

Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles.

Comparing the chemical behaviours of Neptunium and Plutonium in natural ground-waters.

Pierre Vitorge, Christophe Poinsot

CEA Direction de l'Energie Nucléaire, Saclay Département de Physico-Chimie/SECR,
91191 Gif-sur-Yvette cedex

Unité Mixte de Recherche CEA-Université d'Evry-CNRS "Analyse & Environnement", même adresse.

Résumé

Quelques généralités sur la chimie des actinides et, d'autre part, sur la composition des eaux souterraines de sites géologiques candidats potentiels pour le stockage de déchets radioactifs, permettent d'expliquer qualitativement la très faible solubilité d'actinides dans ces conditions. Une image plus précise est donnée à l'aide de diagrammes de Pourbaix qui montrent, notamment, la différence de comportement du plutonium et du neptunium, et une estimation de la stabilité de AnO_{2+x} ($An = Np$ ou Pu). La solubilité du neptunium serait sensible à une perturbation oxydante, même amortie par le milieu géologique, en raison de l'oxydation de $Np(IV)$ en $Np(V)$, ce qui est cohérent avec les études américaines du site de Yucca Mountain. Ce ne serait pas le cas dans la formation géologique française du Callovo-Oxfordien, où le neptunium pourrait même être légèrement moins soluble que le plutonium en raison de la possible réduction de $Pu(IV)$ en $Pu(III)$; le transport de particules contaminées à travers la couche argileuse y étant également, a priori, improbable. Quelques indications sont finalement données sur un des développements méthodologiques générés par de telles études en chimie : le calcul des coefficients d'activité.

Mots-clés

Actinides, Pourbaix, coefficient d'activité, déchets.

Abstract

General comments are given on actinide chemistry, and on the chemical compositions of the ground-waters in geological sites, that could be used for disposing radioactive wastes. These two pieces of information allow qualitative explaining of the very low solubilities of actinides in such conditions. This is more precisely shown on Pourbaix diagrams, typically for differences in the behaviours of Plutonium and Neptunium, and including the possible formations of AnO_{2+x} ($An = Np$ or Pu). Even when regulated by the geologic medium, an oxidative perturbation would typically oxidise $Np(IV)$ to $Np(V)$, which is consistent with US studying Yucca Mountain. This type of oxidation is not specially expected in the French Callovo-Oxfordien geological formation, where Neptunium would even be slightly less soluble than Plutonium as a result of the possible –slight- reduction of $Pu(IV)$ to $Pu(III)$. Furthermore, contaminated particles are not likely to be carried through the clayey site. A few methodologies were set up for these chemical studies, and one of them is here finally outlined: calculating activity coefficients.

Keywords

Actinides, Pourbaix, activity coefficients, wastes.

Introduction

Les programmes de gestion de déchets radioactifs de haute (radio)activité dans différents pays ont conduit à étudier la chimie en solution et la solubilité des actinides et plus généralement des radio-nucléides à vie longue (isotopes radioactifs ; les isotopes d'un même élément chimique, ont un même comportement chimique). Une option de gestion des déchets nucléaires consiste en effet à les stocker en milieu géologique profond, dans un site stable à l'abri de intrusion d'eau de surface. Le site de référence en France est

aujourd'hui localisé dans une formation géologique de l'Est du Bassin Parisien composée d'argilite du Callovo-Oxfordien. Il s'agit d'une roche poreuse saturée en eau (toute la porosité est remplie d'eau) et composée majoritairement d'argiles consolidées par une matrice carbonatée dans laquelle les écoulements d'eau sont quasi-inexistants et le transport des solutés par conséquent dominé par la diffusion. Le site est fortement réducteur ($E_h < -150$ mV/ESH) traduisant l'absence d'oxygène dans le site. Afin de préciser et confirmer les propriétés de cette formation géologique, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radio-Actifs) procède actuellement au creusement du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne (site de Bure). Aux Etats-Unis, les américains ont décidé en 2002 d'installer un stockage de combustibles nucléaires usés sur le site Yucca Mountain (Nevada) dans un milieu géologique bien différent. Il s'agit d'une roche composée de cendres volcaniques compactées appelée "tuff" qui est aujourd'hui insaturée (une partie de la porosité est remplie d'air et non d'eau) et légèrement oxydante (réaction chimique caractérisée par une perte d'électron, e^- , la réaction inverse est la réduction, par exemple O_2 est un oxydant) bien différent en ce sens du site de référence français. Afin de mettre en évidence l'importance de la chimie sur la mobilité des actinides, nous nous proposons dans cet article de comparer le comportement respectif du plutonium et du neptunium dans ces deux sites.

Dans un stockage, le vecteur d'une éventuelle dissémination des éléments radioactifs est l'eau souterraine qui va gouverner l'altération des colis de déchets et le transfert ultérieur des radionucléides. Afin de limiter le relâchement des radionucléides, les stockages sont conçus pour limiter les mouvements d'eau (choix d'un site peu perméable et non fracturé ou d'un milieu insaturé, utilisation de barrières successives pour minimiser l'arrivée d'eau et la diffusion des radioéléments...). Evaluer la sûreté à long terme d'un stockage va donc nécessiter de comprendre et modéliser les différentes étapes de l'évolution du stockage à très long terme.

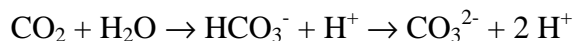
La migration des radionucléides en stockage est gouvernée par plusieurs processus concomitants: (i) les réactions en phase aqueuse des radionucléides (hydrolyse - perte d' H^+ de molécule d'hydratation ou, ce qui est formellement équivalent, ajout de HO^- , complexation, réactions d'oxydo-réduction) qui détermineront les formes chimiques réellement présentes en solution (spéciation), (ii) la rétention des radionucléides aux interfaces solide/solution qui peut contribuer à ralentir considérablement le transfert des radionucléides et (iii) la diffusion des radionucléides dans le milieu poreux qui est gouvernée notamment par le gradient de concentration, la porosité et le coefficient de diffusion. Nous nous focaliserons sur l'un de ces processus, à savoir la spéciation du plutonium et du neptunium en phase aqueuse.

Dans un stockage, les radionucléides vont être relâchés à faible vitesse du fait de la résistance intrinsèque des colis de déchets à l'altération: ils seront ainsi à l'état de trace dans le milieu géologique et ne modifieront pas la composition des solutions aqueuses. Il en va différemment pour les éléments majeurs contenus également dans les colis de déchets qui eux vont être relâchés en plus grande quantité. On considère donc deux situations complémentaires: (i) l'environnement proche des colis pour lequel la composition des solutions va évoluer de manière complexe à partir de l'eau du milieu géologique et des éléments relâchés par les colis de déchets (silice, bore, sodium par exemple pour les colis de déchets vitrifiés) