée sur le diffractogramme de poudre (Figure 4), n'est pas totalement validée par les analyses élémentaires (absence de détection de l'yttrium et du phosphate). Cependant, nous avons déjà remarqué que la DRX ne permet pas de distinguer une coffinite avec ou sans substitution des atomes uranium et/ou silicium par des impuretés. Les résultats des cartographies X (annexe 4.3) semblent néanmoins montrer des associations uranium-calcium. Il est impossible avec les techniques utilisées (DRX, EDS, Cartographies X) de connaître la contribution des différentes impuretés détectées (calcium, aluminium...) : substitution, insertion ou micro/nano-inclusions

Analyse par microsonde électronique :

L'étude par microsonde électronique de Cathelineau [Cathelineau 82] sur des échantillons de coffinite de la mine du Chardon, renseigne quantitativement sur les éléments pouvant être présents dans nos échantillons de même provenance (en considérant une minéralogie homogène sur tout l'échantillonnage). Les résultats en pourcentage massique, reportés dans le Tableau 2, sont une moyenne effectuée sur quatre analyses.

Tableau 2 : Analyse microsonde électronique d'échantillons de coffinite de la mine du Chardon [Cathelineau 82]

oxyde	UO ₂	ThO ₂	PbO	CaO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅
% massique	70,29	-	0,40	2,10	0,10	17,89	1,05

Cathelineau [Cathelineau 82] relève une teneur en plomb faible et déprimée par rapport à celle des pechblendes présentes sur le site. Il explique cette dépression, soit par un âge plus jeune qui entraîne une formation de plomb radiogénique moindre, soit par l'incorporation plus difficile du plomb dans le réseau de ce silicate, hypothèse déjà avancée par Cuney [Cuney 78]. Le phosphate, en faible teneur, peut être incorporé dans la structure de la coffinite par des substitutions silicium-phosphate. Cathelineau [Cathelineau 82] propose, d'après les analyses par microsonde électronique, une formule structurale de la coffinite : Si = 0,99, U = 0,87, Ca = 0,12, Fe = 0,99. Le degré d'hydratation de ces échantillons n'a pu être déduit par microsonde électronique à cause de l'absence de standard ayant un degré d'hydratation connu.

I.3.3 - Analyse de la surface par XPS

I.3.3.1 - Principe de l'XPS

La Spectroscopie Photoélectronique X, ou Spectroscopie de Photoelectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray Photoemission Spectroscopy : XPS), anciennement nommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : Spectroscopie d'Electron pour Analyse Chimique) a été mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années soixante, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le Prix Nobel en 1981. L'échantillon est irradié par rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes, par effet photoélectrique. L'énergie cinétique, E_c , de ces photoélectrons, est mesurée ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. La relation d'Einstein, $E_c = hv - E_L$, permet de calculer l'énergie de liaison, E_L , pour un pic donné, puisque le rayon X incident a une fréquence, ν , constante et connue.

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS caractéristiques de l'atome ; alors que l'information chimique (essentiellement le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, puisque cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface des pics.

L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), technique d'extrême surface (inférieur à 10 nm), fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation.

I.3.3.2 - Résultats d'analyse

Un grain réduit en poudre a été soumis à une analyse XPS afin de déterminer sa composition ainsi que le degré d'oxydation de divers éléments, en particulier l'uranium. Les orbitales considérées dans notre études sont C 1s, U 4f, U 5f, Si 2p, Fe 2p, S 2p et O 1s.

L'appareillage utilisé est un spectromètre VG ESCALAB 220i-XL. La source monochromatique est un faisceau de 100 μm à 1 mm de diamètre de faible intensité, ayant pour énergie la raie K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV). La twin anode non monochromatique est composée d'une anode d'aluminium et de magnésium faisant intervenir les raies K_{α} de l'aluminium et du magnésium (1253 eV) ainsi que leurs pics secondaires. Les photoélectrons sont captés par un analyseur combinant six détecteurs Channeltron qui les sélectionne selon leur énergie cinétique.

Une première analyse effectuée à l'aide de la source monochromatique avec une tension de 10 kV et un courant de 5 mA, montre une résolution optimale mais un bruit de fond important ainsi qu'un décalage de pics d'environ 10 eV dû au phénomène de charge. Pour palier à ces inconvénients, une analyse a été effectuée avec la twin anode de tension 15 kV et d'intensité 20 mA en utilisant la raie K_{α} de l'aluminium. L'intensité des pics est plus importante, mais la résolution des pics est inférieure comparée à celle obtenue avec la source monochromatique (faisceau plus gros et absence de filtrage des pics satellites). L'effet de charge est atténué. Le décalage des raies a été réduit à 1,55 eV d'après la position du pic du carbone 1S pris comme référence. Les différents pics ont été indexés et déconvolués de façon à obtenir des largeurs à mi hauteurs de l'ordre de 2,5 eV et un rapport L/G (courbe lorentzienne/courbe gaussienne) de 0,3. Le bruit de fond est soustrait par la méthode de Shirley [Shirley 72]. Les résultats d'analyse XPS sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Analyse XPS sur un échantillon de coffinite du Chardon (Vendée, France) avec correction par rapport au pic du carbone de contamination (285 eV)

Nom	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution
pics C 1s	285,0 286,3 288,8	Carbone de contamination
pics Fe 2p	710,9 715,4 712,7 718,2	FeS ₂ exposé à l'air Satellite de Fe(II) (Fe) ₂ (SO ₄) ₃ Satellite de Fe(III)
pics S 2p	170,0	Sulfates
pics O 1s	532,0 533,2	non attribué non attribué
pics Si 2p	103,7 107,0	non attribué non attribué
pics U 4f	381,8 383,3	non attribué non attribué

La présence de sulfure de fer (II) est confirmée par la présence des pics à 710,9 et 715,4 eV. Les pics à 712,7 et 718,2 eV révèlent la présence de sulfates de fer (II) provenant probablement de l'oxydation du noyau de sulfure. Le pic du soufre 2p corrobore l'oxydation de l'élément soufre présent dans la pyrite.

L'oxygène devrait présenter un pic caractéristique des oxydes à 530 eV. Or, le premier pic est positionné à 532 eV. Le second pic du silicium ne coïncide avec aucun pic connu d'espèce de silicium. L'uranium fait intervenir deux composantes dont la seconde est en dehors de la zone d'énergie de liaison des espèces uranifères. L'analyse des pics de l'oxygène, du silicium et de l'uranium converge vers l'hypothèse qu'il y a une charge différentielle au sein de l'échantillon : les éléments fer et soufre sont associés en une espèce moins isolante (FeS_2 d'après les énergies de liaison) que le reste de l'échantillon. Les éléments oxygène, silicium et uranium forment un matériau isolant.

Pour analyser les pics des éléments oxygène, silicium et uranium, une seconde correction a été menée. Celle-ci s'est effectuée à partir de l'uranium car l'oxygène est présent à la fois dans l'espèce semi-conductrice (FeS_2 oxydée) et dans celle isolante, tandis que le silicium donne plusieurs valeurs pour les silicates. Différentes valeurs pour la raie 4f de U(IV) sont proposées dans la littérature, allant de 379,6 à 380,4 eV. Une valeur intermédiaire de 380,2 eV (soit une charge de 3,15 eV) a été utilisée pour effectuer la deuxième correction. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Analyse XPS avec correction par rapport au pic de l'uranium IV (380,2 eV)

Nom		Energie de liaison corrigée (eV)	Aire	Attribution
pics U 4f	A	380,2	48845	U(IV)
	B	381,7	60315	U(VI)
pics Si 2p	A	102,1	12404	Silicates
	B	105,4	4167	Silicates
pics O 1s	A	530,4	88026	Oxydes
	B	531,6	120871	Silicates

La déconvolution des pics est cohérente avec la présence de coffinite (silicate d'uranium IV). Mais d'après l'aire des pics, **l'uranium au degré d'oxydation VI représente environ 55% de l'uranium total en surface** (voir la déconvolution du pic U-4f sur la Figure 8). Une si

grande proportion d'uranium(VI), combinée avec la détection de la coffinite, seule phase uranifère identifiée par DRX, est assez surprenante. La présence de coffinite en solution solide avec une phase d'uranium(VI) dans cette proportion, devrait se répercuter sur les distances de liaison du cristal et donc sur le diffractogramme. Il serait d'ailleurs impossible que la coffinite puisse intégrer dans sa structure une si grande quantité d'uranium(VI). Il est alors plus probable que la **coffinite soit mélangée à une/des autre(s) phase(s) d'uranium oxydé mal cristallisées (car non détectées par DRX).**

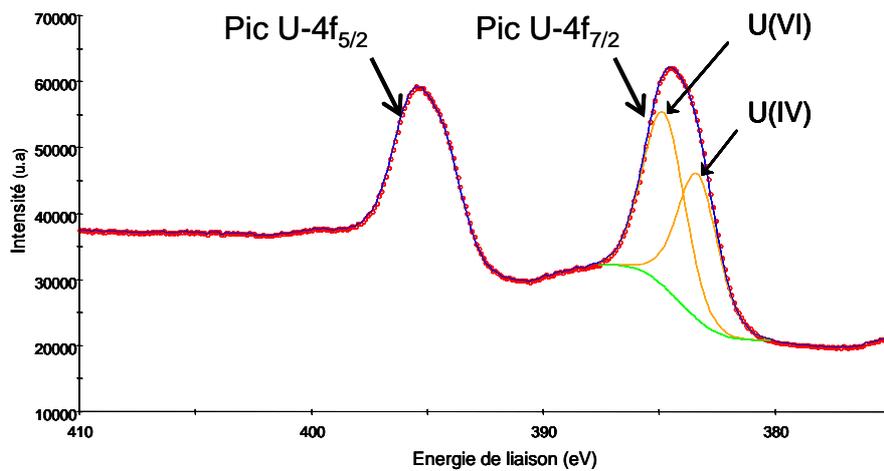


Figure 8 : Déconvolution du pic U-4f_{7/2} (échantillon de coffinite du gisement du Chardon avant lixiviation)

I.4 - Conclusion sur la caractérisation des échantillons de coffinite naturelle

La présence de coffinite n'est pas confirmée dans les échantillons de Temple Mountain par les analyses de diffraction des rayons X.

Le diffractogramme de l'échantillon du Chardon (Figure 4) révèle la présence de la coffinite, de la pyrite, du quartz, de la galène ainsi que de nombreuses impuretés. Malgré la présence de ces impuretés, des mises en solution de ces échantillons ont été réalisées pour tenter de déduire des valeurs de solubilité de la coffinite. **Une des difficultés a été d'éliminer au préalable la contribution de l'uranium(VI) (de l'ordre de 55% de l'uranium total).**

II - Lixiviation de la coffinite du gisement du Chardon

Les échantillons de coffinite naturelle, réduits en poudre ont été mis au contact d'une solution de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'éliminer la contribution de l'uranium VI dans le solide. La présence des ions carbonate favorise, en effet, le relâchement de l'uranium(VI) du solide vers la solution grâce à la haute stabilité des complexes carbonate d'uranyle en solution. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous. Bien qu'il ait été montré plus haut qu'il était possible d'effectuer la séparation de la coffinite avec la gangue de pyrite, elle n'a pas été réalisée pour les essais de solubilité. En effet, la présence de pyrite n'affectera pas la solubilité de la coffinite. Au contraire, la pyrite, systématiquement présente au côté de la coffinite dans les milieux naturels, nous permettra de maintenir un milieu réducteur (à l'équilibre $\text{FeS}_2/\text{S}^\circ$ ou $\text{FeS}_2/\text{SO}_4^{2-}$ suivant $\text{S}(\text{total})$) indispensable et représentatif dans nos essais.

II.1 - Etapes du lavage de la coffinite naturelle à 25°C

- 1) Broyage de plusieurs grains de coffinite en une poudre très fine sous atmosphère contrôlée ($[\text{O}_2] < 0,1 \text{ ppm}$).
- 2) Analyse par diffraction des rayons X de la poudre. Le diffractogramme obtenu est similaire à celui de la Figure 4. La poudre contient de la coffinite, du quartz, de la pyrite (FeS_2) et des impuretés (calcium, aluminium, magnésium, plomb, yttrium, potassium, zirconium, phosphore...). La pyrite jouera donc le rôle de tampon redox.
- 3) Lavage ultrasonique de la poudre.
- 4) Préparation des batchs. Il s'agit de faire un compromis entre la faible quantité d'échantillon disponible (de l'ordre de 200 mg) et le nombre d'essais à réaliser. Le rapport m/V (= masse de poudre/volume de lixiviant) est la variable du système. Dix essais sont préparés dans des tubes de 10 mL de contenance. Les masses de poudre contenant le mélange coffinite-pyrite sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Masse de poudre Coffinite-Pyrite provenant du Chardon, utilisée pour les différents essais (numérotés de 1 à 10)

N° tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
masse (mg)	10,9	10,4	9,6	10,4	9,1	10,1	9,4	12,4	81,7	5
m/V (g/L)	1	1	1	1	0,9	1	0,9	1,2	8,2	0,5

- 5) Préparation de la solution NaHCO_3 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution d'hydrogencarbonate a été préalablement dégazée par $\text{CO}_2(\text{g})$, puis $\text{H}_2(\text{g})$. Le pH est ajusté à 8 avec HCl

0,1 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. La solution est laissée 24 heures sous vide dans le sas avant d'être introduite dans la boîte à gants anoxique (P(O₂) < 1ppm) où le pH de la solution est vérifiée une seconde fois.

- 6) Lavage du solide à température ambiante. Dans chaque tube, 10 mL de solution carbonatée 0,1 mol.L⁻¹ sont introduits en présence de la poudre de coffinite naturelle broyée. Les tubes sont placés sur un banc d'agitation. A différents intervalles, les tubes sont centrifugés (5000g), le surnageant est filtré (0,22 µm, nylon) et la concentration de l'uranium en solution est mesurée sur une aliquote par spectroscopie Laser [Meinrath 99].
- 7) L'opération précédente est a priori réitérée jusqu'à la disparition complète de la contribution de l'uranium(VI) en solution.

II.2 - Résultats

II.2.1 - Analyse des solutions

La solution est renouvelée entièrement dans chaque tube afin de réduire le temps de lavage nécessaire pour dissoudre l'uranium (VI) présent dans la poudre. La solution a été renouvelée 25 fois en 45 jours.

La Figure 9 et la Figure 10 montrent les concentrations en uranium mesurées par Scintrex lors des premiers lavages avec la solution de NaHCO₃ 0,1 M, pour les essais avec m/V = 1 ± 0,1 g.L⁻¹, m/V = 8,2 g.L⁻¹, m/V = 0,5 g.L⁻¹ de poudre en fonction du temps.

Les barres d'erreur illustrent la dispersion des concentrations en uranium sur les répliques des essais avec m/V = 1 g/L. Pour ce rapport, la concentration en uranium décroît d'un ordre de grandeur au bout de quelques minutes à 3 heures, puis recroît à la valeur initiale pour des temps de contact plus longs (24 heures) avec la solution de carbonate.

Le même profil (décroissance de la concentration en uranium pour des temps courts, puis augmentation) est observé pour les autres rapports m/V = 8,2 g/L et m/V = 0,5 g/L, mais il semble néanmoins avoir un décalage en fonction du rapport m/V. Plus le rapport m/V est grand, plus la concentration d'uranium relâché en solution est grande. La concentration de

l'uranium en solution semble donc contrôlée par la dissolution d'une phase contenant de l'uranium(VI) et non par sa solubilité.

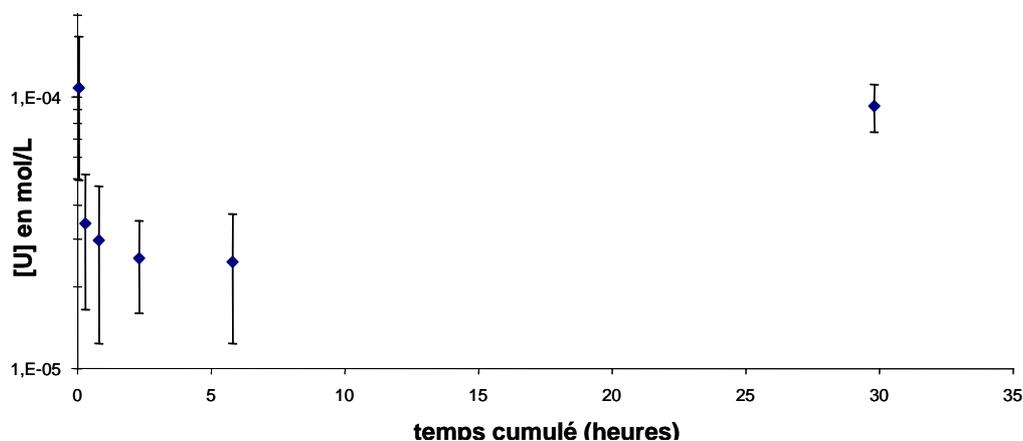


Figure 9 : Concentration de l'uranium en mol.L⁻¹ à chaque lavage en fonction du temps de contact cumulé (heures) avec la solution de NaHCO₃ 0,1 mol.L⁻¹, m/V = 1 g.L⁻¹

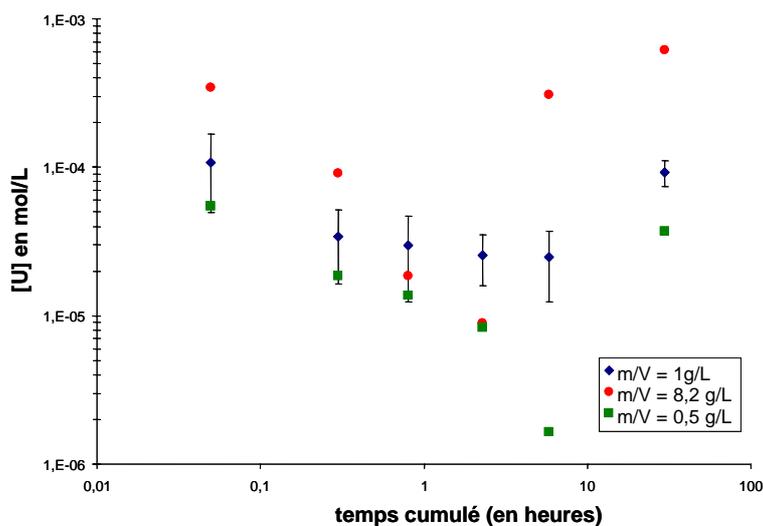


Figure 10 : Concentration de l'uranium en mol.L⁻¹ à chaque lavage en fonction du temps de contact cumulé (heures) avec la solution de NaHCO₃ 0,1 mol.L⁻¹, m/V = 1 g.L⁻¹, m/V = 8,2 g.L⁻¹, m/V = 0,5 g.L⁻¹

Afin d'accélérer le processus de dissolution de cette phase, les solides de chaque tube sont laissés séchés une journée à l'atmosphère de la boîte après avoir retiré la dernière solution de NaHCO₃. Les solides ont subi trois lavages successifs avec une solution HCl 0,1 mol.L⁻¹ dégazée. Puis, le protocole initial a été réitéré. La concentration en uranium remobilisée en solution pour chaque tube est restée élevée : de 10⁻⁷ à 10⁻⁴ mol.L⁻¹ en moyenne (Figure 11).

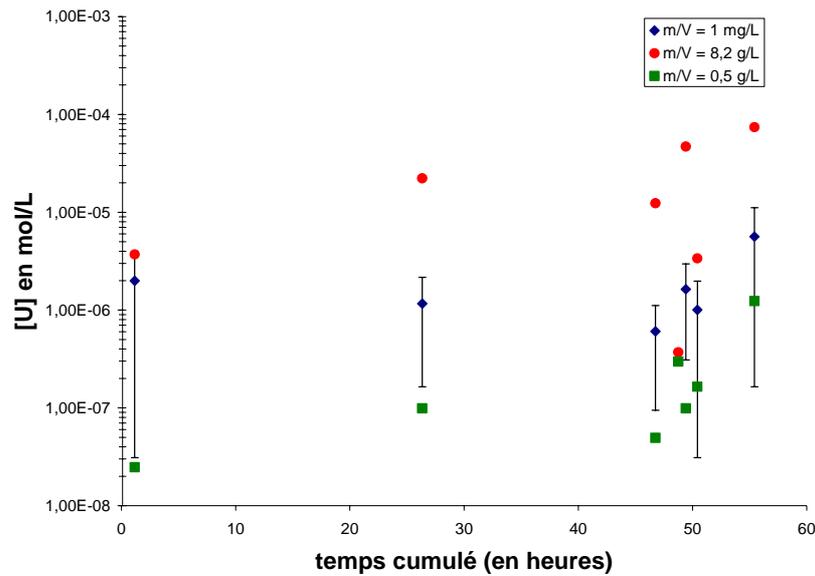


Figure 11 : Concentration de l'uranium en mol.L⁻¹ pour les derniers lavages avec la solution de NaHCO₃ 0,1 mol.L⁻¹ en fonction du temps de contact cumulé (heures), m/V = 1 g.L⁻¹, m/V = 8,2 g.L⁻¹, m/V = 0,5 g.L⁻¹

Les barres d'erreur de la Figure 11 illustrent la dispersion des concentrations en uranium sur les répliques des essais avec m/V = 1 g.L⁻¹.

La concentration finale en uranium pour chaque tube a baissé en moyenne de 0,5 à 1,5 d'ordre de grandeur. La quasi-totalité du solide s'est dissoute pour les essais de plus petit rapport m/V (m/V = 0,5 g.L⁻¹ et m/V = 1 g.L⁻¹).

Nous n'avons pas poussé plus en avant le lavage du solide pour l'essai m/V = 8,2 g.L⁻¹ afin de pouvoir caractériser le solide restant. En considérant que plus de 50% de l'uranium total a été relâché (vu la dissolution quasi complète des solides pour les essais m/V = 0,5 g.L⁻¹ et m/V = 1 g.L⁻¹), nous sommes dans un domaine observable par microscope électronique à balayage. Nous avons donc entrepris la caractérisation du solide sur l'essai m/V = 8,2 g.L⁻¹.

II.2.2 - Caractérisation du solide pour l'essai m/V = 8,2 g.L⁻¹

La solution du tube n° 9 a été filtrée sous atmosphère d'azote, à l'aide d'une pompe à vide. Le filtre a été placé dans un dessiccateur rempli d'argon afin de limiter son exposition à l'air avant sa caractérisation. Cet échantillon a été caractérisé à l'aide d'un diffractomètre INEL (Figure 12) possédant un détecteur courbe et utilisant la raie K_α du cobalt (1,7809 Å). La configuration du détecteur permet des acquisitions très rapides (quelques minutes).



Figure 12 : Diffractomètre INEL possédant un détecteur courbe.

Le diffractogramme obtenu (Figure 13) montre que le solide referme quasiment les mêmes phases présentes initialement, c'est-à-dire :

- la coffinite, de formule $USiO_4$,
- la pyrite FeS_2 ,
- la galène PbS .

Néanmoins, la présence de quartz n'est pas évidente.

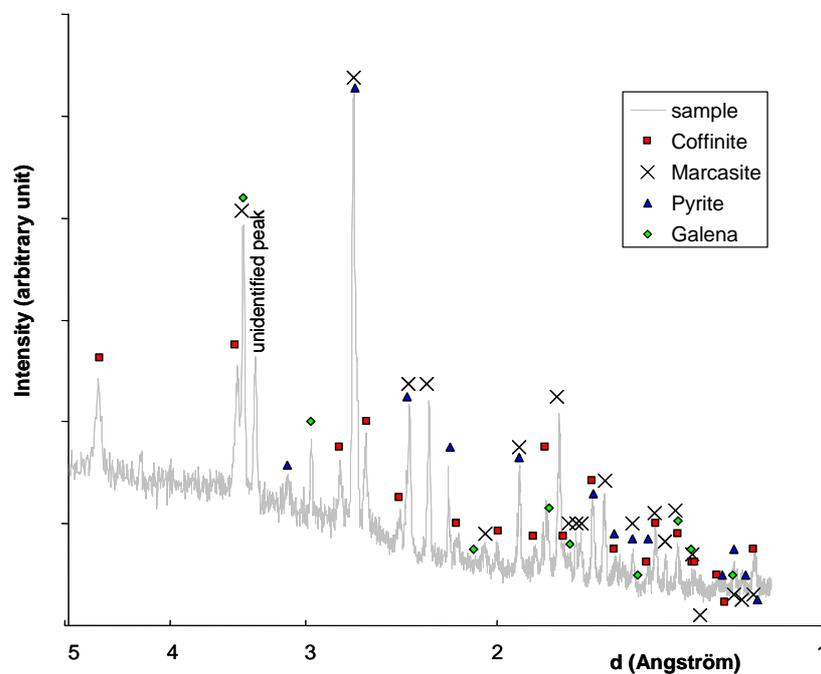


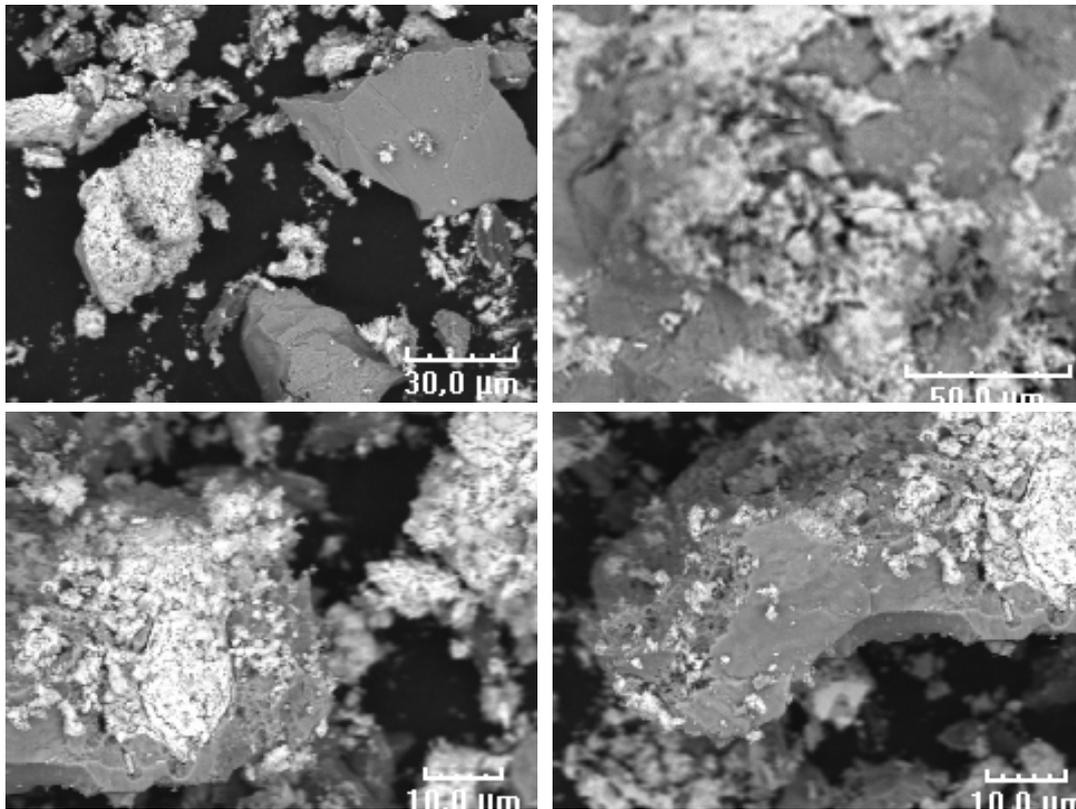
Figure 13 : Diffractogramme de poudre du solide en fin d'essai $m/V = 8,2 \text{ g.L}^{-1}$

II.2.3 - Caractérisation au Microscope électronique à balayage

La poudre provenant de l'essai $m/V = 8,2$ g/L a été fixée sur un porte échantillon à l'aide d'un scotch carboné, puis métallisée au carbone. Deux phases sont observées essentiellement :

- une première composée de gros grains (de quelques dizaines à plusieurs centaines de μm) aux bords bien définis (phase gris foncée Figures 14),
- une deuxième composée de cristaux de taille inférieure au micromètre et bien dispersée (phase gris clair Figures 14).

Malgré la précaution prise de métalliser au préalable l'échantillon au carbone, la phase plus claire charge sous le faisceau électronique.



Figures 14 : Observation MEB du solide en fin d'essai $m/V = 8,2$ g/L

Des analyses EDS ont été réalisées sur ces deux phases (annexe 4.6). Ces analyses montrent que la phase gris foncé, aux bords bien définis, est principalement composée des éléments fer et soufre correspondant à la pyrite (FeS_2). La phase gris-clair contient majoritairement les éléments uranium et silicium, correspondant vraisemblablement aux particules de coffinite identifiée en diffraction des rayons X. Comme les analyses effectuées sur le solide avant

lixiviation, on observe la présence de calcium, aluminium. Par contre, la présence de vanadium et de baryum n'a pas été observée initialement et proviennent probablement de la variabilité de composition d'un échantillon naturel.

Les rapports atomiques U/Si sont très variables (0,36 à 5,88) à la surface de l'échantillon. Ces variations ne peuvent s'expliquer par la présence de coffinite seule, avec différents degrés de substitutions et indiqueraient plutôt une répartition hétérogène de différentes phases silicatées et mal cristallisées (non détectées en DRX).

II.2.4 - Analyse de la surface par XPS

La Figure 15 représente les spectres XPS de valence normalisés par rapport au pic U-5f des échantillons du Chardon avant et après lixiviation. On remarque l'augmentation du pic U-5f après lixiviation. La proportion de l'uranium(IV) au sein du solide a donc augmenté.

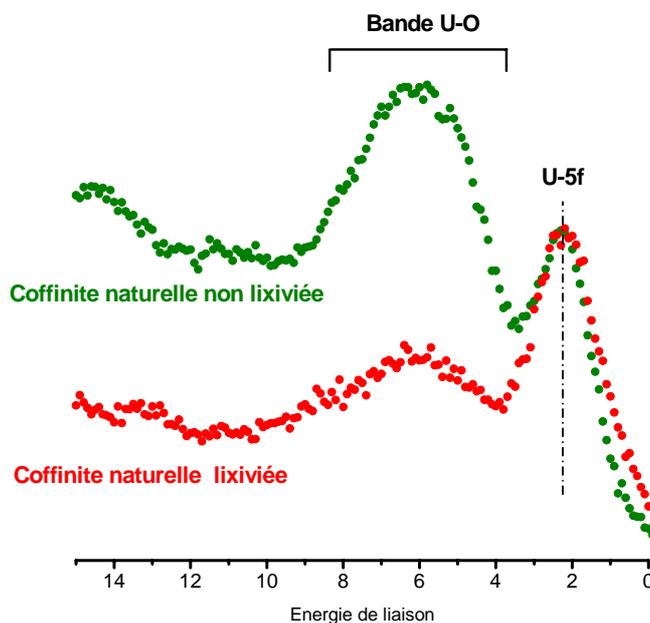


Figure 15 : Spectres XPS de valence (normalisés par rapport au pic U-5f)

Le même phénomène de charge, observé sur l'échantillon non lixivié, se reproduit pour les éléments U, O et Si. Malgré la première correction par rapport à la position du pic du carbone, le pic d'U-4f est positionné à 381,3 eV, or les raies de U-4f sont situées entre 379,6 et

380,4 eV. Le pic d'U-4f a été déconvolué (Figure 16). Le pic satellite situé à 6 eV du pic relatif à U(IV) confirme bien la présence d'uranium (IV).

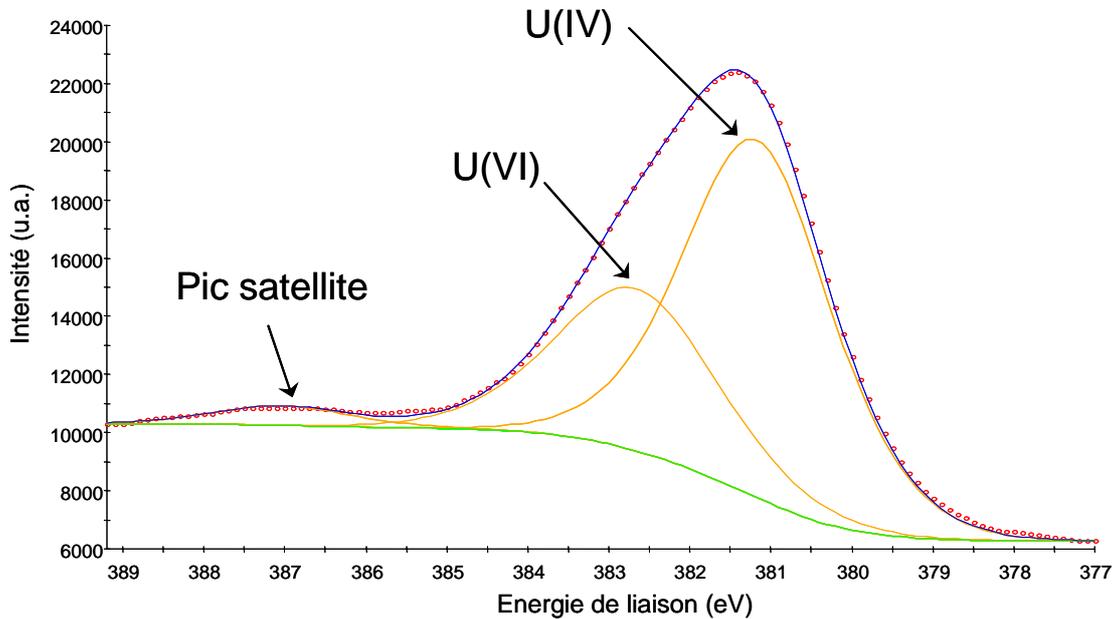


Figure 16 : Déconvolution du pic U-4f

L'intégration des pics relatifs à U(VI) et U(IV) indique que dans **l'échantillon lixivié, la concentration en uranium (IV) est de l'ordre de 73% de l'uranium total.**

La présence de pyrite est confirmée par le pic de Fe-2p à 707 eV (pointillés rouge sur la Figure 17). Contrairement au spectre de l'état initial eV (pointillés vert sur la Figure 17), aucun pic correspondant à du fer (III) n'est observé.

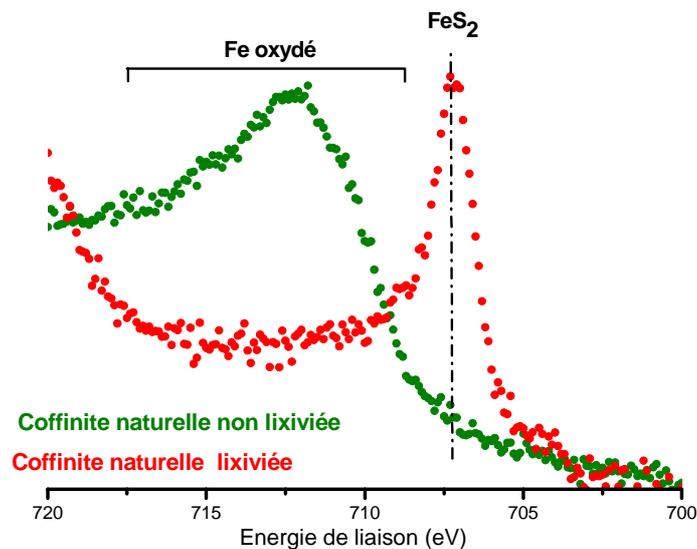


Figure 17 : Spectres XPS Fe-2p_{3/2}

La dissolution de l'oxyde de Fe(III) atteste des conditions redox favorables réunies lors de la lixiviation des échantillons de coffinite. Cependant, l'élimination totale de l'uranium(VI) dans les différents tests de lixiviation n'a pas pu être effectuée avant la dissolution totale de l'échantillon.

Les différents phénomènes observés au cours des lavages :

- dissolution totale des échantillons menés avec les plus faibles rapports m/V,
- impossibilité d'éliminer l'uranium(VI) du solide avant la dissolution complète de l'échantillon,

montrent que **les échantillons sélectionnés sont impropres à la détermination de la solubilité de la coffinite. Une solubilité inférieure à $10^{-9,5}$ mol.L⁻¹, celle attendue pour UO₂(s), n'a pas été observée.**

III - Conclusion

Nous avons pu obtenir un ensemble d'échantillons de coffinite naturelle provenant du gisement du Chardon (Vendée, France). Les résultats obtenus à partir des différentes techniques d'analyses structurale (DRX) et élémentaires (EDS), ainsi que d'observation (MEB) ont permis d'identifier la composition au sein d'une sphérule. Celle-ci contient un noyau majoritairement constitué de pyrite et de galène en faible quantité. La gangue interne et externe de la sphérule contient majoritairement de la coffinite et du quartz en minorité. De nombreuses impuretés, comme le calcium ou l'aluminium ont été détectées en très faible quantité. Ces impuretés peuvent être présentes en inclusion (micro/nano-cristaux), substitution ou insertion dans la coffinite. Avec les données collectées, il nous est impossible de favoriser une hypothèse.

L'analyse par XPS montre que **l'uranium (IV) représente seulement 45 % de l'uranium**. L'agencement des phases entre elles peut confirmer l'hypothèse du mécanisme de formation de Goldhaber [Goldhaber 87] : l'uranium(VI) se réduirait au contact de la pyrite et précipiterait en coffinite dans des eaux riches en silice dissoute.

Le lavage par une solution carbonatée de plusieurs échantillons de coffinite du gisement du Chardon a conduit à leur dissolution dans les conditions : m/V = 0,5 et 1 g.L⁻¹ et n'a pas permis d'établir une limite de solubilité. La concentration d'uranium en solution est restée

élevée dans tous les essais (entre 10^{-6} et 10^{-4} mol.L⁻¹). Seul l'essai à m/V plus élevé a permis de caractériser le produit final. L'échantillon lixivié possède le même diffractogramme qu'à l'état initial. Les phases pyrite, quartz, galène et coffinite sont toujours présentes. **La teneur en uranium(VI) reste encore élevée : 27% d'après les analyses XPS**, mais n'est plus la composante majoritaire. L'origine de la contribution de l'uranium(VI) dans les échantillons n'a pas pu être déterminée par analyses DRX, où seule la coffinite a été détectée comme phase uranifère. La contribution de l'uranium(VI) ne peut s'expliquer uniquement par une solution solide U(IV)/U(VI), stabilisée par des substitutions de types $\text{Ca}^{2+} + \text{U}^{6+} = 2 \text{U}^{4+}$ au sein de la coffinite. En effet, la teneur en calcium d'après les résultats de microsonde électronique est de l'ordre de 2%, alors que la proportion d'uranium(VI) atteint presque 30% de l'uranium total après lixiviation (et dépasse les 50% à l'état initial).

La présence de l'uranium(VI) au sein de l'échantillon, peut s'expliquer plus probablement par :

- la présence d'inclusions d'uranium(VI) de très petites tailles (nano/microinclusion) ou mal cristallisées ;
- la métamictisation partielle du réseau de coffinite, ce qui est systématiquement le cas des silicates très riches en uranium et/ou thorium (tels que thorite, zircon, allanite, britholite...). La fragilité de la coffinite naturelle est attestée par les pertes de plomb radiogéniques importantes toujours observées dans ces minéraux*.

Le lavage de la coffinite par une solution de 0,1 mol.L⁻¹ en NaHCO₃, a entraîné l'élimination des impuretés contenues dans la coffinite en grande partie. Néanmoins, **la teneur en uranium(VI) encore non négligeable, ne permet pas d'envisager l'obtention de constante de solubilité de l'uranium(IV) avec ce type de solide.**

Au vu des diverses difficultés à :

- synthétiser la coffinite (problème cinétique ?),
- isoler en quantité pondérale la coffinite d'un échantillon naturel,
- étudier sa solubilité au travers d'échantillons naturels (association avec U(VI)),
- confirmer les calculs thermodynamiques (constantes estimées à partir de compositions d'eaux naturelles en équilibre avec coffinite, quartz, uraninite...),

* Communication avec M. Cuney

nous avons voulu étudier, par une série d'expériences simulant les eaux représentatives d'un stockage géologique profond (favorables à la formation de coffinite d'après les calculs géochimiques), la nature des phases uranifères précipités. Ce travail est l'objet de la dernière partie de cette thèse.

Chapitre 4 : Etude du
comportement de l'uranium
dans un milieu simulant les
conditions physico-chimiques
d'un stockage géologique
profond

I - Présentation et résumé	129
II - Etude : article "On U-Si Phases Precipitated in H₂ Saturated Synthetic Groundwater"	133

Liste des figures

<i>Figure 1: TEM image of the light yellow-green precipitate (boltwoodite) collected from the experiment 1.1</i>	139
<i>Figure 2: Analysis of U(IV)/U(VI) ratio of the boltwoodite after dissolution and selective separation by anion exchange method</i>	141
<i>Figure 3: XRD films of the black precipitate on the Pt foil (top of the figure) and of an UO₂ reference sample (bottom of the figure)</i>	141
<i>Figure 4: SEM image – EDS mapping of the U-Si phase precipitated on Pt foil</i>	143
<i>Figure 5: Predominance diagram of solid uranium phases, calculated in the experimental conditions of batch 1.1, at pH 8. K_s values used are from Guillaumont et al. (2003), except for boltwoodite in the diagram b, with an adjusted log₁₀K_s^o value of 3.4</i>	145
<i>Figure 6: Predominance diagram of uranium in the conditions of experiment 1.2 (pH 8). The K_s values used are from Guillaumont et al. (2003), except for boltwoodite (adjusted log₁₀K_s^o = 3.4) and for “X phase” (adjusted log₁₀K_s^o = -10.8)</i>	147

Liste des tableaux

<i>Table 1: Conditions used for the experiments</i>	138
<i>Table 2: Main XRD diffraction patterns of light green-yellow precipitate on the bottom of the vessel in experiment 1.1, and of boltwoodite</i>	139
<i>Table 3: The XRD patterns of the “X phase” precipitated on Pt foil</i>	142
<i>Table 4: XRD diffraction pattern of the dark green coloured precipitate from autoclave</i>	144

I - Présentation et résumé

Par la série d'expériences décrite dans ce chapitre, nous avons voulu simuler les conditions représentatives du champ proche du combustible dans le cas d'un stockage en profondeur. L'objectif majeur a été d'observer l'influence des silicates et du milieu réducteur (imposé par l'environnement géologique et par la production de dihydrogène lors de la corrosion anoxique du conteneur) sur la nature des phases uranifères néoformées, tout en sachant que les conditions imposées sont a priori favorables à la formation de coffinite d'après les calculs géochimiques. Cette partie est présentée sous forme d'un article devant être soumis prochainement à la revue *Journal of Nuclear Materials*. Un bref résumé en français introduit cet article.

Dans la première partie de ce travail, « Batch Experiments under H₂ flushing », les conditions réductrices ont été obtenues par bullage de dihydrogène en présence d'un morceau de platine pour catalyser la réduction de la solution contenant 10⁻³ mol.L⁻¹ de SiO₂(aq), 2.10⁻³ mol.L⁻¹ de NaHCO₃, 10⁻³ mol.L⁻¹ de NaCl, et 0,42.10⁻³ mol.L⁻¹ d'UO₂²⁺(aq). Un autre essai a été réalisé en ajoutant 0,5.10⁻³ mol.L⁻¹ de K₂HPO₄, afin d'évaluer l'effet des ions phosphate et de voir s'ils ne pourraient pas jouer le rôle de catalyseur pour la formation de coffinite. En effet, nous avons vu au premier chapitre qu'en milieu naturel, la coffinite présente souvent des compositions intermédiaires entre la coffinite et la ningyoite ((U,Ca,Ce)₂(PO₄)₂·(H₂O)₁₋₂) du fait de l'existence d'une solution solide entre les atomes de silicium et de phosphore.

En présence de phosphate, la formation de boltwoodite a été observée (silicate d'uranium(VI) de formule Na(UO₂)SiO₃(OH)·1,5H₂O) ainsi que du dioxyde d'uranium sur l'électrode de platine (phases caractérisées par diffraction de rayons X). La concentration d'uranium mesurée en solution était de l'ordre de 10⁻⁹ mol.L⁻¹. Le rapport U(IV)/U(VI) a été mesuré dans le solide après dissolution puis rétention sélective de U(VI) sur une résine anionique en milieu HCL 4,5 mol.L⁻¹ tandis que U(IV) reste en phase aqueuse sous forme cationique. Le rapport U(IV)/U(VI) mesuré dans la boltwoodite est alors de 42%, ce qui est contradictoire avec la composition de ce minéral. Il s'est probablement produit un phénomène épitaxique. La boltwoodite aurait précipité

lorsque les conditions réductrices n'étaient pas totales en début d'expérience. Au contact de l'électrode de platine, l'uranium(VI) en solution s'est réduit et a précipité sous forme UO_2 . La solution aqueuse se serait retrouvée en déséquilibre avec la boltwoodite, entraînant sa dissolution, et/ou la réduction des sites de surface du minéral. Néanmoins, la dissolution de la boltwoodite est beaucoup plus lente que la réduction de la solution (comme en atteste la faible concentration d'uranium en solution de $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, contre la solubilité de la boltwoodite beaucoup plus élevée). Un minéral d'uranium(IV) amorphe (non détecté aux rayons X) pourrait avoir crû à la surface de la boltwoodite.

Dans un autre essai, réalisé en absence de phosphate, nous constatons, à la surface de l'électrode de platine, **la formation d'une phase solide non répertoriée** (phase X). L'utilisation du logiciel PERUM (en vue de prévoir son système cristallin) montre que toutes les raies observées sur le diffractogramme (DRX) peuvent s'expliquer par la présence d'un minéral unique, de système cristallin monoclinique, dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 15,10 \text{ \AA}$, $b = 6,68 \text{ \AA}$, $c = 10,13 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 94,3^\circ$ et $\gamma = 90,0^\circ$. L'analyse par EDS montre une **composition atomique élémentaire de 40 % uranium, 35 % silicium et 25 % de sodium**. Le minéral peut contenir des carbonates ; mais ils ne peuvent être identifiés par l'analyse EDS à cause de la présence du carbone de contamination (métallisation au carbone). L'analyse en solution de ce minéral, une fois dissout, montre qu'il contient **plus de 92 % d'uranium(IV)**.

Les expériences menées dans la deuxième partie ont été réalisées en modifiant des paramètres du protocole de synthèse de la coffinite de Fuchs *et al.* [Fuchs 59], voir chapitre 1. L'ordre d'ajout des différents réactifs a été modifié, réduisant une solution de $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$ en présence de carbonate. Le produit obtenu est **un mélange d' UO_2 et de la phase X** précédemment identifiée. La formule brute proposée pour cette phase à partir des analyses EDS est $\text{Na}_{0,7}\text{U}_{1,1}\text{SiO}_4(\text{CO}_3^*)_{0,5}$ et la constante de solubilité de cette phase a été « visuellement » ajustée à partir du diagramme de prédominance afin de rendre compte des observations expérimentales, la phase X étant alors proposée comme une

* Les carbonates ne sont pas détectables par EDS. Ils sont introduits dans la formule brute de la phase X car ils sont présents dans la solution de synthèse et leur présence permet de contrebalancer l'excès de charge +.

phase intermédiaire entre la coffinite et l'uraninite. Le produit de solubilité ajusté est alors de $\log_{10}K_s$ (**phase X**) = **-10,8**. Afin d'éviter toute mauvaise interprétation ou utilisation de cette constante, il est important de noter que ce produit de solubilité ne repose que sur un ajustement visuel et non sur une étude complète de solubilité. De même, plus d'investigations seraient nécessaires pour déterminer la composition exacte du minéral (analyses ATG...).

L'obligation d'ajouter ou de modifier certaines constantes de solubilité de plusieurs phases U(IV)/U(VI), non définies avec certitude dans la littérature pour rendre compte des observations expérimentales, met en lumière la difficulté d'obtenir des constantes fiables pour certaines phases qui s'avèrent indispensables pour des calculs de prévisions géochimiques.

II - Etude : article “On U-Si Phases Precipitated in H₂ Saturated Synthetic Groundwater”

Véronique Robit¹, Daqing Cui^{2*}, Bernd Grambow³, Christopher Poinssot¹, Pierre Vitorge¹, Vincenzo Rondinella⁴, Anders Purane⁵, Hubert Catalette⁶

¹ CEA, DEN Saclay DPC/SECR, 91191, Gif-sur-Yvette cedex, France

² Studsvik Nuclear AB, SE-61182, Nyköping, Sweden

³ Ecole des Mines de Nantes, 44307 Nantes cedex 3, France

⁴ Institute of Transuranium Elements, 76125 Karlsruhe Germany

⁵ Royal Institute of Technology, 10044 Stockholm, Sweden

⁶ EDF, R&D division, Les Renardières, Moret sur Loing, France

*Author for correspondence (E-mail: daqing.cui@studsvik.se)

ABSTRACT

Dissolved uranium (or other actinides) from spent fuel will react with iron canister materials and/or with H₂, CO₃²⁻, SiO₃²⁻ and HPO₄²⁻ in groundwater, when the canister will eventually fail to protect nuclear waste. Batch experiments were conducted to collect evidences for the formation of uranium silicates in hydrogen saturated synthetic groundwaters, with chemical compositions close to the near field repository conditions. In a solution containing U(VI), Na₂SiO₃, HPO₄²⁻, HCO₃⁻ at pH 8.5 and bubbled with H₂ + 0.3% CO₂, it was observed that U(VI) was partially precipitated as a green yellow coloured phase with similar XRD pattern with boltwoodite, and partially reduced to UO₂(am) by H₂ on the Pt foil. A tendency has been observed that U(IV) in UO₂ phase on Pt foil gradually disappeared from the Pt foil and co-precipitated to the pre-existing boltwoodite like phase. After 13 days reaction, the U(IV)/U(VI) percent ratio reached 42%, but the precipitate still displays similar XRD pattern as boltwoodite. Total U concentration in solution approached to 1 ppb level (4.2 10⁻⁹ mol.L⁻¹). In a second batch experiment a U-Si-Na-(C?) phase with unreported XRD patterns was observed. The same phase was repeatedly observed in the products of a hydrothermal experiment with UCl₄

Na_2SiO_3 and NaHCO_3 . The lattice parameters were calculated. Uranium in this phase is at the oxidation stage (IV). The new phase was found with 20-30 nm sized sub-grain structure, and unstable in atmosphere. Tentative stoichiometry $\text{Na}_{0.7}\text{U}_{1.1}\text{SiO}_4(\text{CO}_3)_{0.55}$ is estimated. The best available thermodynamic data predict coffinite ($\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) formation in the chemical conditions used. However, the coffinite thermodynamic data are based on questionable assumptions.

INTRODUCTION

Direct disposal is considered in many countries as a potential option for the radioactive waste management of spent nuclear fuel (SNF). For those which do not choose SNF reprocessing, as Sweden, it is even the reference scenario. It is therefore of prime importance of assessing mechanisms which would govern the radionuclides release for the long term.

The safety of the radioactive HLW (High Level Waste) disposal is based on the concept of multi-barriers for the repository system, including: waste form, canister, clay buffer and geospheres (about 500 m in depth in most cases). The waste form itself, UO_2 matrix for SNF, is the first barrier to prevent the release of radionuclides into the environment.

Performance assessments of SNF repositories conservatively assume that canisters will breach after 1000 to 100000 years and that the SNF will get into contact with groundwater. Most of the reference sites for geological disposal of nuclear waste are characterised by strong reducing environment ($E_h < -150$ mV/SHE) in which uranium is mainly at the +4 oxidation state. In these conditions, SNF alteration may proceed by local oxidation at the fuel/water interface under water alpha radiolysis. However, due to the strong redox buffer capacity of the barrier materials, most of the near-field environment will remain reducing. Indeed, hydrogen will be generated by the anoxic corrosion of iron canister material. Then, U(VI) dissolved from spent fuel may be reduced by hydrogen and/or iron canister material and may reprecipitate in U(IV) secondary phases. The nature of the newly formed secondary phases is important to evaluate, among other things, their

solubilities and their radionuclides uptake capacities in order to provide safety assessments by geochemical modellings.

The knowledge about the thermodynamic and physical properties about U(IV) phases is very poor and only the thermodynamic data about $\text{UO}_2(\text{s})$ (uraninite) and $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (coffinite) are selected by Guillaumont *et al.* (2003). Nevertheless, some uncertainties still remain because of the different crystallinity degrees of $\text{UO}_2(\text{s})$ and the lack of pure sample of coffinite to study its thermodynamical properties.

Due to the relative high concentration of silica in deep repository environments, coffinite $\text{USiO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ may be a relevant phase to consider in a deep geological SNF storage. Indeed, this phase has widely been observed in geological uranium deposits under reducing conditions, particularly at Oklo (Gabon) and Cigar Lake (Canada) (Fayek *et al.* 1997, Janeczek and Ewing 1992 and Janeczek 1999).

The coffinite $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ samples collected from nature and synthesised in laboratory under 15 atm and 200°C (Fuchs and Hoekstra, 1959) were often mixtures of different phases (UO_2 , SiO_2 , organic matters...) and can contain impurities in substitution (like phosphore atoms, see Belova *et al.*, 1980). Few studies about the coffinite synthesis are available and the lack of XRD (X-ray diffraction) data actually relects synthesis difficulties. For example, one of the observed phases after the dissolution of $\text{UO}_2(\text{s})$ in contact with groundwater ions (Ca^{2+} , CO_3^{2-} and $\text{SiO}_2(\text{aq})$), under anoxic conditions and at ambient (25°C) or hydrothermal conditions (180°C), contain U and Si with an element ratio 1:1 (Amme *et al.*, 2005). However, as the amount of U-Si phase in the experiments is too little, the authors were not able to make any conclusions whether the observed U-Si phase was a U(IV)–silicate phase with a U:Si ratio roughly equals to 1 (like coffinite), or only a mixture of UO_2 and SiO_2 .

The aim of this work was to simulate the near-field repository conditions to observe the nature of the newly formed secondary phases. In the present work, the hypothetical formation of U-Si phases was investigated through a batch experiment with hydrogen saturated solution containing U(VI), Na_2SiO_3 and a hydrothermal experiment with U(IV)

and Na_2SiO_3 . Then, the aqueous uranium concentrations and the U-Si phases obtained in the experiments were characterized.

EXPERIMENTAL

Material

All chemical products: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 , K_2HPO_4 ... were of analytical grade and used as received from manufacturers.

A gas mixture {99.7% H_2 + 0.3% CO_2 } in Plus grade was purchased from AGA, with impurities inferior to 2ppm.

Analytical methods

The aqueous uranium concentrations were measured by laser fluorescence analyser UA-3 Scintrex or Kinetic Phosphorescence Analysis (KPA).

The solid phases (like precipitates on Pt foils) were analysed by

- A XRD Guinier camera (using the $\text{Cu K}\alpha 1$ wavelength, 1.5406 Å). After pre-calibration, the diffraction patterns (intensity value of peaks vs. $d(\text{Å})$) were recorded on CEA-15 REFLEX film and read either by LS-20 Scanner or by naked eyes with help of a $d(\text{Å})$ ruler;
- SEM (Scanning Electron Microscopy)-EDS (Energy Dispersive Spectra) and TEM (Transmission Electron Microscope, JOEL 2000) with EDS and electron diffraction functions, to observe the morphology, the microstructure and the elementary composition of the solids.

Batch experiments under H_2 atmosphere

Two batch experiments (n°1.1 and 1.2) were conducted in glass bottles flushed with a gas mixture of {99.7 % H_2 + 0.3% CO_2 }. The arrangements are described in Table 1. The uranium was introduced in the batch experiments under U(VI) form (use of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Anoxic and hydrothermal batch experiment

Experiment number 2 was conducted with a chemical composition highly favourable to coffinite precipitation (sursaturated with silicate). Bomb Parr autoclave was used with stainless steel outer structure, Teflon inner vessel and PTFE-O-ring (which can hold pressure up to 120 bars). A dark green coloured solution containing UCl_4 0.1 mol.L^{-1} was made from $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by the method given by [Pishva 1991], as described below:

Preparation of UO_2Cl_2 , 0.1 mol.L^{-1} :

- adding 24 mL of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0.042 \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ g U/L}$) solution into a glass vessel;
- adding drop-wise NaOH 2 mol.L^{-1} , until formation of a yellow precipitate;
- filtration of precipitate;
- the precipitate was heated at 400°C for 3 hours to completely evaporate out the nitrates;
- dissolution of the precipitate with 10 mL HCl ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) solution.

Preparation of $\text{U}(\text{CO}_3)_n^{(4-2n)}$ solution ($n = 4$ ou 5):

- adding NaHCO_3 powder into UO_2Cl_2 solution to make the solution containing 0.5 mol.L^{-1} of carbonate;
- flushing 10 mL UO_2Cl_2 solution by gas mixture {10% H_2 + 90% Ar } for 24 hours with the presence of Pd black deposited Pt net. After reduction, the solution turned to dark green colour.

In an Ar filled glove box, the pH of the $\text{U}(\text{CO}_3)_n^{(4-2n)}$ solution was adjusted to 9. Afterwards, the solution was removed into an autoclave and well agitated after adding the equivalent amount of Na_2SiO_3 powder (U:Si = 1:1). The autoclave was tightly closed (or screwed on) in the Ar box and, then, transferred into an oven at 200°C (15 atm). After 1 week reaction, the precipitate in the autoclave was filtered, rinsed with methanol, dried with Ar flushing and analysed by XRD camera. The arrangements are also described in Table 1.

Table 1: Conditions used for the experiments

	Experiments under H ₂		Anoxic, hydrothermal experiments
Batch No.	1.1	1.2	2
Initial composition of Solutions	10 ⁻² mol.L ⁻¹ NaCl 2 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ NaHCO ₃ 0.5 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ [U ⁶⁺] = 4.2 10 ⁻² mol.L ⁻¹ [SiO ₂] = 1 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ pH = 8.2 V = 200 mL	10 ⁻² mol.L ⁻¹ NaCl 2 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ NaHCO ₃ [U ⁶⁺] = 4.2 10 ⁻² mol.L ⁻¹ [SiO ₂] = 1 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ pH = 8.1 V = 20 mL	3 10 ⁻² mol.L ⁻¹ Cl ⁻ 0.5 mol.L ⁻¹ NaHCO ₃ [U ⁴⁺] = 10 10 ⁻² mol.L ⁻¹ [SiO ₂] = 10 10 ⁻² mol.L ⁻¹ pH = 9.0
Catalyst	2 cm ² Pt foil	2 cm ² Pt foil	/
Flushing gas	H ₂ + 0.3% CO ₂	H ₂ + 0.3% CO ₂	Ar
Temperature	80°C	60°C	200°C
Reaction time	13 days	15 days	7 days
Precipitation on Pt catalyst, analysed by	XRD, SEM-EDS	XRD, SEM-EDS, TEM-EDS, microprobe	/
Precipitation on bottom vessel, analysed by	XRD, SEM-EDS, TEM-EDS	No precipitation	XRD

Thermodynamic modelling

The thermodynamic modellings were carried out by The Geochemist's Workbench software (Bethke, 2002).

RESULTS

Experiments under H₂ flushing

Formation of U-Si phase with HPO₄²⁻ (experiment 1.1)

With 10 10⁻³ mol.L⁻¹ HPO₄²⁻, after 1 day, a layer of dark brown coloured phase was observed on the Pt foil, then, the colour of the deposit gradually tends to be darker. During the same period of time, a precipitation was observed in the solution, and the solution colour turned first to light-yellow and then to transparent. At the same time, a light green-yellow precipitate appeared on the bottom of the vessel. During the formation

of the light-green-yellow precipitation, the thick dark brown layer precipitates on the Pt foil became thinner.

The solution analysis showed that U(VI) concentration decreased from $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ to $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ after 1 day, and to $4.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ at the end of the experiment after 13 days.

The formation of the coffinite phase ($\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) was expected with the experimental conditions. Nevertheless, XRD data obtained for the yellow-green precipitate on the bottle bottom in the experiment 1.1 (see Table 2) are in good agreement with the reported data of boltwoodite, $(\text{K},\text{Na})(\text{U}^{(\text{VI})}\text{O}_2)\text{SiO}_3(\text{OH}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Table 2: Main XRD diffraction patterns of light green-yellow precipitate on the bottom of the vessel in experiment 1.1, and of boltwoodite

Measured		Reported Boltwoodite	
d(Å)	Estimated Intensity	d(Å)	Intensity
6.9*	****	6.81	1
3.5	***	3.4	0.9
2.94	**	2.95	0.8

The morphology of the boltwoodite was observed by TEM analysis. As shown in Figure 1, the TEM image reveals that boltwoodite contains 50 nm wide long needle-like crystals.



Figure 1: TEM image of the light yellow-green precipitate (boltwoodite) collected from the experiment 1.1

The TEM-EDS analysis indicates that the element ratio U:Si:Na is about 1:0.9:0.6 which is in a good agreement with the boltwoodite formula $((K,Na)(UO_2)SiO_3(OH))$. Unfortunately, the attempt of running TEM-diffraction failed due to the instability of precipitates at the high temperature caused by the electron beam

In order to determine the U(IV)/U(VI) ratio of the boltwoodite, the precipitate was dissolved, and the U(VI) and U(IV) were separated by an anion-exchange method (Hussonnois *et al.*, 1989). The concentrations of uranium were analysed by UA-3 Scintrex.

The uranium selective method is based on the principle that, in HCl 4.5 mol.L⁻¹ solution, U(VI) form anionic complex with Cl⁻ ions and can be selectively absorbed on the anion exchanger, but not U(IV) which forms cationic complex with Cl⁻. The analysis is detailed in the following text as this experimental step needs carefully manipulation and validation.

A sample of the light yellow-green precipitate was transferred (by using a syringe) in a bottle containing 100 mL of 4.5 mol.L⁻¹ HCl solution flushed with Argon. Then, the uranium concentration is measured. In a second step, 1.27 g anion exchanger 1 × 8 200 M was added, and the residual aqueous uranium concentration was analysed as a function of time. After one day, U concentration became stabilized, as shown in the Figure 2. Surprisingly, **the determined U(IV)/U(VI) ratio reaches the value 0.42**. Moreover, this value may be higher due to the potential oxidation during the transfer and analysis process. The unexpected high amount of U(IV) in boltwoodite is discussed further in the text.

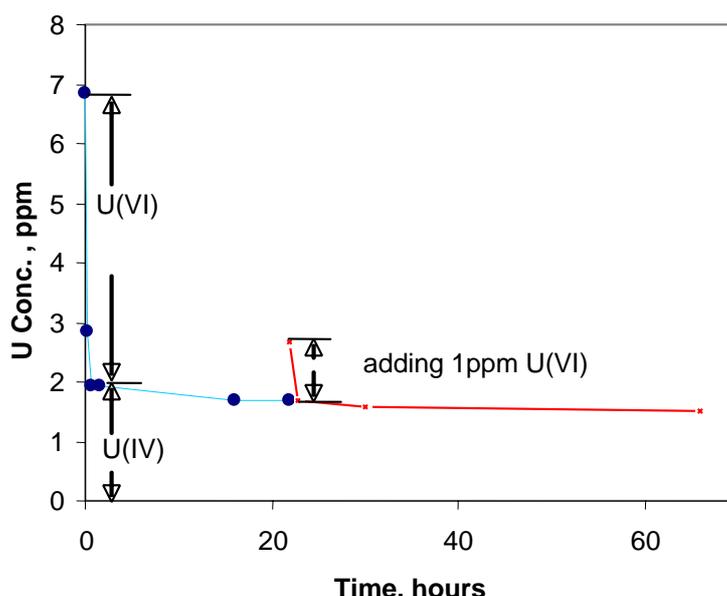


Figure 2: Analysis of U(IV)/U(VI) ratio of the boltwoodite after dissolution and selective separation by anion exchange method

The efficiency of selective U(VI) uptake by the anion exchanger was tested and validated by two steps: i) adding 1 ppm extra U(VI) after the first day ion exchange experiment. The uranium concentration was dropped quickly to the original concentration (Figure 2); and ii) adding 5 ppm of U(IV) (obtained from freshly dissolved UO_2 in pre-deoxygenated H_3PO_4) into the same vessel, and then, adding the same amount of anion exchanger. U(IV) was found to be stable before and after adding the anion exchanger.

On the other hand, the black precipitate deposited on Pt foil was identified as uraninite, but in a poorly crystallized form or with very small crystals of UO_2 . Indeed, XRD characterization shows that the four strongest peaks of UO_2 are present but large, see Figure 3.

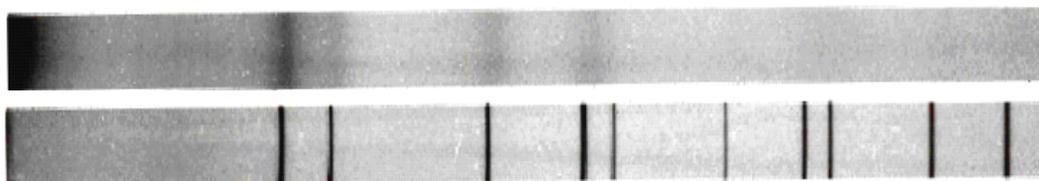


Figure 3: XRD films of the black precipitate on the Pt foil (top of the figure) and of an UO_2 reference sample (bottom of the figure)

Formation of U-Si phases without HPO_4^{2-} (experiment 1.2)

In the experiment 1.2, without HPO_4^{2-} , no boltwoodite phase was observed. After one day, some small black points appear on the Pt foil. After 4 days, the Pt foil was completely recovered by the black phase. The black phase was scrapped off and analysed by XRD immediately. The observed diffraction data are listed in Table 3. No reference pattern (JCPDS) fits the XRD data of the black phase. So we use “X phase” denomination to mention this phase.

Table 3: The XRD patterns of the “X phase” precipitated on Pt foil

H K L	d(Å) measured	Estimated intensity	2θ measured	2θ calculated	Δ
1 0 1	8.100	*	10.903	10.903	0.000
0 0 2	5.045	*	17.548	17.549	-0.001
3 0 0	5.025	*	17.662	17.661	0.000
-3 0 1	4.640	*	19.130	19.131	-0.001
2 2 0	3.050	*****	29.258	29.246	0.012
3 2 0	2.780	*****	32.173	32.184	-0.011
-1 2 2	2.760	****	32.429	32.428	0.001
4 1 2	2.670	***	33.532	33.530	0.002
-6 0 1	2.480	**	36.205	36.205	0.000
-2 0 4	2.450		36.650	36.646	0.004
0 2 3	2.370	*	37.930	37.930	0.000
1 1 4	2.310		38.989	38.990	-0.001
5 2 0	2.235		40.312	40.310	0.002
3 0 4	2.190	*	41.188	41.188	0.000
3 1 4	2.080	*	43.455	43.454	0.001
0 0 5	2.020	*	44.833	44.836	-0.003
1 1 5	1.900		47.826	47.828	-0.001
1 3 4	1.650	*	55.654	55.652	0.002

Higher star numbers (0-6) means higher intensity. The “2θ calculated” column reports the data calculated with the PERUM software. “Δ” column corresponds to the difference between measured and the calculated “2θ data”.

The lattice parameters of the “X phase” have been modelled by the software PERUM, and the following values, corresponding to a monoclinic unit cell, have been determined,:

$$\begin{aligned}
 a &= 15.1 \text{ \AA} & \alpha &= 90.0^\circ \\
 b &= 6.7 \text{ \AA} & \beta &= 94.3^\circ \\
 c &= 10.1 \text{ \AA} & \gamma &= 90.0^\circ
 \end{aligned}$$

The “X phase” was also analysed by SEM-EDS, see Figure 4, and the resulting elementary distribution is: 40 at% Uranium, 35 at% Silicon and 25 at% Sodium.

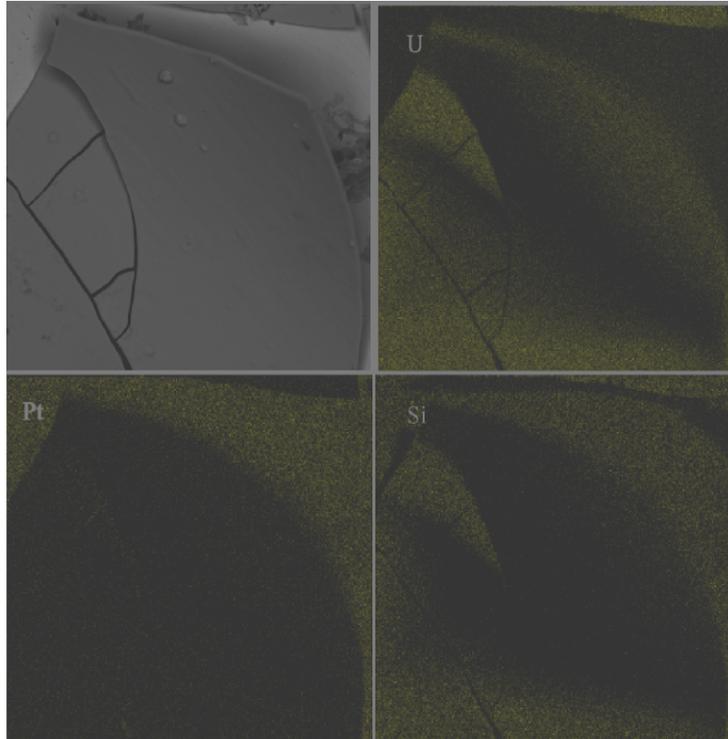


Figure 4: SEM image – EDS mapping of the U-Si phase precipitated on Pt foil

The uranium and silicium X-photon mappings, see Figure 4, show a good correlation of the spacing distribution of the two elements.

The speciation of uranium in the “X phase” was also investigated by Kinetic Phosphorescence Analysis (KPA) after precipitate dissolution. Indeed, KPA provides a fast, sensitive and accurate method for direct detection of uranium and several lanthanides elements in aqueous solutions from part-per-trillion and part-per-million levels. This technique is explained in details by Brina *et al.* (1993). The result of KPA analysis shows that the percent ratio of U(IV) in total uranium in the black phase is 92.5%. A similar result, 90%, was obtained by the method of anion exchanger as described above. It can be concluded that the major part of uranium in the “X phase” is U(IV).

Six months later, a sample of this phase was re-analysed by XRD and did not present any peaks. This may indicate that it became amorphous and/or probably was oxidised by air.

Anoxic and hydrothermal experiments

In the experiment 2, after 1 week of reaction at 200°C, a dark green coloured precipitate was collected and dried under Ar flushing after rinsing in deoxygenated ethanol.

The positions of the XRD diffraction patterns of this precipitate are reported in Table 4. The precipitate contains UO₂ and another unidentified phase, with similar XRD peaks obtained from the “X phase”. This result indicated that the new phase observed (X phase) in this work can be repeatedly found under room temperature and hydrothermal conditions.

Table 4: XRD diffraction pattern of the dark green coloured precipitate from autoclave

XRD d(Å), experiment 2.
8.100
5.045
5.025
4.640
3.405
3.21
3.045
2.94
2.810
2.760
2.670
2.59
2.53
2.520

DISCUSSION

Formation of boltwoodite (U(VI)-silicate phase) in experiment 1.1

Boltwoodite has precipitated despite of the reducing conditions in experiment 1.1. According to the predominance diagram (Figure 5.a) with the accepted and discussed values of Guillaumont *et al.*, we could expect the formation of soddyite at the beginning of the experiment, when the $H_2(g)$ did not reduce all the solution. Then, the coffinite should be more stable in the reducing conditions and could precipitate. The literature solubility product value of boltwoodite is not accepted by Guillaumont *et al.* (2003), nevertheless they have suggested and used a $\log_{10}K_s^\circ$ value less than 5.82 ± 0.16 for scoping calculations. In the diagram of Figure 5.b, we have used a solubility constant value of $\log_{10}K_s^\circ = 3.4$ for boltwoodite, in order to account for the boltwoodite precipitation in the experiment 1.1 (with $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ of $SiO_2(aq)$). Then the following mechanism can be proposed: at the beginning of the experiment, when the reduction is not fast enough, there is a possibility of an U(VI) supersaturation. Then, the boltwoodite precipitated and did not dissolve when reducing conditions were achieved, probably because of its slow kinetic of dissolution.

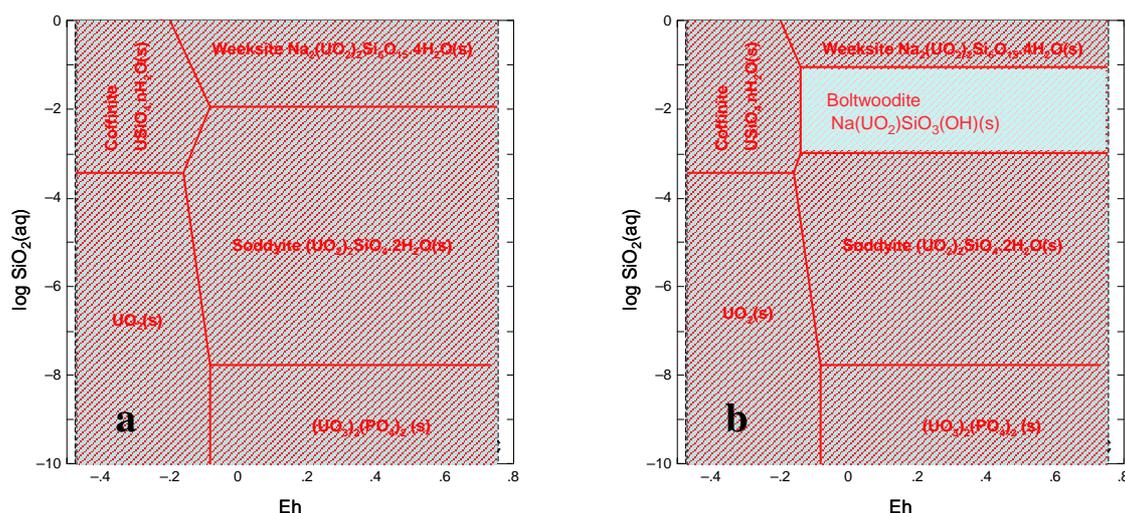


Figure 5: Predominance diagram of solid uranium phases, calculated in the experimental conditions of batch 1.1, at pH 8. K_s values used are from Guillaumont *et al.* (2003), except for boltwoodite in the diagram b, with an adjusted $\log_{10}K_s^\circ$ value of 3.4

The high content of U(IV) determined in the boltwoodite precipitate in the batch experiment 1.1 is quite surprising. Hypothetical mechanisms could be: i) a sorption of U(IV) on boltwoodite surface; ii) a co-precipitation of U(IV) with U(VI) and silica; and/or iii) substitution of U(VI) in lattice structure of boltwoodite.

The low value of uranium concentration ($4.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ after 13 days) should be explained as a result of dynamic equilibrium of the following hypothetical reactions:

- at the beginning of the experiment, U(VI) and silicate were precipitated as the boltwoodite was oversaturated in solution;
- U(VI) dissolved from the boltwoodite by a pumping force as a concentration gradient was created between the U(VI)-phase and the Pt foil. Indeed, the dissolution rate of boltwoodite is inferior to those of U(VI) reduction, and then the uranium concentration is always inferior to its solubility value;
- U(VI) in solution was reduced to UO_2 by H_2 and precipitated on the Pt foil;
- U(IV) was dissolved from $\text{UO}_2(\text{s})$ phase precipitated on the Pt electrode, and gradually approached the solubility of UO_2 , 10^{-8} to $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, which is very similar with the accepted solubility of $\text{UO}_2(\text{s})$ and coffinite (Grenthe *et al.*, 1992) ;
- U(IV) was coordinated with boltwoodite, probably by forming a protective layer. The boltwoodite can incorporate up to 29 % U(IV) ($\text{U(IV)/U(VI)} = 0.42$) without significant shifting of XRD pattern. The mechanism of incorporation of U(IV) in this U(VI)-Si phase is not evident and further investigations should be investigated

Formation of X-phase (U(IV)-silicate phase) in experiment 1.2 and 2

According to the experimental conditions, we previously expected the formation of coffinite in the experiments 1.2 and 2. Nevertheless, another unknown U(IV)silicate phase has been formed under both room temperature and hydrothermal conditions. In order to describe a possible reaction, a predicting predominance diagram was made as shown in Figure 6.

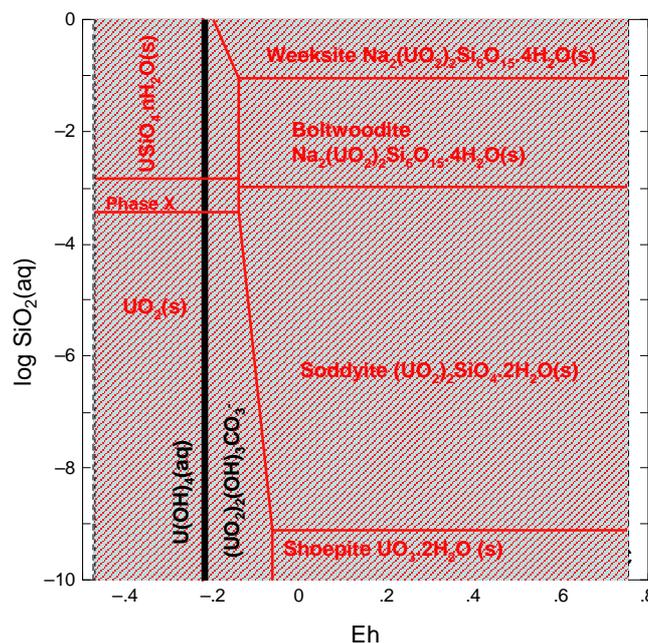
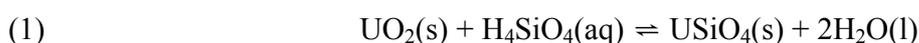


Figure 6: Predominance diagram of uranium in the conditions of experiment 1.2 (pH 8). The K_s values used are from Guillaumont *et al.* (2003), except for boltwoodite (adjusted $\log_{10}K_s^\circ = 3.4$) and for “X phase” (adjusted $\log_{10}K_s^\circ = -10.8$)

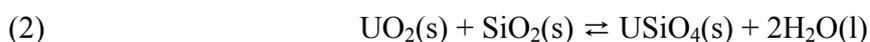
In the thermodynamical calculations reported in the Figure 6, we have used the experimental conditions of the experiment 1.2. Indeed, only the “X-phase” was formed in this experiment whereas two phases were precipitated in the experiment 2. In our thermodynamic database, the “X phase” chemical formula was defined by using the U:Si:Na ratio determined by SEM-EDS analysis. Carbonate have been added in the chemical formula in order to balance the excess of positive charge. The hypothetical formula $\text{Na}_{0.7}\text{U}_{1.1}\text{SiO}_4(\text{CO}_3)_{0.55}$ has been obtained. Then, the constant solubility of the “X phase” has been roughly adjusted in the database, to the $\log_{10}K_s^\circ = -10.8$ value, in order to create a new field between UO_2 and coffinite. The intermediate stability of the “X phase” between coffinite and $\text{UO}_2(\text{s})$, is explained in the diagram by the non stoichiometric U:Si ratio of 1.1 in $\text{Na}_{0.7}\text{U}_{1.1}\text{SiO}_4(\text{CO}_3)_{0.55}$ phase.

This study shows that the experimental behaviour of uranium in synthetic waters with chemical compositions close to deep geological groundwaters can not be predicted by geochemical modelling without taking into account the new X phase. Additional studies

may be conducted in order to determine more precisely its solubility product. Furthermore, more studies should be undertaken on the other U(IV) phases, like uraninite or coffinite, to collect more robust thermodynamic data. Indeed, no aqueous experimental data on coffinite solubility are available. Thus, for selecting a solubility constant value of coffinite, Grenthe *et al.* (1992) accepted Langmuir's hypothesis (Langmuir, 1978) which assumed that uraninite and coffinite are in equilibrium at Grants mineral Belt:



Note that $\text{UO}_2(\text{cr})$ was written by Grenthe *et al.* (1992). We wrote $\text{UO}_2(\text{s})$ instead of $\text{UO}_2(\text{cr})$, because its experimental solubilities of U(IV) are several orders of magnitude higher than calculated from the Gibbs Energy of formation for $\text{UO}_2(\text{cr})$. This was typically discussed in many papers (Lemire and Tremaine (1980), Grenthe *et al.* (1992), Silva *et al.* (1995), Vitorge and Capdevilla (2003)...). The concentration of dissolved silica in the region of Grants Mineral Belt is between $10^{-3,5}$ and $10^{-2,7}$ mol.L⁻¹. Langmuir [Langmuir 78] assumed an average silica aqueous concentration of 10^{-3} mol.L⁻¹ for the uraninite-coffinite equilibrium. The procedure of using Equation 1 together with dissolved silica concentrations to determine thermodynamic data of coffinite is only valid if UO_2 and coffinite control mutually the dissolved silica concentrations. However, reaction rates of these minerals are slow and $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ concentration is most likely controlled by aluminium silicates or by $\text{SiO}_2(\text{s})$ which can be either quartz or chalcedony. In that case, instead of Eq(1), we use Eq(2):



which indicates that either $\text{USiO}_4(\text{s})$ or $\text{UO}_2(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s})$ control aqueous equilibrium solubilities, depending on the sign of $\Delta_r G(2)$, unless $\Delta_r G(2)$ is fortuitously zero.

Considering,

- i) the variability of dissolved silica concentrations between $10^{-3,5}$ and $10^{-2,7}$ mol.L⁻¹ at Grants Mineral Belt, or in other natural water systems in contact with uranium(IV) minerals,
- ii) and the measured U aqueous concentrations which are consistent with UO₂(s) solubility values in these corresponding systems,

it is not clear that coffinite controlled the dissolved silica concentrations. Hence, the groundwaters might have been in equilibrium with uraninite but not with coffinite.

Regarding all these uncertainties, the diagram (Figure 6) gives only a possible tendency and does not indicate validated fields of predominance for each solid phase.

CONCLUSIONS

This study shows that the experimental behaviour of uranium in synthetic waters with chemical compositions close to deep geological groundwaters, can not be predicted by literature solubility products without adjustments.

Furthermore, two new mechanisms of uranium immobilisation have been observed when uranium is added in waters containing dissolved carbonate, silicate and sodium.

Firstly, in presence of phosphate, boltwoodite can precipitate with an U(IV) surface phase. This observation can be relevant for spent fuel storage as uranium could dissolve under alpha radiolysis of groundwater, and precipitate as U(VI) silicate phase like boltwoodite. Under the reducing environment of the near field, U(IV) could also be immobilized on the boltwoodite surface.

Secondly, without HPO₄²⁻, either at room temperature or under hydrothermal conditions, reduction of U(VI) to U(IV) can produce a new solid phase that has not been reported before. The lattice parameters has been calculated and the formula Na_{0.7}U_{1.1}SiO₄(CO₃)_{0.55} is proposed with an estimate of its thermodynamic stability. The chemical composition and solubility product of this new phase need to be further investigated.

Acknowledgements

This work was conducted at Studsvik Nuclear AB and has been supported by Swedish Nuclear Fuel and Waste Management CO. and CEA.

Authors are grateful to S. Wubeshet and H. Bergqvist for outstanding microscope and XRD data analysis.

References

- M. Amme, T. Wiss, H. Thiele, P. Boulet and H. Lang, *Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of UO₂ nuclear fuel*, Journal of Nuclear Materials, 2005, **341**(2-3), 209-223.
- L.N. Belova, A.J. Gorshkov, O.A.Ivanova and A.V. Sivtsov, *Nature of the so-called phosphorous-bearing coffinite*, Doklady Earth Science Sections, 1980, **255**,156-158.
- M. Bethke, *The Geochemist's Workbench, a user guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot*, Release 4.0, Hydrogeology Program University of Illinois, 2002.
- R. Brina and A.G. Miller, *Determination of Uranium and Lanthanides in Real-World Samples by Kinetic Phosphorescence Analysis, Spectroscopy*, 1993, **8**(3).
- P. Vitorge and H. Capdevilla, *Thermodynamic data for modelling Actinide speciation in environmental waters*, Radiochimica Acta, 2003, **91**, **11**, 623-631.
- M. Fayek, J. Janeczek, and R. Ewing, *Mineral chemistry and oxygen isotopic analysis of uraninite, pechblende and uranium alteration minerals from Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada*, Applied Geochemistry, 1997, **12**, 549-656.
- L.H. Fuchs, and H.R. Hoekstra, *The preparation and properties of uranium (IV) silicate*, The American mineralogist, 1959, **44**, 1057-1063.
- I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Warner, *Chemical thermodynamics of uranium*, NEA, OECD, 1992, **1**.
- R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer and M.H. Rand, *Update on the Chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, NEA, OECD, 2003, **5**.
- M. Hussonnois, R. Guillaumont, L. Brillard and M. Fattahi, *A method for determining the oxidation state of uranium at concentration as low as 10⁻¹⁰ M*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1989, 127.
- J. Janeczek and R.C. Ewing, *Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions*, Journal of Nuclear Materials, 1992, **190**, 157-173.

J. Janeczek, *Mineralogy and geochemistry of natural fission reactors in Gabon*, In : P.C. Burns, R. Finch (Eds), *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the environment*, Reviews in Mineralogy, 1999, **38**, 321-392 (Chapter 7).

D. Langmuir, *Uranium solution-minéral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, **42**, 547-569.

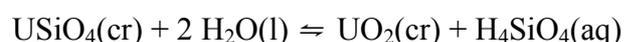
R.J. Lemire and P.R. Tremaine, *Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C*, *Journal Chem. Eng. Data*, 1980, **25**, 361-370.

F. Pishva, *Synthesis of uranium silicate*, Submitted to the Faculty of the Graduate School of East Texas State University in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science, 1991.

R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P.B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, I. Grenthe, M.C.A. Dandino and M.H. Rand, *Chemical thermodynamics of americium*, NEA, OECD, 1995, **2**.

Conclusion générale

L'examen de la littérature sur les phases uranifères susceptibles de reprécipiter lors de la lixiviation de combustible nucléaire irradié éventuellement stocké en milieu géologique profond (milieu réducteur silicaté), montre que le phénomène de « coffinitisation » de l'uraninite (UO_2) est largement répandu dans les gisements uranifères, notamment dans le réacteur fossile d'Oklo (Gabon) âgé de 2 milliards d'années. Ceci laisse supposer que la coffinite (de formule chimique $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) serait une phase d'altération probable du combustible usé en stockage. Alors que la coffinite est souvent identifiée dans les gisements uranifères, nous avons été surpris de trouver dans la littérature peu -voire aucun- échantillon pur décrit et bien caractérisé. La stabilité thermodynamique a néanmoins été estimée par Grenthe *et al.*. Ils ont repris l'hypothèse de Langmuir suivant laquelle la coexistence de l'uraninite et de la coffinite à Grants Mineral Belt (Nouveau Mexique) s'expliquerait par l'équilibre :



pour des concentrations en silicium dissout de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, il est peu probable que la coffinite contrôle la concentration de silice en solution. En effet, dans les eaux naturelles, la concentration de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est généralement contrôlée par $\text{SiO}_2(\text{s})$ (calcédoine, quartz, aluminosilicate...). En conséquence, la réaction précédente n'est pas un équilibre et ne pourrait donc pas être utilisée pour déduire le produit de solubilité de la coffinite. La coexistence des trois solides : UO_2 , USiO_4 et SiO_2 serait plutôt dû à un système en déséquilibre dans lequel UO_2 se dissout lentement si la coffinite est thermodynamiquement stable.

La caractérisation de la coffinite dans les échantillons naturels est souvent incomplète dans la littérature (basée uniquement sur des analyses élémentaires) et montre une grande variabilité de composition (possibilité de solution solide avec substitution de l'uranium ou/et du silicium). Peu d'articles existent sur la synthèse de la coffinite. Aucun diffractogramme expérimental n'avait été publié jusqu'ici. Seul l'article de Fuchs et Hoekstra confirme la formation de coffinite par diffraction des rayons X. Dans les autres articles, la présence supposée de coffinite s'appuie sur des analyses EDS ou WDS (alors que le rapport stoechiométrique $\text{U/Si} = 1$ n'est pas spécialement attendu puisque les coffinites naturelles ne semblent jamais exemptes d'impuretés et/ou de substitutions). Même si un rapport

élémentaire $U/Si = 1$ peut indiquer la présence de coffinite, il peut également être dû à la présence simultanée d' UO_2 et de SiO_2 .

La reproduction des protocoles publiés de synthèse de coffinite ne nous a jamais permis d'identifier cette phase par DRX dans les produits de réactions. D'autres protocoles de synthèses ont été développés, en se plaçant dans les conditions physico-chimiques favorables à sa formation d'après des calculs thermodynamiques réalisés à partir des données de Grenthe *et al.* (1992).

L'absence de coffinite et la présence systématique d' UO_2 et de SiO_2 dans nos synthèses peuvent s'expliquer par les hypothèses suivantes :

- la coffinite serait amorphe ;
- la précipitation de la coffinite serait catalysée par la présence de germes non identifiés (présents dans la nature et dans les essais de Fuchs et Hoekstra) ;
- la formation de coffinite serait trop lente pour être observée de façon significative en laboratoire, ou au contraire transitoire (passée inaperçue au début du traitement thermique) ;
- la coffinite serait formée en trop faibles quantités pour être détectées ;
- les données thermodynamiques publiées jusqu'alors sur la coffinite ne rendent pas compte de son véritable domaine de stabilité.

Au vu de la difficulté à obtenir de la coffinite en laboratoire et d'échantillons naturels exempts d'impureté, il n'est donc pas étonnant que les constantes thermodynamiques de cette phase n'aient pu être déterminées par mesures directes de solubilité ou calorimétrique. Elles ne peuvent être ainsi que le résultat d'estimations.

Nous avons alors tenté de mesurer la solubilité d'échantillons de coffinite naturelle en les purifiant. Ces échantillons ont été fournis par trois organismes ; mais leur caractérisation par DRX a révélé qu'un seul échantillon (gisement du Chardon, Vendée, France) contenait effectivement de la coffinite. Les deux autres contenaient *a minima* de l'uraninite et du quartz. Des lavages successifs des échantillons du Chardon n'ont jamais permis d'éliminer la contribution de l'uranium(VI) avant leur dissolution totale. La présence d'uranium(VI) au sein des échantillons s'expliquerait par la présence possible de nano/micro-inclusions et par la

métamictisation partielle du réseau de coffinite. La présence d'uranium(VI) non négligeable rend les échantillons impropres à la détermination de la solubilité de la coffinite. Il pourrait être envisagé différentes alternatives pour y parvenir comme : le recuit de ces échantillons sous dihydrogène (avec le risque tout de même de formation de $\text{UO}_2(\text{s})$), une séparation manuelle sous microscope optique, ou finalement rechercher des échantillons de coffinite naturelle non métamicté.

Afin de vérifier la pertinence de la formation de coffinite en condition de stockage géologique, le comportement de l'uranium a été étudié dans des conditions physico-chimiques représentatives en champ proche du combustible dans le stockage. La solubilité de l'uranium(IV), dans ces conditions (milieu riche en silice et réducteur) semble être contrôlée par une nouvelle phase non identifiée jusqu'alors. Cette phase a été caractérisée par DRX et MEB-EDS. Son système cristallin est monoclinique, de paramètres de maille : $a = 15,10 \text{ \AA}$, $b = 6,68 \text{ \AA}$, $c = 10,13 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94,3^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. L'uranium est présent à 92% sous forme U(IV) dans ce solide qui contient 40 at% d'uranium, 35 at% de silicium et 35 at% de sodium. Cette phase étant susceptible de contrôler la solubilité de l'uranium dans un site de stockage géologique, plus d'investigations seraient nécessaires pour déterminer sa formule chimique complète ainsi que ses propriétés thermodynamiques. Par ailleurs, la formation de cette nouvelle phase n'est peut être qu'une étape transitoire vers la formation de la coffinite, phase effectivement observée dans le milieu naturel.

Contenu des résultats de notre étude, la coffinitisation du combustible nucléaire en condition de stockage géologique serait un processus trop lent pour être observé à l'échelle de temps du laboratoire (à moins de passer par un chemin réactionnel non encore élucidé). Considérant également que la coffinitisation dans les réacteurs naturels d'Oklo (Gabon) est incomplète, la coffinitisation du combustible devrait ne pas être prédominante sur les durées significatives de stockage (10^4 - 10^5 ans). Il ressort de toutes les observations de cette étude, que le système U(IV)-silicate est encore mal connu et il apparaît délicat de réaliser des prédictions à long termes sur le comportement de l'uranium dans de tels systèmes.

Il apparaît donc important de combler ces lacunes, par :

- des études de spéciation d'U(IV) en milieu silicate,
- des caractérisations systématiques et approfondies d'échantillons de coffinite naturelle (MET-EDS, XAFS, XANES, XPS...),

- l'identification et la caractérisation de phases d'uranium(IV) susceptibles de se former dans des milieux représentatifs des sites de stockages géologiques,
- d'étudier différents chemins réactionnels probables aboutissant à la formation de la coffinite, en déterminant :
 - la nature d'un germe catalyseur possible,
 - le rôle de la matière organique (présente dans le milieu naturel),
 - le rôle des impuretés (synthèse en solution solide).
- l'étude des analogues actinides(IV)-SiO₄

Références bibliographiques

- [Abdel 61] A.M. Abdel-Gawrad and P.F. Kerr, "Urano-organic mineral association", *American Mineralogist*, 46, (1961), 402-419.
- [Amme 02] M. Amme, B. Benker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnolli and W. Döbelin, "Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO₂ nuclear fuel during leaching experiments", *Journal of Nuclear Materials*, 306, (2002), 202-212.
- [Amme 05] M. Amme, T. Wiss, H. Thiele, P. Boulet and H. Lang, "Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of UO₂ nuclear fuel", *Journal of Nuclear Materials*, 341(2-3), (2005), 209-223.
- [ANDRA 01] ANDRA, "Référentiel géologique du site de Meuse/Haute Marne. Le Callovo-Oxfordien", Tome 4, Identification : A RP ADS 99-005/B (2001).
- [Arribas 66] P.A. Arribas, "Nuevos datos sobre la coffinite", *Estudios Geologicos*, 22, (1966), 47-59.
- [Bethke 02] C.M. Bethke, "The Geochemist's Workbench, a user guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot", Release 4.0, Hydrogeology Program University of Illinois, (2002).
- [Bhattacharya 97] S.K. Bhattacharya, M.M. Sarin, M. Roy and R. Djana-Raju, "Carbon, oxygen and uranium isotopic study of uraniferous dolostone from Cuddapah basin, southern India: implications to depositional environment and uranium alteration". *Journal of the Geological Society of India*, 49(5), (May 1997), 495-502.
- [Blanc 04] P. Blanc, E. Gaucher, A. Moussay, "Evaluation expérimentale d'un modèle géochimique reproduisant la composition de l'eau en équilibre avec l'argilite du Callovo-Oxfordien", *Rapport Andra BRGM/RP-52566-FR*, 52 p.
- [Bonetti 99] R. Bonetti, A. Guglielmetti, G. Poli, E. Sacchi, D. Fink, M.A.C. Hotchkis, G.E. Jacobsen, E.M. Lawson, Q. Hua, A.M. Smith and C. Tuniz, "¹⁴C in uranium and thorium minerals: a signature of cluster radioactivity?", *European-Physical-Journal.-A*, 5(2), (Jun 1999), 235-238.

- [Brinker 90] C.J. Brinker, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press (London), ISBN/ISSN/EAN: 0-12-134970-5, (1990).
- [Brookins 75] D.G. Brookins, "Coffinite-uraninite stability relations in Grant Mineral Belt", New Mexico Abs. Bull. American Association of Petroleum Geologists, 59(5-8), (1975), 905.
- [Bruno 87] J. Bruno, I. Casas, B. Lagerman and M. Munoz, "The determination of the solubility of amorphous $\text{UO}_2(\text{s})$ and the mononuclear hydrolysis constants of uranium(IV) at 25°C ", Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Dec 1986 in Boston, Materials Research Society Symposium Proceedings, 84, (1988), 153-160.
- [Bruno 88]^(a) J. Bruno and A. Sandino, "The thermodynamics and kinetics of coprecipitation and its effects on radionuclide solubility", Radiochimica Acta 44/45, (1988), 17-21.
- [Bruno 88]^(b) J. Bruno, I. Casas and I. Puigdomenech, "The kinetics of dissolution of $\text{UO}_2(\text{s})$ under reducing conditions", Radiochimica Acta, 44/45, (1988), 11-16.
- [Bruno 89] J. Bruno and I. Puigdomenech, "Validation of the SKBU1 uranium thermodynamic data base for its use in geochemical calculations with EQ3/6", Materials Research Society Symposium Proceedings, 127, (1989), 887-896.
- [Bruno 91] J. Bruno, I. Casas and I. Puigdomenech, "The kinetics of dissolution of $\text{UO}_2(\text{s})$ under reducing conditions and the influence of an oxidized layer $\text{UO}_2(\text{s})$. Application of flow through reactor", Geochimica et Cosmochimica Acta 55, (1991), 647-658.
- [Caruba 85] R. Caruba and A. Baumer, "An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons: a model of metamict state", American Mineralogist, 70, (1985), 1224-1231.
- [Casas 98] I. Casas, J. De Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero, J. Bruno, E. Cera, R.J. Finch, R.C. Ewing, "The role of p_e , pH and carbonate on the solubility of UO_2 and uraninite under nominally reducing conditions", Geochimica Cosmochimica Acta, 62, (1998), 2223-2231.

- [Castor 00] S.B. Castor and C.D. Henry, "Geology, geochemistry and origin of volcanic rock-hosted uranium deposits in northwestern Nevada and southeastern Oregon, USA", *Ore Geology Reviews*, 16, (2000), 1-40.
- [Cathelineau 82] M. Cathelineau, "Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. Relations et interactions entre les minéralisations et divers contextes géologiques et structuraux", *Annales de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de prospection minière du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS) et des laboratoires des sciences de la terre de l'Université Nancy (France)*, Mémoire n° 42, (Avril 1982).
- [Christensen 87] H. Christensen and E. Bjergbakke, "Radiation induced dissolution of UO_2 ", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 84, (1987), 115-122.
- [Christensen 98] H. Christensen, "Calculations simulating spent fuel leaching experiments", *Nuclear Technology*, 124, (1998), 165-174.
- [Cole 85] D.I. Cole and L.S. Labuschagne, "Geological environment of uranium deposits in the Beaufort Group, South Africa", *International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Geological environments of sandstone-type uranium deposits, Report of the Working Group on Uranium Geology organized by the IAEA*, (Mars 1985), 265-277.
- [Coucoulis 82] A. Coucoulis, "Les granitoids du massif de Vronidou-Serès (Grèce). Pypologie et évolution magmatiques. Minéralogie et géochimie de l'uranium et du thorium. Doctorat de 3^{ème} cycle. Institut National Polytechnique de Lorraine, CREGU, 174 p.
- [Cramer 84] J. Cramer and J. Smellie, *Final Report of the AEL/SKB Cigar Lake Analog Study, Rapport SKB TR 94-04*, (1984).
- [Cuney 78] M. Cuney, "Geological environment, mineralogy and fluids inclusions of the Bois noirs-Limouzat uranium vein, Forez, France", *Economic Geology*, 73, (1978), 1567-1610.
- [Davis 64] S.N. Davis, "Silica in streams and ground water", *American Journal of Science*, 262, (1964), 870-891.
- [Devilliers 01] C. Devilliers, "Déchets radioactifs, sûreté des stockages", *Techniques de l'ingénieur*, BN3850, (2001).

- [Dhana 93] R. Dhana-Raju, Minati Roy, Madhuparna Roy and S.G. Vasudeva, "Uranium mineralisation in Cuddapah basin: a petromineralogical and geochemical study", *Journal of the Geological Society of India*, 42(2), (Août 1993), 135-149.
- [Dhana 03] R. Dhana-Raju and E. Babu, "REE Geochemistry of the uranium phases in syn-magmatic and hydrothermal- type U -mineralisation: two case histories from India", *Journal of the Geological Society of India*, 62(1), (Juillet 2003), 23-35.
- [Dill 86] H.G. Dill, "Fault-controlled uranium black ore mineralization from the western edge of the Bohemian Massif (NE Bavaria, FR Germany)", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Vein type uranium deposits, Report of the Working Group on Uranium Geology, (Jan 1986), 275-291.
- [Dymkov 73] Y.M. Dymkov, "Priroda uranovoy smol'anoy redy", Atomizdat, Moskva, (1973).
- [Dolenec 85] T. Dolenec, E. Lukacs and J. Pezdic, "Genetic characteristics of the uranium deposit Zirovski vrh, Yugoslavia", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Geological environments of sandstone-type uranium deposits, Report of the Working Group on Uranium Geology organized by the IAEA, (Mars 1985), 99-116.
- [Dubinchuk 81] V.T. Dubinchuk, I.S. Naumova, I.Y. Kravtsova, and G.A. Sidorenko, "Determination of the crystal structure of naturally occurring coffinite", *Mineral. Zhurnal*, 3(4), (1981), 81-85.
- [Dubinchuk 82] V.T. Dubinchuk, S.D. Rasulova and S.D. Trostyanskij, "Electron microscopic study of uranium mineralization in stratal-infiltration deposits, Ehlektronno-mikroskopicheskoe issledovanie uranovoj mineralizatsii plastovo- infil'tratsionnykh mestorozhdenij", *Litologiya I Poleznye Iskopaemye USSR*, 6, (1982), 27-36.
- [Eriksen 96] T. Eriksen, "Radiolysis of water within a ruptured fuel element", SKB PR U 96-29, Report, (1996).
- [Ewers 80] G.R. Ewers and J. Ferguson, "Mineralogy of the Jabiluka, Ranger, Koongarra and Nabarlek uranium deposits", Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra (Australia), Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization,

- Canberra (Australia), International Atomic Energy Agency, Uranium in the Pine Creek Geosyncline, Proceedings of the international uranium symposium on the Pine Creek Geosyncline, Australia 4-8 June 1979, (1980). p. 363-374.
- [Ewing 91] R.C. Ewing, Proc. 3rd Int. Symp. On Advanced Nuclear Energy Research, Japan Atomic Energy Research Institute, (1991), p 167.
- [Fayek 97] M, Fayek, J, Janeczek, and R, Ewing, “Mineral chemistry and oxygen isotopic analysis of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada”, Applied Geochemistry, 12, (1997), 549-656.
- [Fayek 02] M. Fayek, “T. M. Harrison, R.C. Ewing, M. Grove and C.D. Coath, “O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U–Pb ages from the Cigar Lake deposit”, Chemical Geology, 185, (3-4), (2002), 205-225.
- [Filipenko 58] Y.S. Filipenko, “Coffinite”, INT. A.E.A. Proceedings second conference on peaceful uses of atomic energy, International Atomic Energy Agency, 2, (1958), 302-304.
- [Finch 92] R.J. Finch and R.C. Ewing, “The corrosion of uraninite under oxidising conditions”, Journal of Nuclear Materials, 190, (1992), 133-156.
- [Fleche 02] J.L. Fleche, “Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluoroapatite and iodoapatite from ab initio calculations”, Physical review B, 65, (2002), 245116-1 à 245116-10.
- [Foster 80] J.F. Foster and R.J. Quintanar, “Anomalous orebody within the Ambrosia Lake trend at Sandstone Mine”, Memoir New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources USA (United Nuclear Corp., Grants, NM), 38, (1980), 240-243.
- [Fuchs 58] L.H. Fuchs and E. Gebert, “X-ray Studies of Synthetic Coffinite, Thorite and Uranothorites”, The American Mineralogist, 1958, **43**, 243-248.
- [Fuchs 59] L.H. Fuchs and H.R. Hoekstra, “The preparation and properties of uranium (IV) silicate”, The American Mineralogist, 1959, **44**, 1057-1063.

- [Fuchs 89] H.D. Fuchs and W. Hilger, "Kiggavik (Lone Gull): An unconformity related uranium deposit in the Thelon basin, northwest territories, Canada", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Uranium resources and geology of North America. Proceedings of a technical committee meeting held in Saskatoon, Canada, 1-3 September 1987, (Mar 1989), 429-454.
- [Gauthier-Lafaye 96] F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, P.L.Blanc, 1996. « Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: a review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system". *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60 (23), (1996), 4831–4852.
- [Gauthier-Lafaye 02] F. Gauthier-Lafaye, "2 billion year old natural analogs for nuclear waste disposal: the natural nuclear fission reactors in Gabon (Africa)", *Comptes Rendus Physique*, Volume 3, Issues 7-8, (2002), 839-849.
- [Geoffroy 75] J. Geoffroy, "Etude microscopique des minerais uranifères d'Oklo", IAEA, Vienna (Ed.), *The Oklo phenomenon*, (1975), 133-151.
- [Goldhaber 87] M.B. Goldhaber, B.S. Hemingway, A. Mohagheghi, R.L. Reynolds and H.R. Northop, "Origin of coffinite in sedimentary rocks by a sequential adsorption-reduction mechanism", *Bulletin de Minéralogie*, 110, (1987), 131-144.
- [Goldschmidt 54] V.M. Goldschmidt, "Geochemistry", Clarendon Press, Oxford, 730 p.
- [Grambow 00] B. Grambow, A. Loida, A. Martínez-Esparza, P. Díaz-Arocas, J. de Pablo, J.L. Paul, G. Marx, J.-P. Glatz, K. Lemmens, K. Ollila and H. Christensen, "Source term performance assessment of spent fuel as a waste form", Final report, Nuclear science and technology, European Commission Report EUR 19140. Luxembourg: European Commission, Directorate-General for Research, (2000), 355 p.
- [Grenthe 92] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Warner, "Chemical thermodynamics of uranium", NEA, OECD, 1 (1992).
- [Gruner 55] J.W. Gruner and D.K. Smith, Annual report for April 1 to March 31, (1955), Oak Ridge, U.S. Atomic Energy Commission, Technical Service Extension, 37 p.
- [Guillaumont 03] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer and M.H. Rand, "Update on the Chemical thermodynamics of

- Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technicium”, NEA, OECD, 5, (2003).
- [Hansley 88] P.L. Hansley, “Uranium ore in the Mariano Lake-Lake Valley cores and the genesis of coffinite in the Grants uranium region, New Mexico”, US Geological Survey, (1988), 28 p.
- [Hansley 89] P.L. Hansley and J. J. Fitzpatrick, “Compositional and crystallographic data on REE-bearing coffinite from Grants uranium region, northwestern New Mexico”, *American Mineralogist*, 74, (1989), 263-270.
- [Harper 78] C.T. Harper, “The geology of the Cluff Lake uranium deposits”, *Trans.-Can.-Inst.-Min.-Metall.*, 81, (1978), 174-184.
- [Hauck 89] S.A. Hauck, E.W. Kendall, C.R. Halladay, -C.R. , “Detailed mineralogy and alteration of the Swanson uranium deposit, southern Virginia, USA”, International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Uranium resources and geology of North America, Proceedings of a technical committee meeting held in Saskatoon, Canada, 1-3 September 1987, (Mar 1989), p. 523.
- [Hemingway 82] B.S. Hemingway, “Thermodynamic properties of selected uranium compounds and aqueous species at 298.15 and 1 bar and at higher temperature. Preliminary models for the origin of coffinite deposits”, Open-File Report 82-619, (1982).
- [Hiemstra 68] S.A. Hiemstra, The mineralogy and petrology of the uraniferous conglomerate of the Dominion Reefs Mine; Klerksdorp Area”, *Transactions of the Geological Society of South Africa*, 71, (1968), 1-65.
- [Homeniuk 82] L.A. Homeniuk, R.J. Clark, and R. Bonnar, “The Fond-du-Lac uranium deposit », *Canadian Institute Mining and Metallurgy Bulletin Canada*, 75(841), (Mai 1982), 84-89.
- [Ifill 96] R.O. Ifill, W.C. Cooper, and A.H. Clark, “Mineralogical and process controls on the oxidative acid-leaching of radioactive phases in Elliot Lake, Ontario, uranium ores: II - Brannerite and allied titaniferous assemblages”, *CIM-Bulletin*, 89(1001), (Juin 1996), 93-103.

- [Isobe 92] H. Isobe, T. Murakami, and R.C. Ewing, "Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia: Unweathered zone", *Journal of Nuclear Materials*, 190, (1992), 174-187.
- [Jacquot 03] E. Jacquot et E. Gaucher, "La composition chimique des eaux de pores des argilites", *Recherche pour le stockage des déchets radioactifs, Bilan des études et travaux (2003)*, ANDRA.
- [Jain 98] S.K. Jain, D.K. Sinha, S.C. Verma and R. Singh, "Ore mineralogy of uraniumiferous polymetallic sulphides at Juba, Chhattisgarh basin, Raipur district, Central India", *Exploration and Research for Atomic Minerals*, 11, (Oct 1998), 25-36.
- [Janeczek 91] J. Janeczek, "Composition and origin of coffinite from Jachymov, Czechoslovakia", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 9, (1991), 385-395.
- [Janeczek 92] J. Janeczek and R.C. Ewing, "Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions", *Journal of Nuclear Materials*, 190, (1992), 157-173.
- [Janeczek 95] J. Janeczek and R.C. Ewing, "Mechanisms of Pb release from uraninite in the natural fission reactors in Gabon", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, (1995), 665-669.
- [Janeczek 96] J. Janeczek, R.C. Ewing, V. Oversby and L.O. Werme, "Uraninite and UO₂ in spent nuclear fuel: a comparison", *Journal of Nuclear Materials*, 238, (1996), 121-130.
- [Janeczek 99] J. Janeczek, "Mineralogy and geochemistry of natural fission reactors in Gabon", In : P.C. Burns, R. Finch (Eds), *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the environment, Reviews in Mineralogy*, 38(Chapter 7), (1999), 321-392.
- [Jensen 00] K.A. Jensen, J. Janeczek, R.C. Ewing, P. Stille, F. Gauthier-Lafaye and S. Salah, "Crandillites and coffinite: retardation of nuclear reaction products at the Bangombé natural fission reactor", *Materials Research Society Proceedings*, 608, (2000), 525-532.
- [Jerden 03] J. Jerden, A.K. Sinha, "Phosphate based immobilization of uranium in a oxidizing bedrock aquifer", *Applied Geochemistry*, 18, (2003), 823-843.

- [Jeyagopal 96] A.V. Jeyagopal, P. Kumar and R.M. Sinha, "Uranium mineralization in the Palnad sub-basin, Cuddapah basin, Andhra Pradesh, India", *Current Science Bangalore*, 71(12), (25 Dec 1996), 957-959.
- [Johnson 82] L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, G.E. Lunansky, M.G. Bailey and P.R. Tremaine, "Mechanism of leaching and dissolution of UO₂ fuel", *Nucl. Tech.*, 56, (1982), 238-253.
- [Johnson 88] L.H. Johnson and D.W. Shoesmith, "Radioactive Waste forms for the futur", North Holland, Chapitre 11 "Spent fuel", (1988), 635-698.
- [Keller 64] C. Keller, "Über die Festkörperchemie der Actiniden Oxyde", *Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK Report 225*, (1964).
- [Khalezov 74] A.V. Khalezov and A.S. Avdonin, "Coffinite from a red series - Koffinit iz krasnotsvetnoj tolshchi", *Sovetskaya-Geologiya-USSR*, 3, (1974), 134-138.
- [Katamaya 74] N. Katamaya, K. Kubo, and S. Hirono, "Genesis of uranium deposits of the Tono Mine, Japan", *International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Formation of uranium ore deposits, Proceedings of a symposium organized by the IAEA and held in Athens, Greece*, (1974), 437-452.
- [Knipping 74] H.D. Knipping, "The concepts of supergene versus hypogene emplacement of uranium at Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada", *International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Formation of uranium ore deposits, Proceedings of a symposium organized by the IAEA and held in Athens, Greece*, 6-10 Mai 1974, (1974), 531-548.
- [Kraus 55] K.A. Kraus and F. Nelson, "Hydrolytic behaviour of metal ions: IV. The acid constant of uranium (IV) as a function of temperature", *Journal of American Chemistry Society*, 77, (1955), 3721-3722.
- [Langmuir 78] D. Langmuir, "Uranium solution-minéral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, (1978), 547-569.
- [Langmuir 97] D. Langmuir, "Aqueous environmental geochemistry", Prentice Hall, New Jersey, USA, (1997).
- [Lemire 80] R.J. Lemire and P.R. Tremaine, "Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C", *J. Chem. Eng. Data*, (1980), 25, 361-370.

- [Leroy 78] J. Leroy, "Métallogenèse des gisements d'uranium de la division de La Crouzille", COGEMA, (1978), 276 p.
- [Leroy 84] J. Leroy, "Episyenite formation in the Bernardan uranium deposit (Marche), Comparison with similar deposits in the north-western region of the French Massif Central, Episyenitisation dans le gisement d'uranium du Bernardan (Marche), Comparaison avec des gisements similaires du Nord-Ouest du Massif Central français", *Mineralium-Deposita-Germany*, 19(1), (1984), 26-35.
- [Livingston 80] B.A. Livingston, "Geology and development of Marquez, New Mexico, uranium deposit", *Memoir New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources USA*, 38, (1980), 252-261.
- [Ludwig 80] K.R. Ludwig and R.I. Grauch, "Coexisting coffinite and uraninite in some sandstone-host uranium ores of Wyoming", *Economic geology*, 75, (1980), 296-302.
- [Masau 01] M. Masau, P. Cerny and R. Chapman, "Intergrowths of Thorian Coffinite with Zircon from Annie Claim Granitic pegmatite, Southeastern Manitoba: Primary Coprecipitation or Exsolution ?", *St John's 2001 Technical program*, (2001).
- [Maurice 49] O.D. Maurice, "Transport and deposition of the non-sulphide vein minerals, V-Zirconium Minerals", *Economic Geology*, 44, (1949), 721-731.
- [Meinrath 99] G. Meinrath, P. Volke, C. Helling, E.G. Dudel and B.J. Merkel, "Determination and interpretation of environmental water samples contaminated by uranium mining activities", *Journal of Analytical Chemistry*, 364, (1999), 191-202.
- [Mennecart 04] T. Mennecart, "Influence de la radiolyse alpha sur la dissolution de UO_2 en milieu réducteur", *Thèse de Doctorat de l'université de Nantes*, (2004).
- [Meunier 89] J.D. Meunier, M. Pagel, A. Trouiller and J. Bruhlet, "Relationships between uranium and organic matter in the Coutras uranium deposit (Gironde, France)", *Bulletin de la Société Géologique de France*, 8(5), (Sep-Oct 1989), 989-99.

- [Min 00] M.Z. Min, Z.W. Meng, G.Y. Sheng, Y.S. Min and X. Liu, "Organic geochemistry of paleokarst-hosted uranium deposits, South China", *Journal of Chemical exploration*, 68, (2000), 211-229.
- [Min 01] M.Z. Min, X.Z. Luo, S.L. Mao, Z.Q. Wang, R.C. Wang, L.F. Qin and X.L. Tan, "An excellent fossil wood cell texture with primary uranium minerals at a sandstone-hosted roll-type uranium deposit, NW China", *Ore Geology reviews*, 17, (2001), 233-23.
- [Min 05] M. Min, X.Z. C. Fang, M. Fayek, "Petrography and genetic history of coffinite and uraninite from the Liueyiqi granite-hosted uranium deposit, SE China", *Ore Geology reviews*, in press (2005).
- [Moench 62] R.H. Moench, "Properties and paragenesis of coffinite from the Woodrow mine, New Mexico", *The American Mineralogist*, 47, (1962), 26-33.
- [Mochnacka 65] K. Mochnacka. *Bulletin de l'Academ. Pol. Des Sci. Série des sciences géologiques et péographiques*, 13(2), (1965), 113-117.
- [Mulak 77] J. Mulak, "Crystal field parameters in $USiO_4$ from temperature dependence of paramagnetic susceptibility", *Journal of Solid State Chemistry*, 21(2), (1977), 117-126.
- [Mumpton 61] F.A. Mumpton and R. Roy, "Hydrothermal stability studies of the zircon- thorite group", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, (1961), 217-238.
- [Neck 99] V. Neck and J.I Kim, "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides ", *Forschungszentrum Karlsruhe, Report FZKA 6350*, (1990), 40 p.
- [Neck 01] V. Neck and J.I Kim, "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides ", *Radiochimica Acta*, 89, (2001), 439-446.
- [Nguyen 03] C. Nguen-Trung, "Experimental study of the $UO_2-SiO_2-H_2O$ system. Hydrothermal synthesis of $USiO_4$ (coffinite and $UO_2.mSiO_2.nH_2O$ ", *Colloque International, Géochimie de l'uranium : Gisements - Analogues naturels - Environnement, Nancy (France), 13-16 Avril 2003*, 259-262.
- [Nikolaeva 78] N.M. Nikolaeva, "The hydrolysis of U^{4+} ions at elevated temperatures", *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk*, 9(3), (1978), 91-95,

- in Russian. English translation Report ORNL/TR-88/2. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1988), 14 p.
- [Nord 77] D.L. Nord and J.A. Campbell, "Characterization of fine-grained black uranium ores by transmission electron microscopy", Short papers of the US Geological Survey uranium-thorium symposium, (1977), 29-31.
- [Ollila 92] K. Ollila, "Solubility and speciation of uranium in the reference waters of TVO-92", YJT-92-08, Report, (1992).
- [Ollila 97] K. Ollila, "Dissolution of unirradiated UO₂ fuel in synthetic saline groundwater, experimental methods and preliminary results" POSIVA 97-09, (1997).
- [Pagel 85] M. Pagel and F. Ruhlmann, "The Carswell structure Deposits, Saskatchewan", Geological Association of Canada, Special Paper 29, (1985), 154-164.
- [Pandit 02] S.A. Pandit, V. Natarajan and Dhana-Raju, "Exploration for uranium in the Bhima basin in parts of Karnataka, India", Exploration and Research for Atomic Minerals, 14, (Octobre 2002), 59-78.
- [Parslow 85] G.R. Parslow, F. Brandstatter, G. Kurat, D.J. Kurat and D. J. Thomas, "Chemical ages and mobility of U and Th in anatectites of the Cree Lake zone, Saskatchewan", Canadian- Mineralogist Canada, 23(4), (Novembre 1985), 543-551.
- [Patterson 70] J.A. Patterson, "Character of the United States uranium resources", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), Uranium exploration geology, Proceedings of a panel held in Vienna, 13-17 April 1970, (1970), 117-127.
- [Paul 83] J.M. Paul, J.T. Edwards, B.G. Holmes, T.F. Tsui and P.B. Venuto, "In-situ leaching of south Texas uranium ores-Part 1: Laboratory studies of ore composition and leaching performance", Society of Petroleum Engineers Journal-USA, 23(2), (Avril 1983), 377-386.
- [Pavicevic 87] M.K. Pavicevic, A. El-Goresy, G. Friedrich, R. Gatzweiler and J. Vogt, "Mineralogy of the uranium deposits of Zirovski Vrh, Slovenia/Yugoslavia. A reflected light, SEM, electron microprobe and PIXE investigation", Uranium mineralization - new aspects on geology,

- mineralogy, geochemistry, and exploration methods, Proceedings. Berlin (Germany, F.R.), Borntraeger, (1987), 113-128.
- [Pearcy 94] E. C. Pearcy, J. D. Prikryl, W. M. Murphy and B. W. Leslie, "Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Pena Blanca district, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada", *Applied Geochemistry*, 9(6), (1994), 713-732.
- [Pishva 91] F. Pishva, "Synthesis of uranium silicate", Submitted to the Faculty of the Graduate School of East Texas State University in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science, (1991).
- [Plas 04] F. Plas and J.F. Aranyossy, "Synthesis of understanding from detailed process studies in the perspective of global performance assessment", First NF-PRO Workshop 23-25 Novembre 2004 EUROFORUM Escorial, Espagne, (2004).
- [Poinssot 05] C. Poinssot, C. Ferry et *al.*, "Spent fuel stability under repository conditions", rapport CEA 2005, in press.
- [Pourcelot 99] L. Pourcelot, and F. Gauthier-Lafaye, "Hydrothermale and supergene clays of the Oklo natural reactors: conditions of radionuclide release, migration and retention", *chemical Geology*, 157, (1999), 155-174.
- [Rai 90] D. Rai, A.R. Felmy and J.L. Ryan, "Uranium (IV) hydrolysis constants and solubility product of $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ ", *Inorg. Chem*, 29, (1990), 260-264.
- [Rai 97] D. Rai, A.R. Felmy, S.M. Sterner, D.A. Moore and M.J. Mason, "The solubility of Th(IV) and U(IV) hydrous oxides in concentrated NaCl and $MgCl_2$ solutions", *Radiochimica Acta*, 79, (1997), 239-247.
- [Ramhdohr 80] P. Ramhdohr, "The ore minerals and their intergrowths", Pergamon Press, (1980), p. 1207.
- [Reed 57] J.J Reed and G.G Claridge, "Identification of coffinite in radioactive rocks of the Buller Gorge region, New Zealand", *Nature*, 179, (1957), p. 546.
- [Reiller 05] P. Reiller, "Spéciation de l'uranium dans l'environnement", communication orale, Séminaire DEN/SECR du 25 Mars 2005.

- [Rimsaite 77] J. Rimsaite, "Mineral assemblages at the Rabbit Lake uranium deposit, Saskatchewan: A preliminary report", Ottawa, Geological Survey of Canada, Report of activity part B, (1977), 235-246.
- [Roberts 84] D.E. Roberts and G.R.T Hudson, "The Olympic Dam copper-uranium-gold deposit, Roxby Downs, South Australia", J. Ferguson. (ed.). International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Proterozoic unconformity and stratabound uranium deposits. Report of the working group on uranium geology organized by the IAEA, (Octobre 1984), 69-94.
- [Robie 79] R.A. Robie, B.S. Hemingway and J.R. Fisher, "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and high temperatures", (revised edition), U.S. Geol. Survey Bull., 1452, originally printed 1978, 456 pages.
- [Roy 97] M. Roy, A. Panda and R. Dhana-Raju, "Contact metamorphic effects of the basic intrusive rocks on the Proterozoic uraniumiferous dolostone in Cuddapah basin, Andhra Pradesh: implications on uranium mobilisation", Exploration and Research for Atomic Minerals, 10, (October 1997), 63-78.
- [Ruskeeniemi 93] T. Ruskeeniemi, R. Blomqvist and L. Ahonen, "Uraninite and its alteration at Palmottu-A possible natural analogue for spent fuel under reducing conditions", The Palmottu Analogue Project, Progress Report (1993).
- [Ruzicka 75] V. Ruzicka, "Some metallogenic features of the D Uranium Deposit of Cluff Lake, Saskatchewan", Geological Society of America Special Publication, 3, (1975), 51-98.
- [Rytuba 78] J.J. Rytuba and R.K. Glanzman, "Relation of mercury, uranium, and lithium deposits to the McDermitt caldera complex, Nevada-Oregon", Nevada Bureau of Mines and Geology, Report USGS-OFR-78-926, (1978), 32 p.
- [Santos 81] R. Santos, "Geology and mining development of the C-09 uranium deposit", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria). Uranium deposits in Latin America: Geology and exploration. Proceedings of a regional advisory group meeting organized by the

- IAEA and held in Lima, Peru, from 4 to 8 December 1978. Vienna. IAEA., (1981), 533-553.
- [Schuiling 76] R.D. Schuiling, L. Vergouwen and H. Van der Rijst, "Gibbs energies of formation of zircon ($ZrSiO_4$), thorite ($ThSiO_4$), and phenacite ($BeSiO_4$)", *American Mineralogist*, 61, (1976), 166-168.
- [Sengupta 91] B. Sengupta, R. Bahuguna, S. Kumar and R. Singh, "Sandstone-type uranium deposit at Domiasat, West Khasi Hills District, Meghalaya, North-east India", *Current Science Bangalore*, 61(1), (10 Juillet 1991), 46-47.
- [Sharma 98] U.P. Sharma, S.A. Pandit, G.R. Gangadharan, A. Panda and M. Roy, "Proterozoic stratabound dolostone-hosted uranium mineralisation in the Komantula - Reddypalle area, Cuddapah basin, Anantpur district, Andhra Pradesh, India", *Exploration and Research for Atomic Minerals* 11, (October 1998), 45-53.
- [Shirley 72] D.A. Shirley, "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Physical Review*, B5, (1972), 4709-4714.
- [Shoesmith 91] D.W. Schoesmith and S. Sunder, "An electrochemistry based model for the dissolution of UO_2 ", SKB Tech. Report, (1992).
- [Shoesmith 92] D.W. Schoesmith and S. Sunder, "The prediction of nuclear fuel (UO_2) dissolution rates under waste disposal conditions", *Journal of Nuclear Materials*, 190, (1992), 20-35.
- [Shoesmith 94] D.W. Schoesmith, S. Sunder and W.H. Hocking, "Electrochemistry of UO_2 nuclear fuel", *Electrochemistry of novel materials*, Ed. J. Lipkowski et P.N. Ross, VCH, New York, (1994).
- [Shoesmith 00] D.W. Schoesmith, "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions", *Journal of Nuclear Materials*, 282, (2000), 1-31.
- [Singh 92] R. Singh, "Evolution of exploration concepts for sandstone-type uranium deposits in Meghalaya, India", *Exploration and Research for Atomic Minerals*, 5, (October 1992), 1-11.
- [Simova 81] F.G. Simova, "Uranium silicates from two deposits in Permian sediments, Central Europe", *Bulgarska Akademia Nauk, Sofia, Doklady*, 34, (1981), 1693-1696.

- [Smith 84] Jr. .K. Smith, "Uranium mineralogy. Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources", The Institution of mining and Metallurgy 1984.
- [Smits 84] G. Smits, "Mineral modifications observed in uranium-bearing reefs of the Witwatersrand, South Africa", Transactions of the Geological Society of South Africa, 87(3), 245-256.
- [Smits 87] G. Smits, "Uranium-thorium silicates, with specific reference to the species in the Witwatersrand Reefs", Council for Miner, Technol, Randburg, South Africa, Rapport M278, (15 Jan, 1987), 33 p.
- [Smits 89] G. Smits, "(U,Th)-bearing silicates in reefs of the Witwatersrand, South Africa", Canadian Mineralogist, 27, (1989), 643-655.
- [Spear 80] J.A. Spear, in Orthosilicates, P.H. Ribbe Ed, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 5, (1980), 113-135.
- [Stieff 55] L.R. Stieff, T.W. Stern and A.M. Sherwood, "Preliminary description of Coffinite – a new uranium mineral", Science, 121, (1955), 608-609.
- [Stieff 56] L.R. Stieff, T.W. Stern and A.M. Sherwood, "Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral", American Mineralogist, 41, (1956), 675-688.
- [Sunder 91] S. Sunder, D.W. Schoesmith, R.J. Lemire, M.G. Baley and G.J. Wallace, "The effect of pH on the corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions", Corros. Sci., 32, (1991), 373-386.
- [Sylva 79] R.N. Sylva and M.R. Davidson, "The hydrolysis of metal ions: Part 2. Dioxouranium(VI)", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1979), 465-471.
- [Swarnkar 02] B.M. Swarnkar, P.K. Kothari and K. Umamaheswar, "Exploration for sandstone- type uranium mineralisation in the Siwaliks of northwestern Himalaya, India", Exploration and Research for Atomic Minerals, 14, (Octobre 2002),1-27.
- [Tapaninen 75] K. Tapaninen, "Geology and metallogenesis of the Carswell Area Uranium deposits", CIM Annual Western Meeting, Edmonton.
- [Tapaninen 76] K. Tapaninen, "Cluff Lake Area", GAC-MAC Meeting, Edmonton, Field Trip n° A-1.
- [Taylor 58] K. Taylor and R.K. Harrison, "Coffinite in Cornwall", Nature, 180, (1958), p 363.

- [Tripathi 84] V.S. Tripathi, "Uranium(VI) transport modeling : geochemical data and submodels", PhD Thesis, Stanford University, Palo Alto, California, (1984).
- [Uiterwijk 79] B.H. Uiterwijk , "Mineralogy and the mobility of uranium", Atomic Energy Board, Pelindaba, Pretoria (South Africa). Training course on radiometric prospecting techniques, Pelindaba, 21-23 May 1979. 1979. p. 4.1-4.8.
- [Umamaheswar 01] K. Umamaheswar, H. Basu, J.K. Patnaik, M. Ali and D.C. Banerjee, "Uranium mineralisation in the Mesoproterozoic quartzites of Cuddapah Basin in Gandi area, Cuddapah District, Andhra Pradesh: a new exploration target for uranium", Journal of the Geological Society of India, 57(5), (Mai 2001), 405-409.
- [Uziemblo 87] N.H. Uziemblo, L.E. Thomas, L.H. Schoenlein, B. Mastel and E.D. Jenson, "Solids characterization from hydrothermal tests with spent fuel Materials Research Society Symposium Proceedings, 84, (1987), 161-171.
- [Valsardieu 81] C.A. Valsardieu, D.W. Harrop and J. Morabito, "Discovery of uranium mineralization in the Manyingee Channel, Onslow region of Western Australia", Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Proceedings Australia, 279, (1918), 5-17.
- [Vitorge 99] P. Vitorge, "Chimie des Actinides », Techniques de l'Ingénieur, Form. BN 3 520, (1999), 1-12.
- [Vogt 82] T.C. Vogt, S.A. Dixon, W.F. Johnson, E.T. Strom and P.B. Venuto, "In-situ leaching of Crownpoint, New Mexico, uranium ore: part 1, Journal of Petroleum Technology USA, 34(9), (Sep 1982), 2200-2210.
- [Wallace 79] R.C. Wallace and M. Van der Merwe, "Karoo U minerals. Uranium mineralisation in the Karoo Supergroup", Nuclear Active South Africa, 20, (Jan 1979), 23-25.
- [Wallis 84] R.H. Wallis, N. Saracoglu, J.P. Golishtly and J.J. Brummer, "Geology of the McClean uranium deposits, northern Saskatchewan", Canadian Institute Mining and Metallurgy Bulletin Canada, 77(864) , (Avril 1984), 69-96.
- [Walton 75] R.D. Walton and G.A. Cowan, "The Oklo phenomenon", Proc. Int., IAEA, (1975), p 449.

- [Weibel 04] R. Weibel and H. Friis, "Opaque minerals as keys for distinguishing oxidising and reducing diagenetic conditions in the Lower Triassic Bunter Sandstone, North German Basin", *Sedimentary Geology*, 169, (2004), 129-149.
- [Williams 80] G.K. Williams, "Amenability studies in Kings River Summary Report", unpublished Chevron Resources Reportt. 11.1-11.4, (1980).
- [Yajima 95] T. Yajima, Y. Kawamura and S. Ueta, "Uranium(IV) solubility and hydrolysis constants under reduced conditions", *Scientific basis for nuclear waste management XVIII*, 353, (1995), 1137-1142.
- [Yusa 89] Y. Yusa, Y. Otsuka, C. Kuronuma and P. McMahon, "Genetic aspects of uranium occurrences in the Thekulthili Lake area, Northwest Territories, Canada", International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), *Metallogenesis of uranium deposits, Proceedings of a technical committee meeting held in Vienna, 9-12 March 1987*, (1989), 261-290.
- [Zimmer 81] P. Zimmer, "Etude expérimentale du système UO_2 - SiO_2 - ThO_2 - H_2O a haute température et haute pression. Essais de synthèse de la coffinite ($USiO_4$)", Rapport CREGU, No 81-4, 4 Juillet 1981.
- [Zimmer 86] P. Zimmer, "Etude expérimentale à haute pression et haute température du système ternaire UO_2 - ThO_2 - SiO_2 en présence d'une phase fluide. Comparaison avec les systèmes ZrO_2 - ThO_2 - SiO_2 et UO_2 - ZrO_2 - SiO_2 Implications géologiques.", *Mémoire CREGU n°12, Géologie et Géochimie de l'Uranium, Université Nancy I*, 234 p.

Annexes

Annexe 1 : Données thermodynamiques publiées relatives à UO_2

Les valeurs des données thermodynamiques relatives à UO_2 discutées ici sont celles sélectionnées par Grenthe *et al.* (1992).

Notation utilisées

Les désignateurs de phases

- La désignation (l) est utilisée pour les phases liquides pures, comme $\text{H}_2\text{O}(l)$.
- La désignation (aq) se réfère aux espèces aqueuses non dissociées et non chargées, comme $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$. Comme les ions gazeux ne sont pas considérés ici, tous les ions sont considérés comme aqueux et ne sont pas désignés par (aq).
- Les désignations (cr), (am) et (s) sont utilisées pour les phases solides. (cr) est utilisé lorsqu'il est connu que le composé est cristallin, (am) lorsqu'il est connu que le composé est amorphe, sinon (s) est utilisé.

Les désignateurs de phase sont également utilisés avec les symboles thermodynamiques pour définir l'état d'agrégation d'un composé auquel se réfère la quantité thermodynamique.

Exemples :

$\Delta_f G_m^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}, 298,15 \text{ K})$	Energie de Gibbs standard molaire de formation de Na^+ aqueux à 298,15 K.
$S_m^\circ(\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}, \text{cr}, 298,15 \text{ K})$	Entropie standard molaire de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ à 298,15 K.
$C_m^\circ(\text{UO}_3, \alpha, 298,15 \text{ K})$	Capacité calorifique standard molaire de $\alpha\text{-UO}_3$ à 298,15 K.
$\Delta_f H_m(\text{Na}_3\text{UO}_4, \text{cr}, 298,15 \text{ K})$	Enthalpie molaire de formation de $\text{Na}_3\text{UO}_4(\text{cr})$ à 298,15 K.

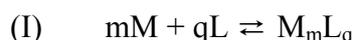
Les processus chimiques

Les processus chimiques sont notés par l'opérateur Δ , écrit avant le symbole de la propriété. Une exception est faite concernant les constantes d'équilibre. La nature du processus est noté par une annotation du Δ , comme par exemple $\Delta_f G$: énergie de Gibbs de formation (ou enthalpie libre) d'un composé à partir de ses constituants élémentaires et $\Delta_r G$: énergie de Gibbs de réaction.

Les deux symboles de processus chimiques utilisés sont $\Delta_f G$ et $\Delta_f H$: l'énergie de Gibbs et l'enthalpie de formation d'un composé ou d'un complexe à partir des éléments pris dans leurs états de références.

Constantes d'équilibre

IUPAC n'a pas explicitement défini les symboles et les terminologies pour les constantes d'équilibre des réactions en solution aqueuse. Nous avons repris les notations utilisées par la AEN. Pour les réactions simples, il peut avoir plusieurs notations correctes pour indexer une constante d'équilibre. Par exemple, pour l'équilibre :



les différentes notations $\beta_{q,m}$, $\beta(I)$ et $\beta_{q,m}(I)$ sont acceptées.

En général, K est utilisé pour une constante de formation par étape et β pour une constante de formation globale.

Constantes de solubilité

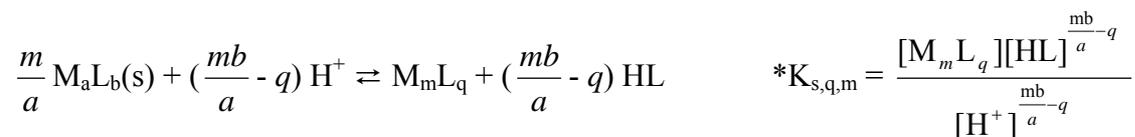
Conventionnellement, les constantes d'équilibre impliquant une phase solide sont dénommées « constantes de solubilité », plutôt que constante de formation du solide. Un indice « s » à la constante d'équilibre indique que la constante se réfère à un processus de solubilité comme dans l'équation ci-dessous :



$K_{s,0}$ est la notation conventionnelle pour désigner le produit de solubilité. L'indice « 0 » indique que la réaction d'équilibre implique uniquement des espèces aqueuses non complexées. Si la constante de solubilité inclut la formation de complexes aqueux, une équation analogue à l'équation précédente est utilisée :

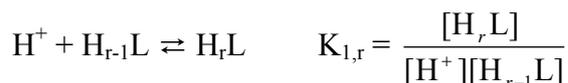


Similairement, un astérisque est ajouté à la constante de solubilité si elle implique une protonation dans l'équilibre :

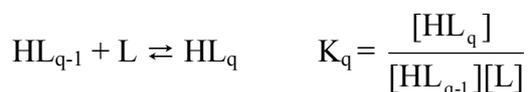


Protonation d'un ligand

Pour l'addition d'un proton, les notations suivantes sont utilisées :

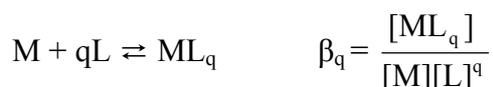
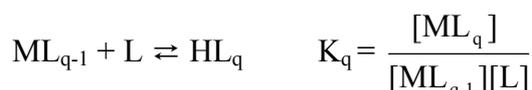


Pour l'addition de ligands, les notations suivantes sont utilisées :

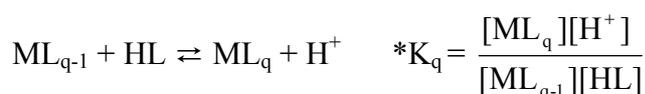


Le second indice « r » peut être omis si r = 1.

Formation de complexes métalliques

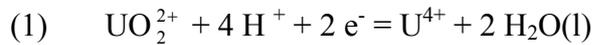


Lorsqu'OH⁻ apparaît comme réactant dans l'équilibre, il est traité comme un ligand usuel L. Si H₂O apparaît comme un réactant pour former des complexes hydroxydes, H₂O est considéré comme un ligand protoné HL. Lorsque la formation du complexe métallique implique la déprotonation d'un ligand, la constante de formation est précédée d'un astérisque.



Données thermodynamiques relatives à U⁴⁺

L'énergie de Gibbs standard de formation de l'ion U⁴⁺ est obtenue à partir d'une compilation de mesures du potentiel standard de la réaction :



La valeur sélectionnée par Grenthe est $\Delta_f G_m^\circ(\text{U}^{4+}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -(529,9 \pm 1,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie de formation acceptée est celle proposée par la revue IAEA. Grenthe *et al.* (1992) en déduisent l'entropie de formation d'U⁴⁺. Il n'existe aucune mesure de la capacité calorifique d'U⁴⁺, les auteurs s'appuient alors sur une estimation assortie d'une large incertitude.

Données thermodynamiques relatives à U(OH)³⁺

L'énergie de Gibbs de formation de U(OH)³⁺, est déduite de celles d'U⁴⁺ et de H₂O ainsi que de la constante d'hydrolyse β_1° .

$$\text{Log}_{10} \beta_1^\circ = -0,54 \pm 0,06$$

est obtenue par régression sur plusieurs valeurs publiées en tenant compte de corrections de force ionique, pour lesquelles le coefficient

$$\varepsilon(\text{UOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0,48 \pm 0,06 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a également été ajusté. Les incertitudes doivent certainement correspondre à $1,96 \sigma$ (écart type) : leurs valeurs sont faibles et la valeur numérique $\varepsilon(\text{UOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0,48 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ est bien de l'ordre de grandeur habituel pour les tri-cations d'éléments f, par exemple $\varepsilon(\text{Nd}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0,49 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Silva 95]. Tout ceci donne confiance en cette valeur et nous n'avons pas cherché à vérifier plus en détail cette sélection faite par Grenthe *et al* [Grenthe 92]. L'enthalpie de formation et l'entropie de cet ion sont déduites d'après un bon accord entre les deux travaux de Nikolaeva [Nikolaeva 78] et Kraus *et al.* [Kraus 55]. Quelques

autres valeurs avaient été publiées et, même si elles n'ont pas été utilisées pour cette sélection, les auteurs de la revue indiquent qu'elles sont en accord convenable avec celles qu'ils ont choisi. Il ne semble pas que l'influence de la température ait complètement été prise en compte sur les corrections de force ionique, et l'influence des capacités calorifiques a été négligée ; toutefois ces approximations sont certainement justifiées.

Données thermodynamiques relatives à $U(OH)_2^{2+}$ et $U(OH)_3^+$

Aucune donnée thermodynamique n'a été sélectionnée par la première édition de la TDB pour les espèces hydrolysées intermédiaires entre $U(OH)^{3+}$ et $U(OH)_4(aq)$. Leur influence devrait être négligeable dans les conditions de notre étude. Dans la dernière mise à jour de la TDB [Guillaumont 2003], les auteurs ne retiennent également pas de valeurs des constantes de formations des complexes intermédiaires $U(OH)_2^{2+}$ et $U(OH)_3^+$ estimées par Neck et Kim [Neck 01] car elles ne reposent pas sur des mesures expérimentales.

Données thermodynamiques relatives à $U(OH)_4(aq)$

Grønthé *et al.* (1992) proposent des limites haute et basse de la solubilité d' UO_2 . La dispersion des mesures publiées pour cette solubilité, est attribuée aux difficultés pour caractériser la surface des matériaux, aux problèmes de sorption, à la sensibilité insuffisante des méthodes d'analyse. Ils donnent une solubilité moyenne de $10^{-(9,47 \pm 0,56)}$ mol.L⁻¹ pour les pH supérieurs à 4 et à toutes les températures comprises entre 100 et 300°C.

En considérant que la seule espèce majoritaire à pH 4 est $U(OH)_4(aq)$ et que la solubilité d' UO_2 est indépendante de la température entre 100 et 300°C, ils en déduisent $\Delta_r C_{p,m}(2) = 0$ J.K⁻¹.mol⁻¹, pour la réaction



Il s'agit d'une erreur d'impression*. En effet, d'après la loi de Van't Hoff : $[d(\ln(K_T))/dT = [\Delta_r H^\circ_T]/[RT^2]]$, comme la constante $K_{s,4}$ de la réaction (2) ne varie pas en

*I. Grønthé, communication personnelle. Toutefois, comme $\Delta_r H = 0$ dans l'intervalle de température considéré, cela a aussi pour conséquence $\Delta_r H = \text{constante}$ et donc formellement $\Delta_r C_p = 0$; ou plus exactement l'influence de $\Delta_r C_p$ est négligeable sur $\Delta_r G$ dans le domaine de température considéré.

fonction de la température, il en résulte que $\Delta_r H(2)$, l'enthalpie de la réaction (2), est nulle et non $\Delta_r C_p(2) = 0$,

$$\Delta_r G(2) = \Delta_r H(2) - T \Delta_r S(2) = -T \Delta_r S(2) = -RT \ln K,$$

$$\text{et donc } \Delta_r S_m^\circ(2) = R \ln K_{s,4} = -181,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Avec les valeurs, $S_m^\circ(\text{UO}_2, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 77,03 \pm 0,2 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 69,950 \pm 0,03 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ qu'ils ont sélectionnées, les auteurs en déduisent $S_m^\circ(\text{U}(\text{OH})_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 36 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, (ce qui est bien cohérent avec la valeur calculée $S_m^\circ(\text{U}(\text{OH})_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = \Delta_r S_m^\circ(2) + S_m^\circ(\text{UO}_2, \text{cr}, 298,15 \text{ K}) + 2 S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 35,63 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et $C_{p,m}^\circ(\text{U}(\text{OH})_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) \approx 220 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ce calcul suppose que la phase solide ayant contrôlé la solubilité dans les expériences en question, aurait été $\text{UO}_2(\text{cr})$, alors que les revues de la TDB font remarquer (comme on le verra ci-dessous) qu'il y a certainement plusieurs phases de stoechiométrie UO_2 et que c'est une cause possible pour expliquer les incohérences entre les résultats de certains auteurs. Ce problème était déjà évoqué dans le livre en question : *UO₂ "produit par [...] hydrolyse de sels de U(IV) est une phase généralement microcristalline. [...] Ainsi, le terme UO₂ "hydraté" ou "amorphe" tel qu'utilisé dans la littérature ne correspond pas à un unique matériau ; mais plutôt à une série de solides dont les stabilités thermodynamiques diffèrent. [...] Ainsi, une différence [...] sur le produit de solubilité [...] d'environ trois ordres de grandeur est trouvée"*. Les auteurs indiquent que la valeur de $\Delta_f G^\circ(\text{UO}_2(\text{cr}))$ sélectionnée correspond à un produit de solubilité de $10^{-4,8}$.

Les auteurs ont ajusté la valeur de l'énergie libre de la réaction (2) pour tenir compte du fait que l'entropie de $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ à 25 °C ne doit pas varier de plus d'un ordre de grandeur pour rester dans la gamme raisonnable des espèces aqueuses neutres. Dans un premier temps, le calcul de l'énergie libre de la réaction (2) nécessite l'hypothèse que la solubilité d' $\text{UO}_2(\text{cr})$ ne varie pas non plus dans la gamme de température 25 à 100°C.

$$\Delta_r G(2) = -T \Delta_r S(2) = -298,15 \times -181,3 \cdot 10^{-3} = 54,05 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) &= \Delta_r G(2) + \Delta_f G_m^\circ(\text{UO}_2, \text{cr}, 298,15 \text{ K}) + 2 \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{aq}, 298,15 \\ \text{K}) &= -1452,06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

valeur en accord avec celle donnée par les auteurs : $\Delta_f G_m^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1452,1 \pm 6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Nous pouvons en déduire la solubilité d' $\text{UO}_2(\text{cr})$ à 25°C : $\Delta_r G(2) = -RT \ln K_{s,4}$, ainsi $\log K_{s,4} = -9,478$. Ceci est en accord avec la valeur de la solubilité moyenne donnée par les auteurs $10^{-(9,47 \pm 0,56)} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans un deuxième temps, ils s'appuient sur les travaux de Bruno *et al.* [Bruno 86] qui ont mesuré la solubilité d' $\text{UO}_2(\text{cr})$ à 25°C dans une solution NaClO_4 3 M. Ils en ont déduit le produit de solubilité $\log_{10} K_{s,0} = -1,2$ qu'ils ont corrigé à force ionique nulle $\log_{10} K_{s,0}^\circ = -1,6$ à l'aide de la Théorie de l'Interaction Spécifique (TIS). Cette dernière valeur diffère de plus de quatre ordres de grandeur, de la valeur, $-4,8$, que nous avons calculé à partir des $\Delta_f G(\text{UO}_2(\text{cr}))$ sélectionnés par Grenthe *et al.* (1992). Ils ont appliqué la même correction de force ionique à la valeur du produit de solubilité d' $\text{UO}_2(\text{am})$ obtenue par Bruno *et al.* [Bruno 87] à 25°C en milieu NaClO_4 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $\log_{10} K_{s,0}^\circ(\text{am}) = 0,5$, ce qui donne $\log_{10} K_{s,0}^\circ(\text{am}) = 0,1$ à force ionique nulle. Ils obtiennent ainsi une valeur de $\Delta_f G_m^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1452,8 \pm 5,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ qui est en accord avec $-1452,1 \pm 6,6$, la première valeur déterminée. Ils sélectionnent la valeur moyenne

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1452,5 \pm 8,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

ainsi que les valeurs d'entropie et de capacité calorifique qui en découlent :

$$S_m^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 40 \pm 25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1},$$

et

$$C_{p,m}^\circ(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = 205 \pm 80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Les auteurs apportent plusieurs nuances à cette sélection de valeurs numériques. En effet, les calculs sont basés sur l'hypothèse que la seule espèce aqueuse présente majoritairement dans

ces conditions est $U(OH)_4$. Cependant, les auteurs précisent qu'il n'existe pas de preuve que les espèces aqueuses neutres soient monomères. Ils soulignent une forte disparité avec la valeur du $\Delta_f G_m^\circ(U(OH)_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K})$ déduite des travaux de Rai *et al.* [Rai 90] qui serait supérieure de $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (soit 7 ordres de grandeur sur la constante d'équilibre correspondante). Ils disent que plus de mesures de solubilité sur $UO_2(\text{cr})$ sont nécessaires pour résoudre cette incohérence.

Dans une première mise à jour de la TDB [Silva 95], les auteurs reviennent sur ce dernier passage en précisant que la stabilité de $U(OH)_4(\text{aq})$ a été surestimée de plusieurs ordres de grandeur dans leur ouvrage [Grenthe 92] et indiquent que la revue, à l'époque en cours, sur le neptunium et le plutonium, se pencherait à nouveau sur le problème [Lemire 01].

En effet, on y trouve quelques comparaisons de réactions de complexation ou hydrolyse entre les analogues U, Np et Pu. C'est le cas de leur hydrolyse au degré d'oxydation quatre. Ainsi, les produits de solubilité K_{s0} , de MO_2 , sélectionnés pour $M = U, Np$ et Pu , sont jugés anormalement différents ; mais c'est "*...plus le reflet de l'incertitude liée au fait que ces solides soient mal définis, plutôt qu'une indication qu'il y aurait une grande différence entre les trois actinides*". La même remarque est faite pour la constante d'hydrolyse β_4° qui aurait été surestimée de quatre ordres de grandeur. On retrouve alors une analogie acceptable entre les actinides en question ; puis les auteurs reviennent sur les différences entre les produits de solubilité de $MO_2(\text{cr})$ pour suggérer que les (trop) grands écarts (5 à 10 ordres de grandeur) mesurés pourraient être "*dus à des différences entre des paramètres expérimentaux importants. L'un d'eux pourrait être la nature de la phase solide*".

Dans la mise à jour en 2003 de la TDB [Guillaumont 03], les données sur l'hydrolyse de U^{4+} ont été corrigées en se basant sur des études de solubilité d' $UO_2(\text{cr})$ et $UO_2(\text{am})$ [Yajima 95, Rai 97, Ryan 83, Rai 90], et leur réinterprétation par Neck et Kim [Neck 99, Neck 01] où ils ont également comparé l'uranium avec d'autres actinides tétravalents. Cet article suppose que $U(OH)_4(\text{aq})$ est en équilibre avec $UO_2(\text{am})$, contrairement au choix de la TDB en 1992. Ainsi, dans l'édition de 2003, les auteurs ont réévalué les données thermodynamiques de $U(OH)_4(\text{aq})$.

Ils sélectionnent les valeurs de $K_{s,0}^{\circ}$ et de β_4 obtenues par Neck et Kim :

$$\log_{10} K_{s,0}^{\circ}(\text{UO}_2, \text{am, hydr}, (3)) = -(54,5 \pm 1,0)^{\dagger}$$

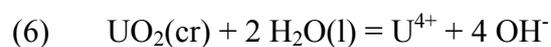
$$\log_{10} \beta_4 (\text{U(OH)}_4, \text{aq} (4)) = (46 \pm 1,4)^{\ddagger}$$

en considérant les équilibres suivants :



$$\log_{10} (\text{U(OH)}_4, (5)) = \log_{10} K_{s,0}^{\circ}(\text{UO}_2(\text{am, hydr})) + \log_{10} \beta_4 = -(8,5 \pm 1,0)^{\S}$$

Les auteurs en déduisent la constante $\log_{10} K_{s,4}^{\circ}(\text{UO}_2, \text{cr})$ ainsi que l'énergie libre de formation de U(OH)_4 d'après les équilibres (4), (6) et (7) :



$$\log_{10} K_{s,0}^{\circ}(\text{UO}_2, \text{cr}) = -(60,86 \pm 0,36)^{**} = [\text{U}^{4+}][\text{OH}^-]^4$$



$$\log_{10} K_{s,4}^{\circ}(\text{UO}_2, \text{cr}) = \log_{10} K_{s,0}^{\circ}(\text{UO}_2, \text{cr}) + \log_{10} \beta_4 = -(14,86 \pm 0,44).$$

Ainsi, les auteurs déduisent et sélectionnent la valeur suivante :

$$\Delta_f G_m(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -1421,3 \pm 8,18 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Les auteurs ne sélectionnent pas la valeur de $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{UO}_2, \text{am}, 298,15 \text{ K})$ qui peut être déduite de la réaction (5) :

$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{UO}_2, \text{am}, 298,15 \text{ K}) = -\log_{10} (\text{U(OH)}_4, (5)) / \text{Ln}(10) + \Delta_f G_m^{\circ}(\text{U(OH)}_4, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) - 2 \Delta_f G_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{aq}, 298,15 \text{ K}) = -940 \text{ kJ.mol}^{-1}$, car des constantes thermodynamiques pour les phases amorphes varieraient selon le « vieillissement » de la phase. Plusieurs études ont toutefois montré une solubilité constante d' UO_2 amorphe entre 1 jour et plusieurs mois, voir par exemple la référence [Rai 97]...

[†] $\log_{10} K_{s,0}^{\circ} = -54,5$ correspond à $\log_{10}^* K_{s,0}^{\circ} = 1,5$ qui est supérieur aux valeurs publiées par ailleurs

[‡] $\log_{10} \beta_4 = 46$, correspond à $\log_{10}^* \beta_4 = -10$ qui est supérieur aux valeurs citées plus haut

[§] Cette valeur correspond moins bien aux résultats expérimentaux, que la valeur de la TDB initiale (voir plus bas)

^{**} Calculé à partir des entropies de formation des différentes espèces de la réaction.

Ces valeurs $K_{s,0}^{\circ}$ et β_4 obtenues par Neck et Kim sont une moyenne de plusieurs travaux. Pour être en accord avec les résultats expérimentaux de solubilité à température ambiante, la première version de la TDB, conduit à écrire : $\log_{10} K(5) = \log_{10}(U(OH)_4(5)) = -(9,475 \pm 0,56)$ et non $-(8,5 \pm 1,0)$ comme indiqué dans la mise à jour de la TDB qui ne conserve la cohérence avec les mesures de solubilité, qu'au prix d'une augmentation de l'incertitude sur cette valeur -8,5. Nous ne reprenons pas cette valeur, ce qui, par souci de cohérence, ne permet pas non plus d'utiliser la mise à jour de la TDB sur ce système.

Données thermodynamiques relatives à $U(OH)_5^-$

Pour le complexe $U(OH)_5^-$, Grenthe *et al.* (1992) proposent uniquement une valeur limite pour l'énergie de Gibbs ($-1621,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$), basée sur le fait que c'est un complexe minoritaire à $\text{pH} \leq 12$. Ils montrent bien que les auteurs qui avaient pensé détecter cette espèce à $\text{pH} < 12$, se sont trompés.

Annexe 2 : Exemples publiés de compositions de la coffinite naturelle

Mt,%	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
UO ₂	66,7	69,7	68,1	64,7	67,5	77,7	64,7
SiO ₂	17,7	17,6	17,4	17,4	17,2	10,6	16,1
PbO	0,2	<0,1	0,8	0,1	0,2	0,4	<0,1
CaO	3,3	2,5	2,2	1,5	1,7	2,7	5,1
P ₂ O ₅	1,1	0,7	0,9	0,4	0,5	0,3	4,1
BaO	0,6	0,6	0,4	0,7	0,8	0,4	0,5
Total ^a	89,7	91,2	89,9	84,7	87,9	92,1	90,5

Analyse EDS de coffinite provenant de Coles Hill. ^a Le total inférieur à 100 est du à la présence d'eau dans la structure de la coffinite USiO₄.nH₂O, [Jerden 03]

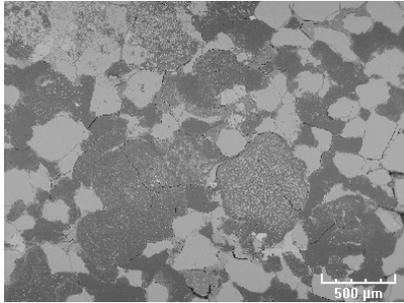
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Age (Ma)	0-235	0-1	97-137	0	40
UO ₂	57,97-71,69	55,45-56,00	60,66-69,02	60,28	59,91
SiO ₂	9,40-13,79	14,79-18,41	9,00-12,11	12,68	10,01
PbO	0-2,08	0-0,01	0,09-1,45	0	0,37
CaO	0,63-1,41	2,20-2,74	0,99-1,69	2,66	1,89
ZrO ₂	0-0,13	0-0,09	0	0,42	0
TiO ₂	0-2,02	0,04-0,06	0-0,08	0	0,10
FeO	0-3,66	2,57-4,78	0,06-0,31	0,80	0,58
Y ₂ O ₃	0-3,21	0-1,91	0	0,49	0

Age (millions d'années) et compositions chimiques (pourcentage massique) de différents échantillons de coffinite de Cigar Lake (Canada)

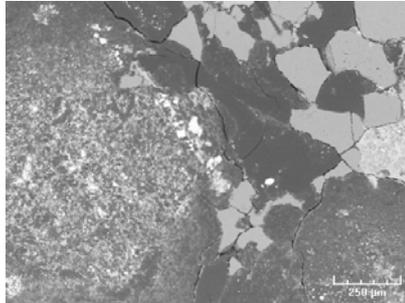
n° échant. ^a	1	2	3	4	5	6	7	8
U ₃ O ₈	81,48	81,64	81,15	81,37	68,73	73,25	72,80	75,43
SiO ₂	18,01	17,90	18,25	18,11	20,34	20,40	21,34	20,61
Al ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15	0,12	1,56	0,87	2,43	1,88
CaO	0,20	0,20	0,22	0,18	2,66	0,47	1,27	0,48
FeO ^b	0,10	0,10	0,13	0,14	-	-	-	-
PbO	0,06	0,06	0,10	0,08	-	-	-	-
S	-	-	-	-	6,71	5,01	2,16	1,60
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	100,00

Analyse EDS, « - » inférieur à la limite de détection, ^a échantillon de : n°1-4 gisement Wuyisan, n°5-8 gisement Wuyiyi, ^b total de Fe [Min 05]

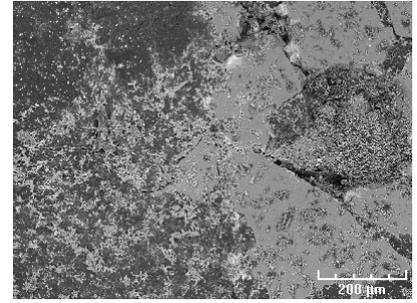
Annexe 3 : Analyse MEB d'un échantillon provenant de la mine de Temple Mountain (Utah, Etats-Unis)



X 30

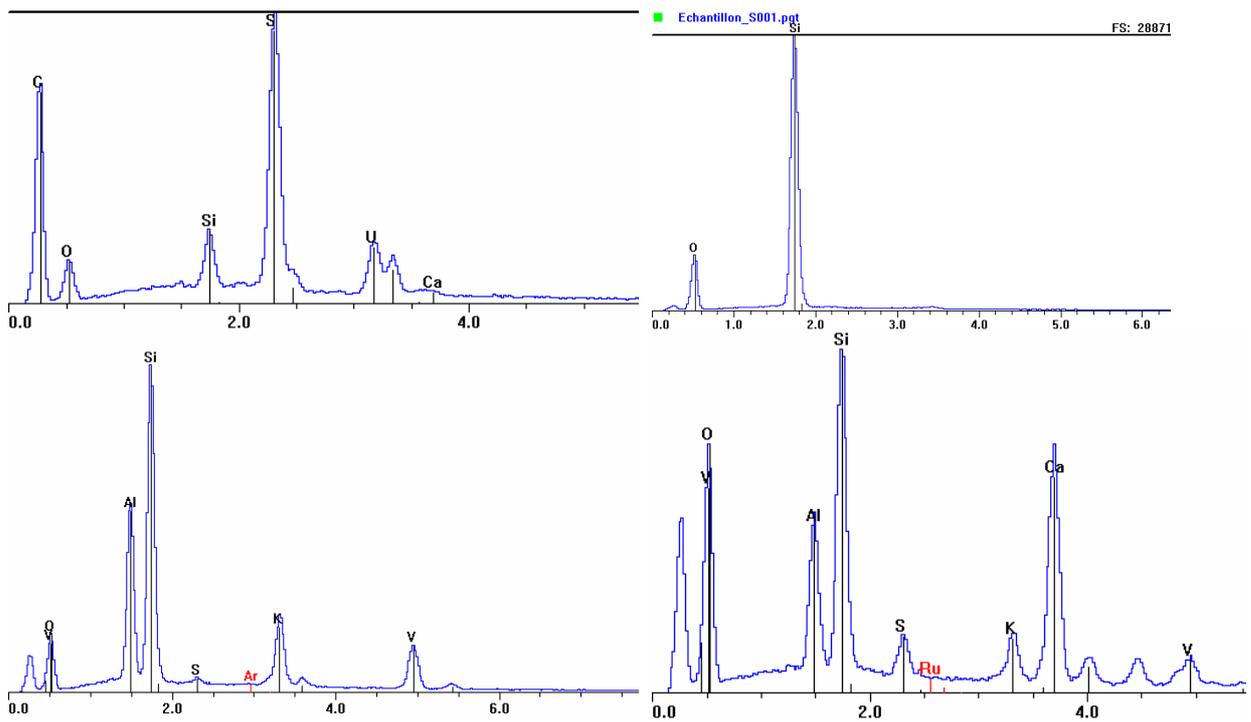


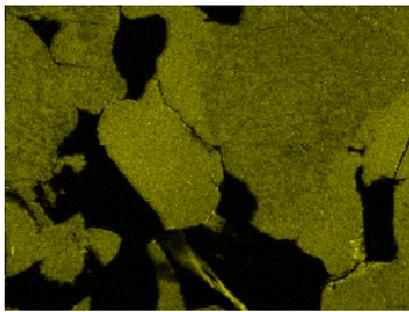
X60 - BSE



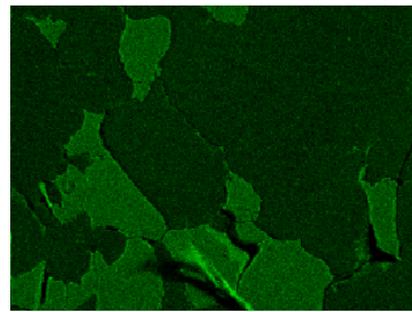
BSE-15KV-X100

Analyse MEB de la surface de l'échantillon Temple Mountain à différents grossissements

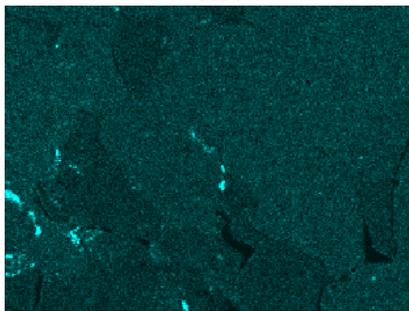




CKA



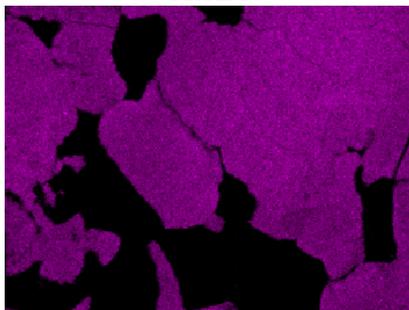
OKA



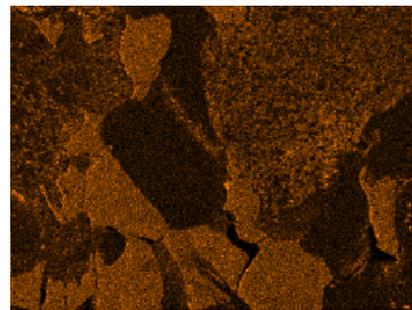
AlKA



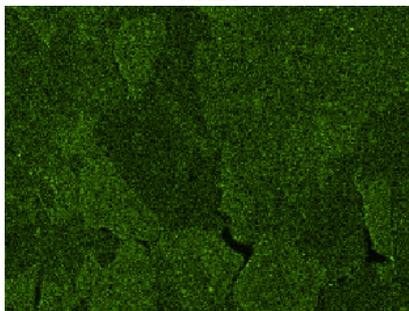
SiKA



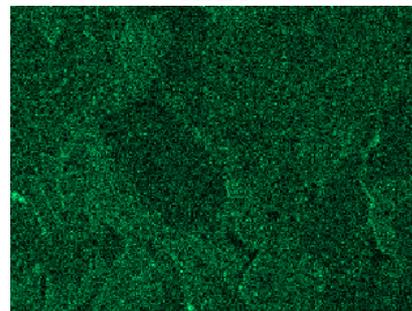
SKA



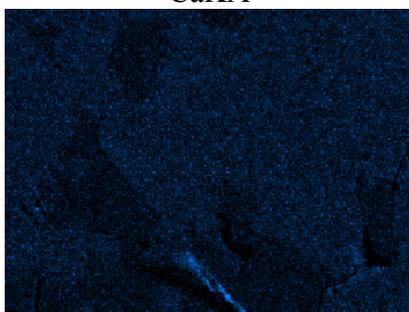
KKA



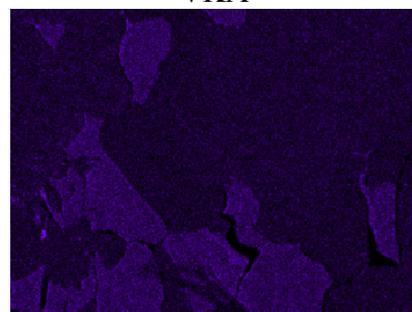
CaKA



VKA

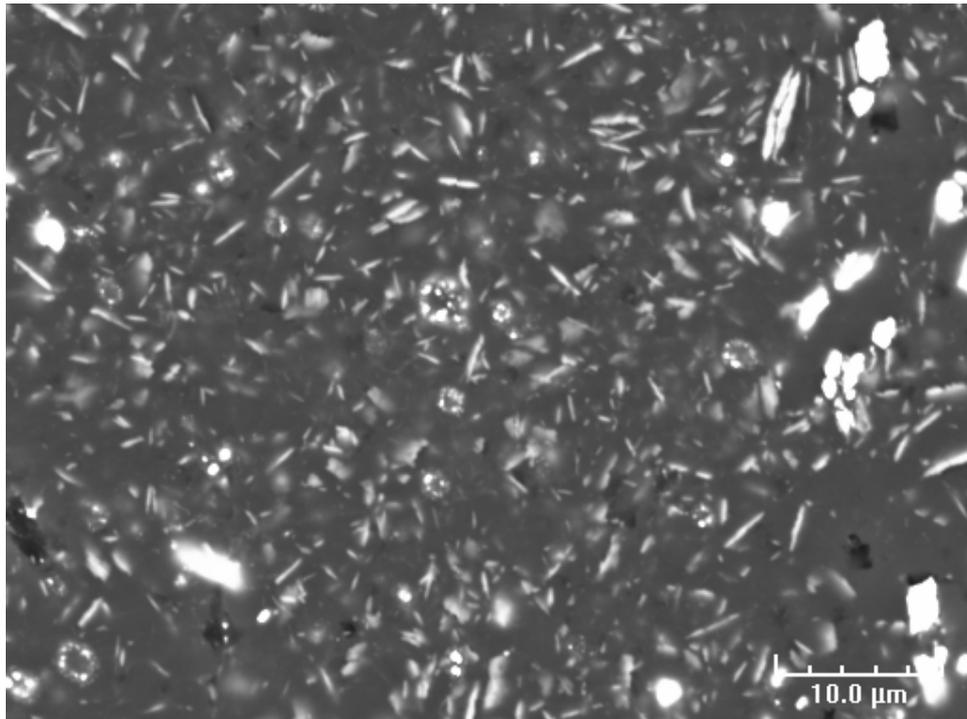


CoLA



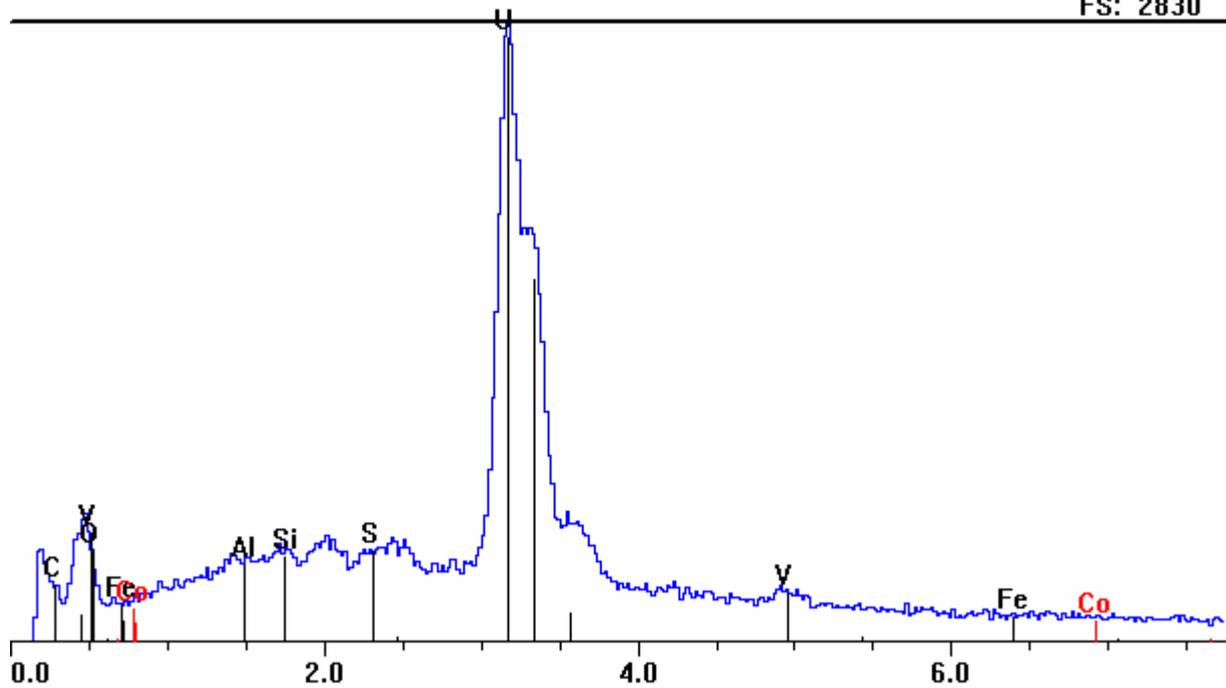
ZrLA

Cartographie de photons X à la surface de l'échantillon de Temple Mountain

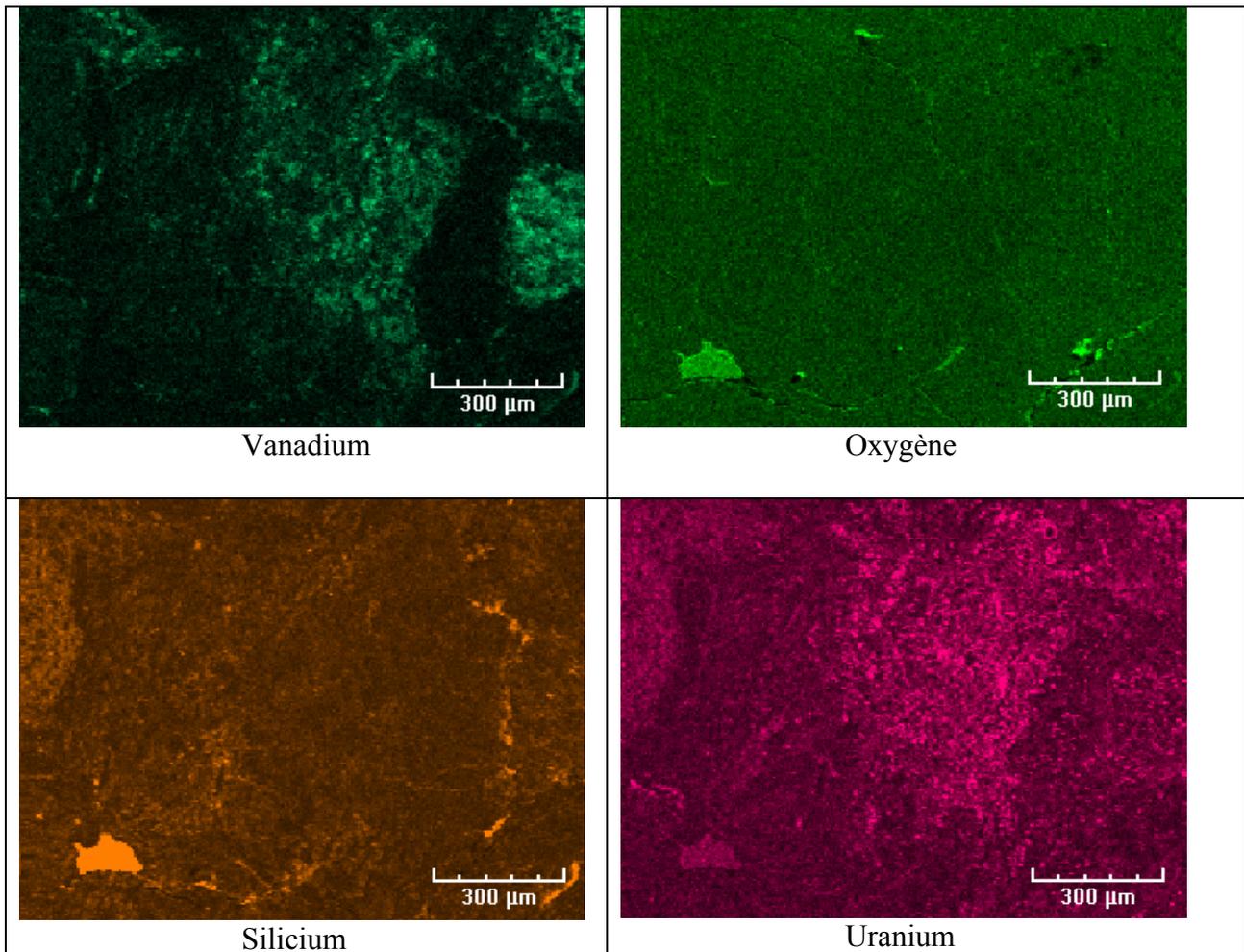


■ Echantillon_S001.pgt

FS: 2830



Analyse MEB et analyse EDS représentative des particules blanches riches en uranium, échantillon de Temple Mountain



Cartographie de photons X sur les particules claires riche en uranium, échantillon de Temple Mountain

Annexe 4 : Analyse MEB d'un échantillon provenant du gisement du Charon (Vendée, France)

4.1- Analyse MEB/EDS de la gangue

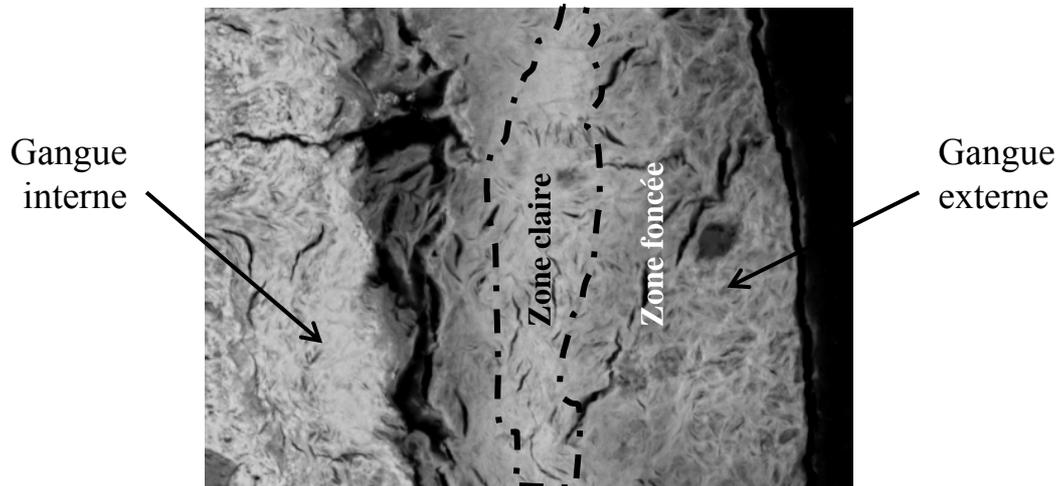


Image MEB de la gangue interne et externe de l'échantillon de la mine du Charon (Vendée, France)

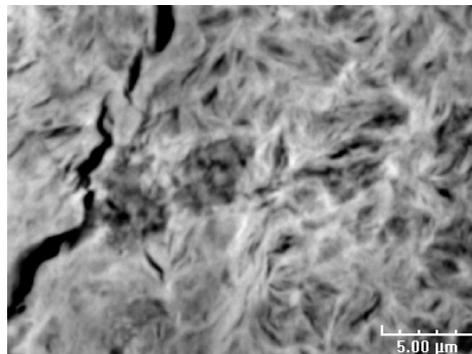


Image MEB de la gangue externe de l'échantillon de la mine du Charon (Vendée, France) (grossissement x 4500)

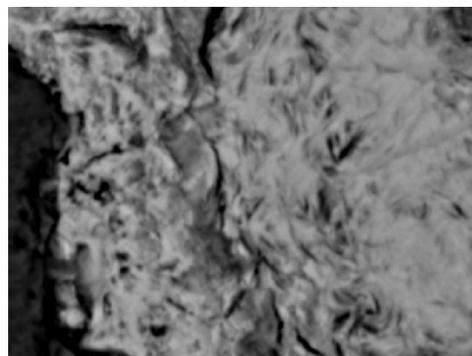
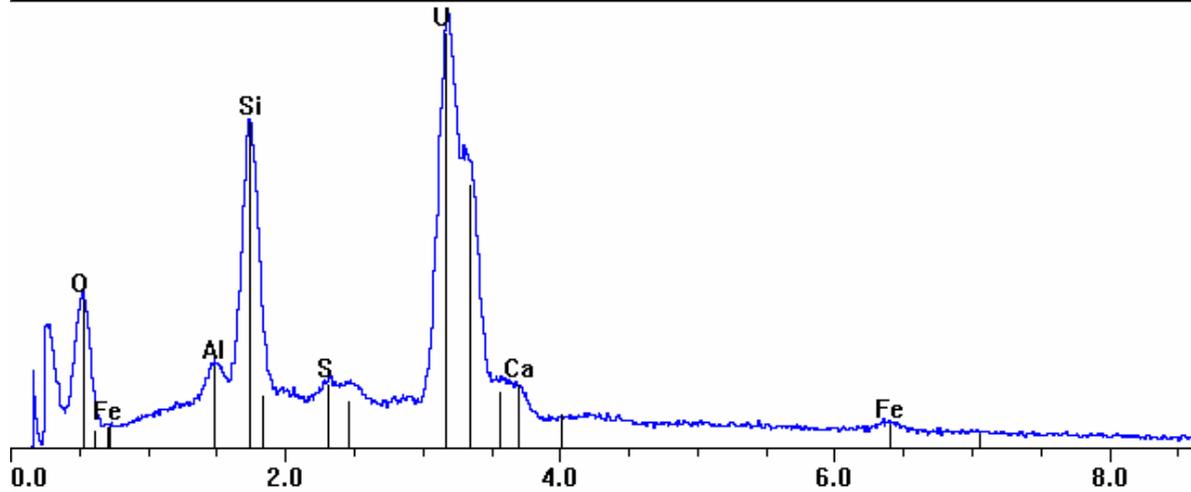


Image MEB de la gangue interne de l'échantillon de la mine du Charon (Vendée, France) (grossissement x 4500)

Analyses EDS représentatives de la gangue externe-Zone claire

■ Gangue externe-zone claire 150s-15KV.pgt

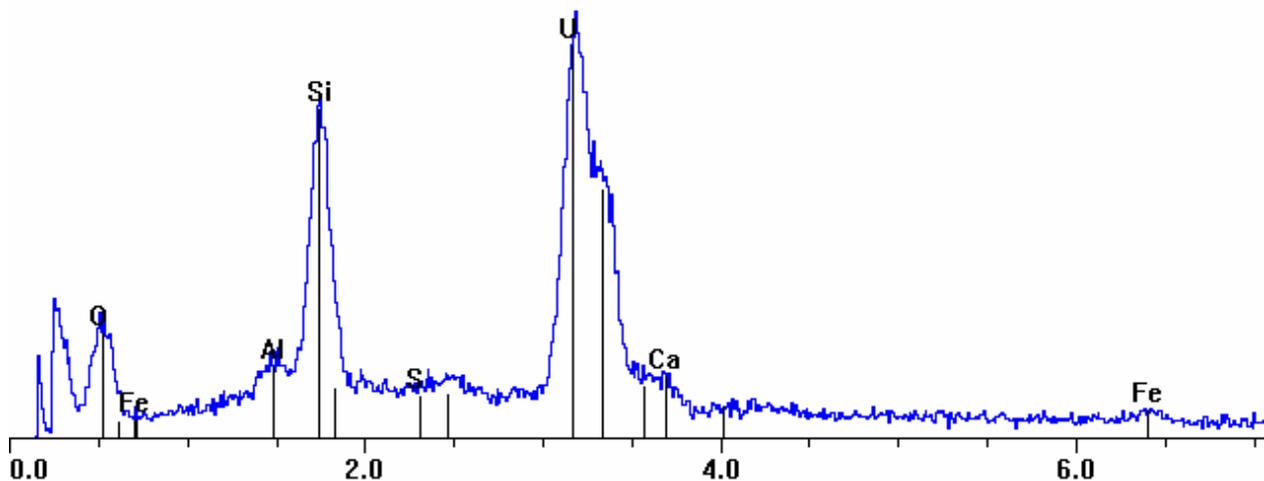
FS: 4200



Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	2.21	3.51	Al ₂ O ₃	4.18	32.0
Fe	KA1	0.70	0.54	Fe ₃ O ₄	0.96	7.6
U	MA1	59.51	10.72	UO ₂	67.51	347.5
Ca	KA1	0.85	0.91	CaO	1.19	18.8
S	KA1	0.74	1.00	SO ₃	1.86	17.8
Si	KA1	11.36	17.34	SiO ₂	24.30	219.2
O	KA1	24.63	65.99			96.8
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

■ Gangue externe-zone claire 15KV.pgt

FS: 900

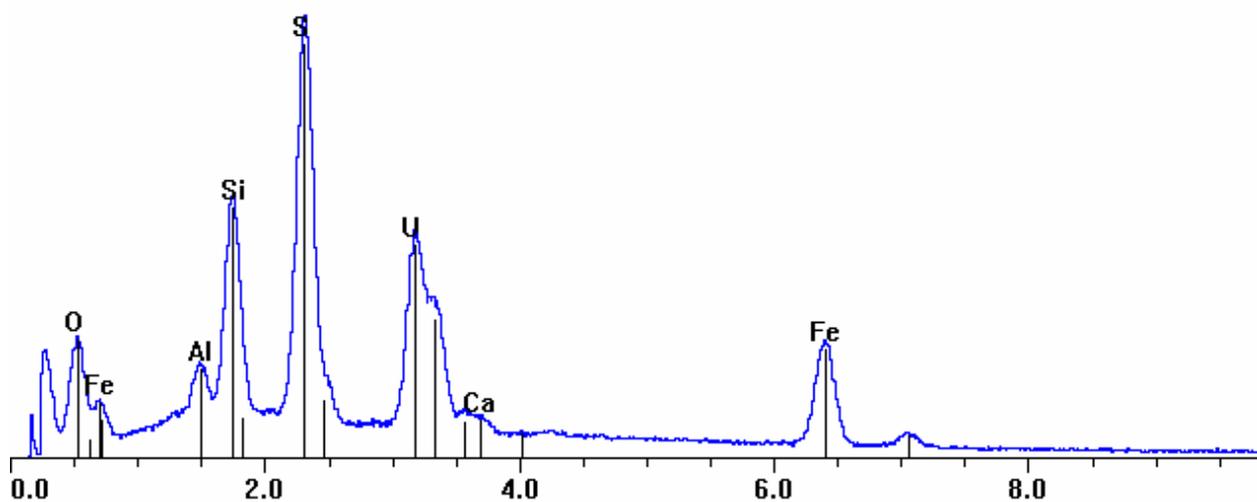


Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	2.14	3.38	Al ₂ O ₃	4.04	17.7
Fe	KA1	0.94	0.72	Fe ₃ O ₄	1.30	5.9
U	MA1	59.13	10.59	UO ₂	67.08	197.7
Ca	KA1	0.70	0.74	CaO	0.98	8.9
S	KA1	0.32	0.43	SO ₃	0.80	4.4
Si	KA1	12.06	18.30	SiO ₂	25.79	133.3
O	KA1	24.71	65.84			43.1
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

Analyse EDS représentative de la gangue externe-Zone foncée

■ Gangue externe-zone foncée-S-U-Si-150s-15KV.pgt

FS: 7200

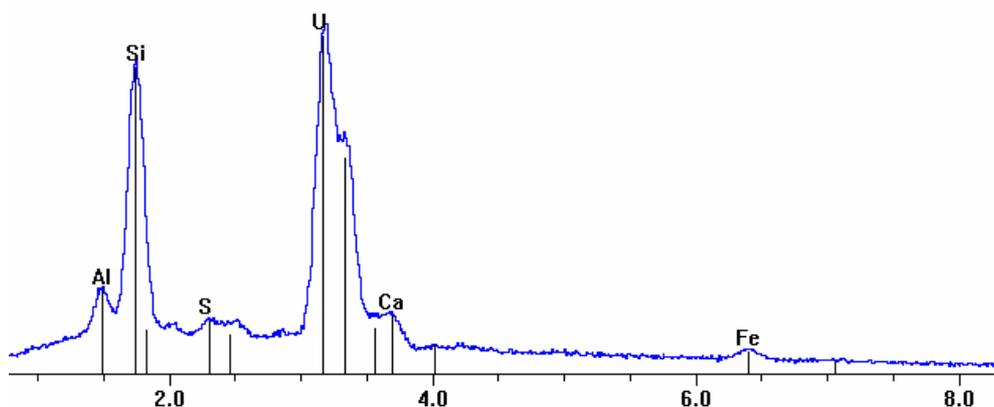


Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	2.24	2.35	Al ₂ O ₃	4.23	62.6
Fe	KA1	9.17	4.66	FeO	11.80	143.5
U	MA1	28.87	3.44	UO ₂	32.75	252.8
Ca	KA1	0.39	0.27	CaO	0.54	13.7
S	KA1	11.76	10.41	SO ₄	35.25	484.9
Si	KA1	7.21	7.29	SiO ₂	15.43	259.6
O	KA1	40.35	71.57			110.5
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

Analyse EDS représentative de la gangue interne-Zone foncée

■ Gangue interne-zone claire 150s-15K-02.pgt

FS: 5400

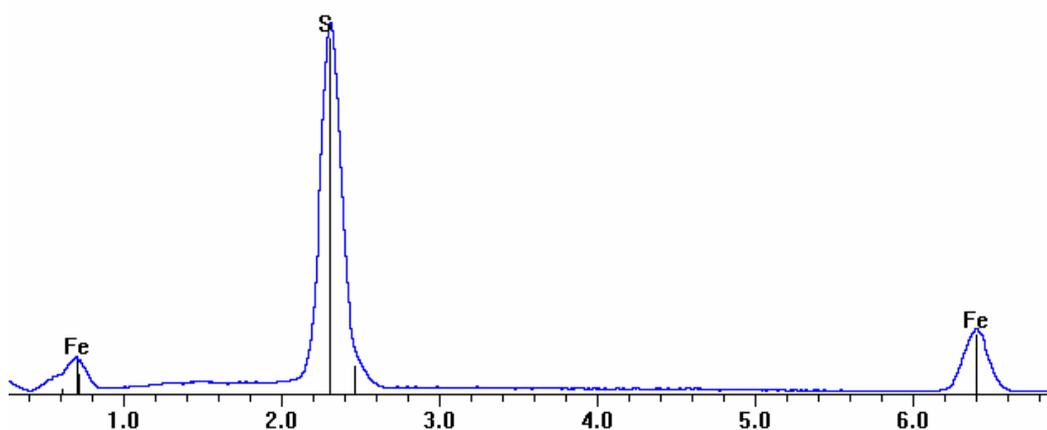


Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	2.91	4.31	Al ₂ O ₃	5.50	57.7
Fe	KA1	0.98	0.70	Fe ₃ O ₄	1.35	13.9
U	MA1	55.34	9.29	UO ₂	62.78	426.8
Ca	KA1	1.13	1.12	CaO	1.58	33.2
S	KA1	0.64	0.80	SO ₃	1.60	20.4
Si	KA1	12.71	18.09	SiO ₂	27.19	332.6
O	KA1	26.29	65.69			134.2
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

4.2- Analyse MEB/EDS du noyau

■ _S001.pgt

FS: 22500



Element	Line	Wt%	At%	Net (cps)
Fe	KA1	37.75	25.83	363.3
S	KA1	62.25	74.17	1794.2
Total		100.00	100.00	

4.3- Cartographies de photons X

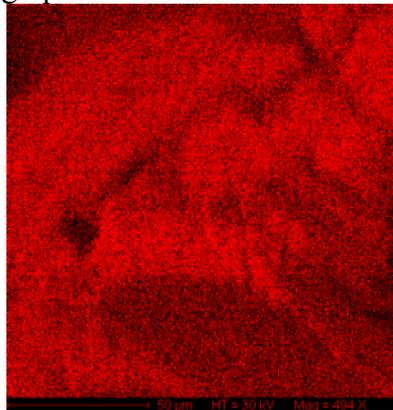
Chaque élément est reporté par une couleur différente à l'endroit où il a été détecté. L'absence de détection de cet élément est matérialisée par la couleur noire



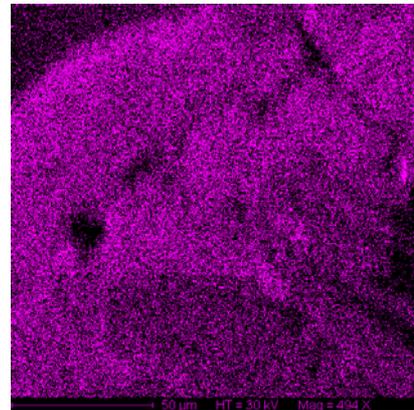
Zone cartographiée

Uranium

Silicium



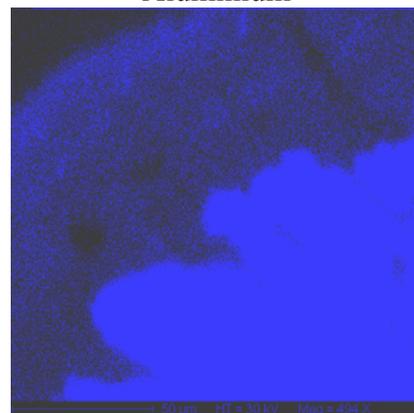
Oxygène



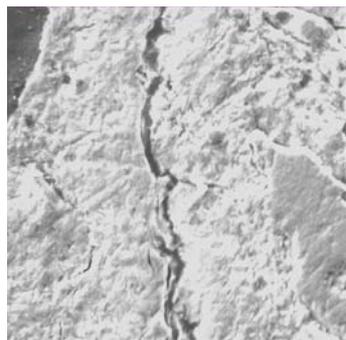
Aluminium



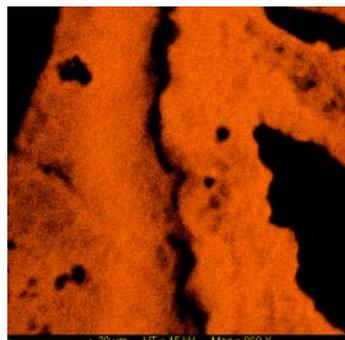
Fer



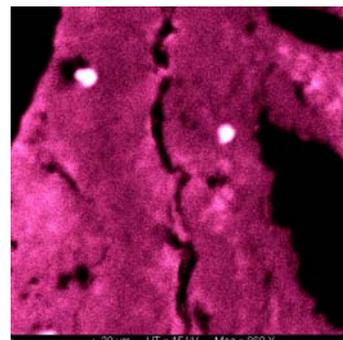
Souffre



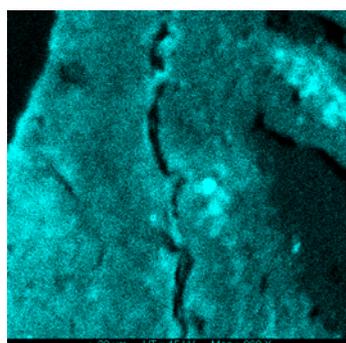
Zone cartographiée



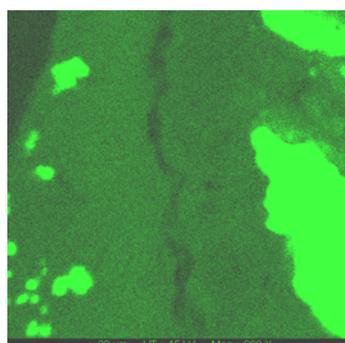
Uranium



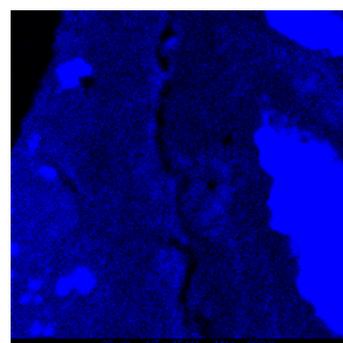
Silicium



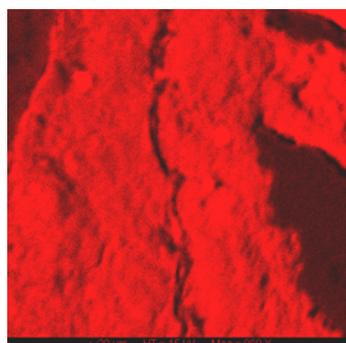
Aluminium



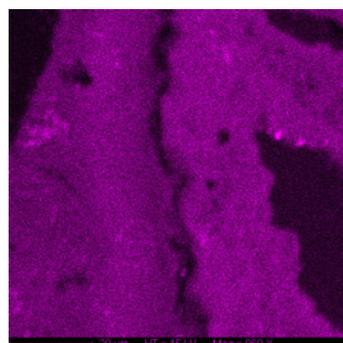
Souffre



Fer

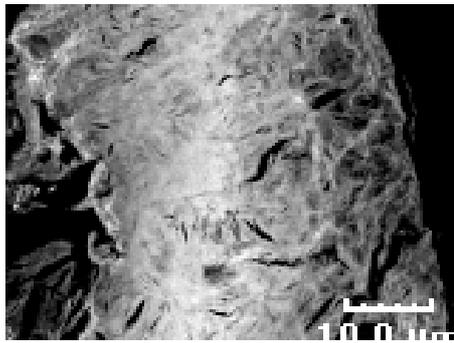


Oxygène

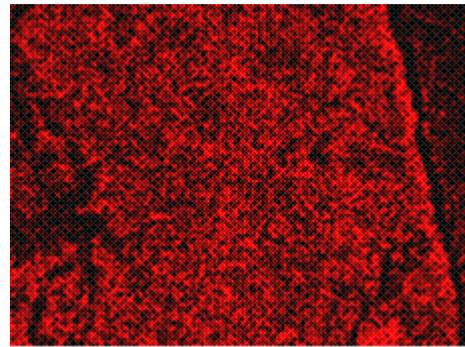


Calcium

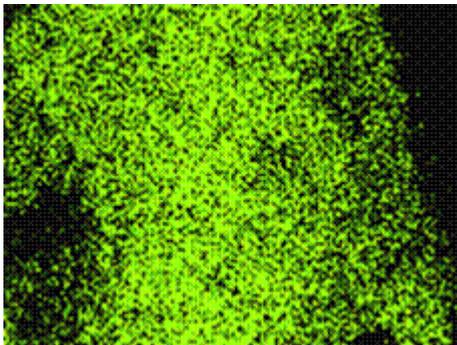
Le grandissement des images suivantes (X2400) permet de s'intéresser plus particulièrement aux variations de compositions au sein de la gangue externe riche en uranium, silicium et oxygène contenant également du calcium et de l'aluminium



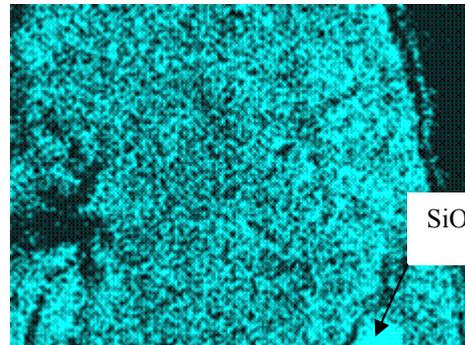
Zone cartographie (gangue externe)



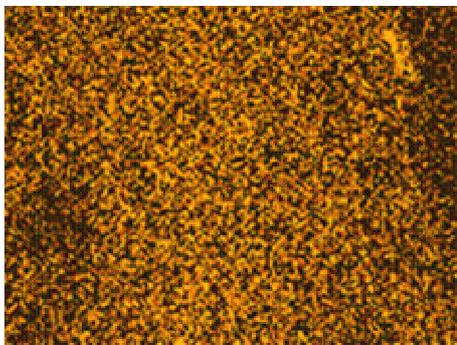
Oxygène



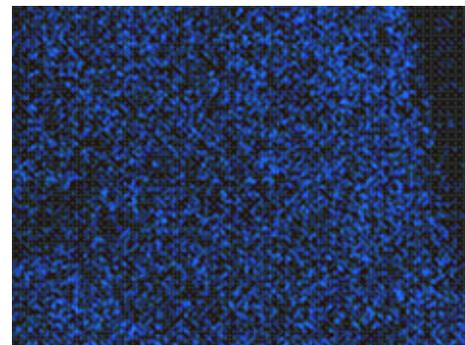
Uranium



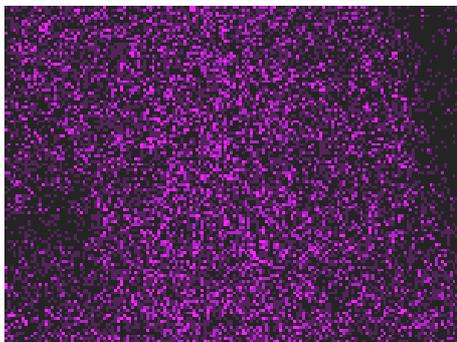
Silicium



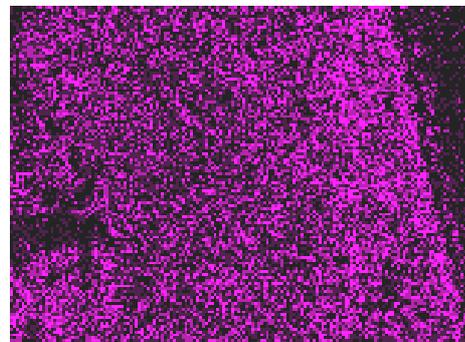
Soufre



Fer

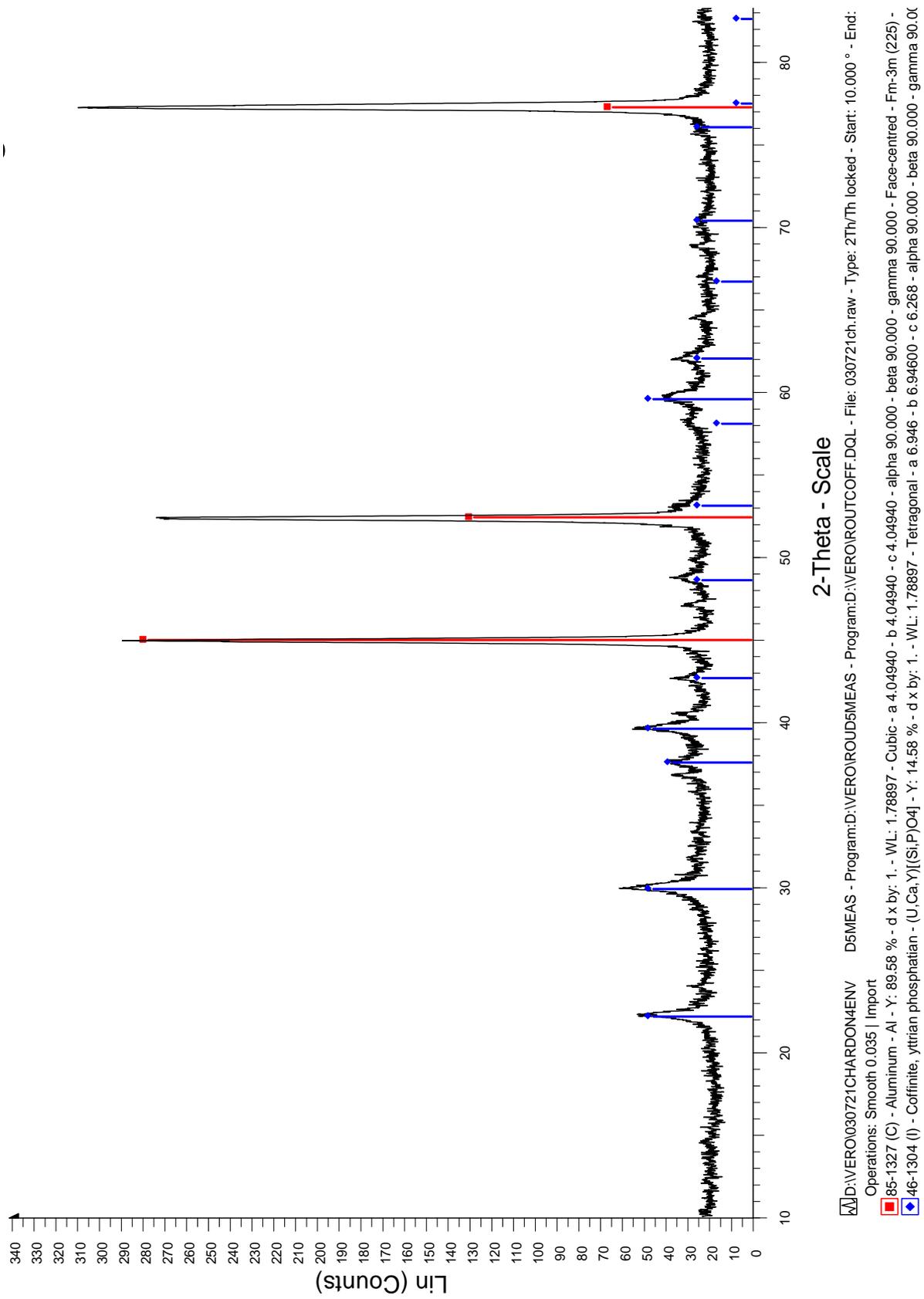


Aluminium



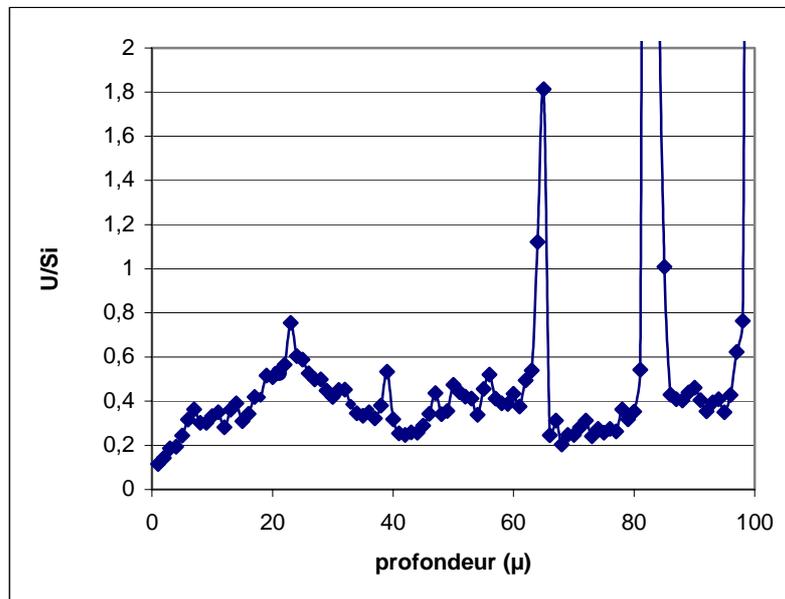
Calcium

4.4- Diffractogramme de la gangue



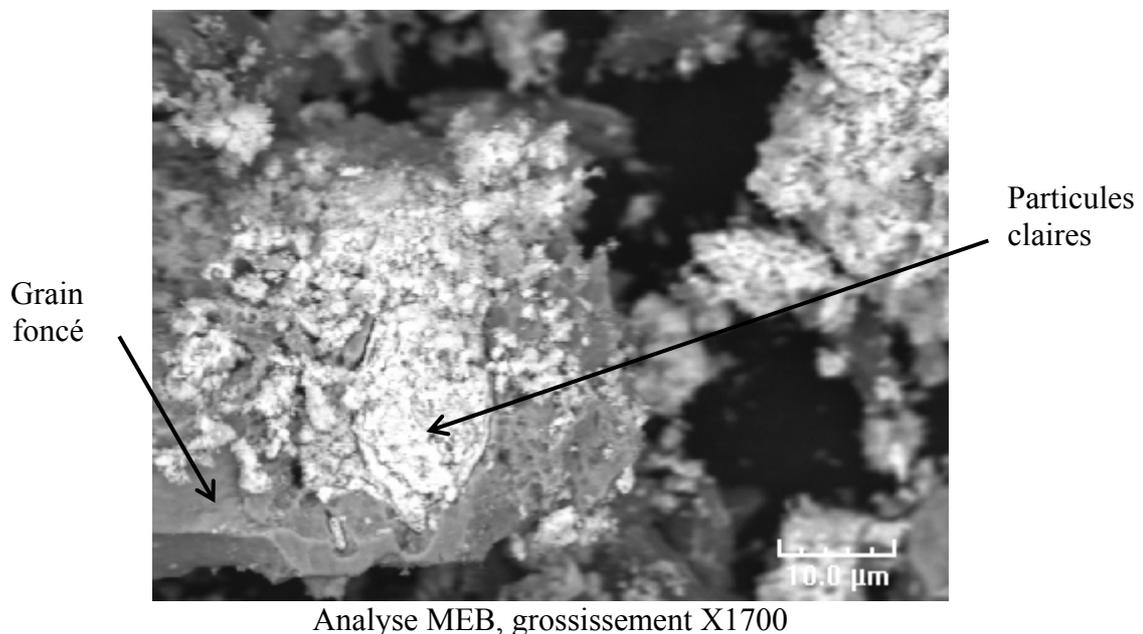
4.5- Rapport atomique U/Si le long de la gangue

Le rapport atomique U/Si le long de la gangue a été calculé à partir du profil d'analyse.



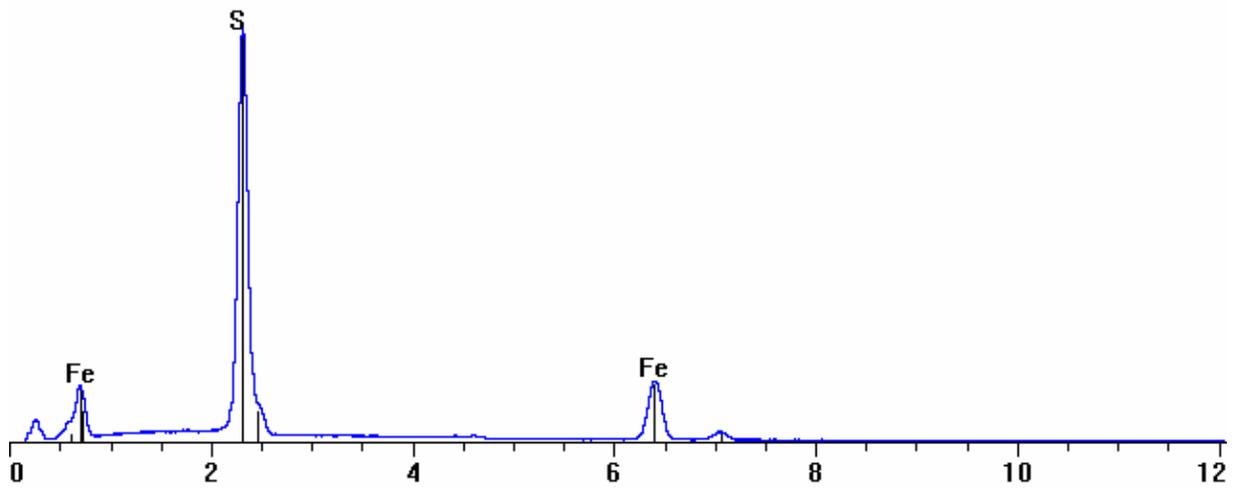
Les trois maxima supérieurs à 1 ne sont pas à prendre en compte : ils correspondent aux transitions de phase : gangue externe - gangue interne - noyau.

4.6- Analyses représentatives de l'échantillon après lixiviation



■ 15KV- X17500-1 particule foncée

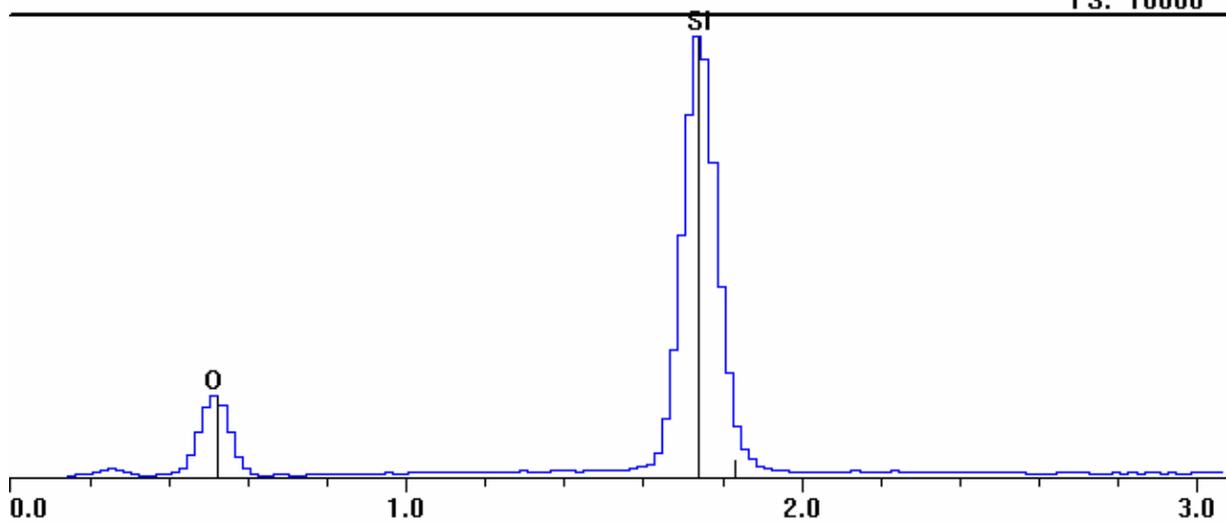
FS: 22500



Element	Line	Wt%	At%	Net (cps)
Fe	KA1	36.70	24.97	194.8
S	KA1	63.30	75.03	1002.6
Total		100.00	100.00	

■ 15KV-grain clair

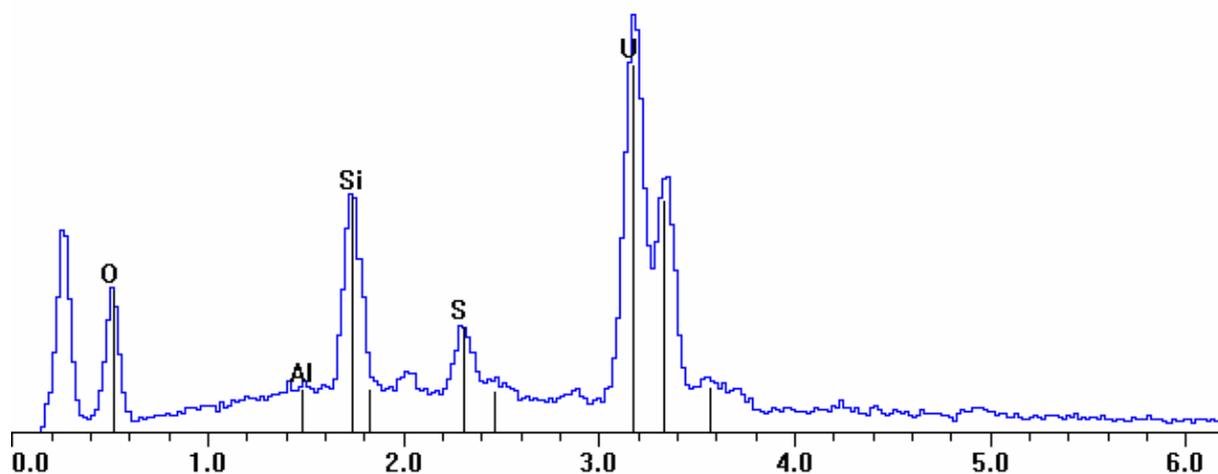
FS: 18000



Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Si	KA1	46.74	33.33	SiO2	100.00	1225.1
O	KA1	53.26	66.67			203.8
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

15KV-spot-grainsphérique1µm.pgt

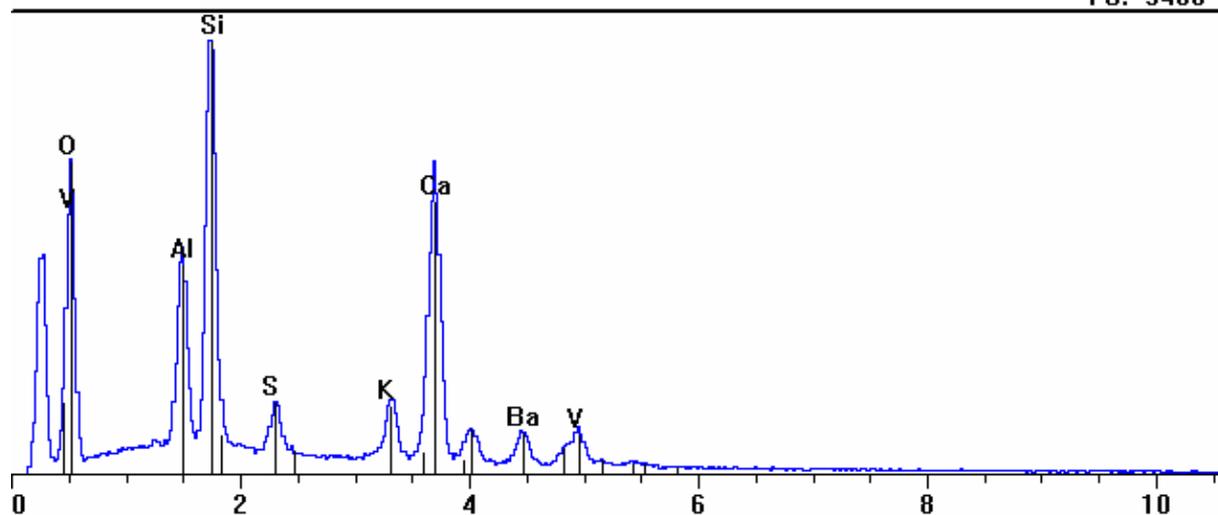
FS: 2250



Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	0.55	0.95	Al ₂ O ₃	1.05	3.4
U	MA1	64.43	12.47	UO ₂	73.09	156.3
S	KA1	2.48	3.56	SO ₄	7.42	25.9
Si	KA1	8.62	14.14	SiO ₂	18.44	70.9
O	KA1	23.92	68.88			39.8
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

15KV-grainclaire5µm.pgt

FS: 5400



Element	Line	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Al	KA1	9.86	8.69	Al ₂ O ₃	18.63	130.3
Ca	KA1	15.70	9.32	CaO	21.97	226.9
S	KA1	2.15	1.59	SO ₄	6.43	34.4
Si	KA1	16.89	14.30	SiO ₂	36.12	255.4
O	KA1	41.45	61.61			106.7
K	KA1	2.84	1.73	K ₂ O	3.42	43.3
V	KA1	2.86	1.34	V ₂ O ₃	4.21	24.6
Ba	LA1	8.25	1.43	BaO	9.22	22.8
Total		100.00	100.00	Total	100.00	

**ETUDE DES PHASES NEOFORMEES LORS DE LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE
EN CONDITION DE STOCKAGE GEOLOGIQUE : INFLUENCE DES IONS SILICATE**

Le combustible nucléaire usé en condition de stockage géologique peut s'altérer par oxydation locale à l'interface combustible/eau sous l'influence de la radiolyse alpha. Cependant, l'environnement restera réducteur par le fort pouvoir tampon redox des matériaux de champ proche (produits de corrosion du conteneur, milieu géologique). Dans ces conditions, on admet généralement que l'uranium formerait des phases secondaires d'uranium (IV). La coffinite $USiO_4 \cdot n(H_2O)$ pourrait être une phase d'altération appropriée à considérer (concentration en silice non négligeable dans les eaux souterraines, relative abondance dans les réacteurs à fission naturels d'Oklo). Le but de ce travail a été d'évaluer la pertinence du phénomène de coffinitisation du combustible en condition de stockage. Les résultats obtenus infirment les calculs thermodynamiques. Un minéral U(IV)-Si, non répertorié, a été observé dans des conditions simulant celles du stockage géologiques à la place de la coffinite attendue. Les données thermodynamiques de la coffinite validées par l'OCDE, ont été déterminées à partir des mesures de concentration moyenne de silice dans des eaux naturelles en contact avec l'uraninite et la coffinite. Considérant que la concentration de silice est très variable dans les sites naturels, et souvent contrôlée par des phases de type calcédoine ou silice amorphe, la coffinite n'est probablement pas en équilibre dans des eaux souterraines, même pour des sites de âgés 2 milliards d'années. Basé sur l'ensemble des résultats, la coffinitisation du combustible nucléaire usé en milieu géologique profond doit être un processus extrêmement lent et ne semble pas être un processus prédominant sur les durées significatives de stockage (10^4 - 10^5 ans).

Mots clés : coffinite, uraninite, uranium, silicate, solubilité, milieu réducteur, stockage géologique.

**ETUDE DES PHASES NEOFORMEES LORS DE LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE
EN CONDITION DE STOCKAGE GEOLOGIQUE : INFLUENCE DES IONS SILICATE**

Spent nuclear fuel alteration in deep storage conditions may proceed by local oxidising conditions at the fuel / water interface under influence of alpha irradiation. However, due to the strong redox buffer capacity of the near-field materials (especially the canister and the geological media), most of the near-field environment will remain reducing. Due to the relative high concentration in silica in such system, coffinite $USiO_4 \cdot n(H_2O)$ may be a relevant phase to consider as it has been suggested from the natural analogues observations (Oklo). The aim of this work was to assess the relevance of coffinitisation of the spent fuel phenomena. The results of the experimental work contest the thermodynamic predictions. Instead of coffinite, a new U(IV)-Si phase has been observed in water simulating storage conditions. The thermodynamic data on coffinite validated by OCDE are based on the average concentration of dissolved silica present in natural system containing uraninite and quartz. As the silica concentration in natural groundwaters is more probably controlled by minerals like chalcedony or silica gel, the coffinite present with uraninite in such systems, is probably not in equilibrium even in 2-billion-years-old geological sites. Based on the results of this study, coffinitisation of the spent nuclear fuel in deep geological disposal is not anticipated to be a dominant short term process.

Keywords: coffinite, uraninite, uranium, silicate, solubility, reduce media, geological storage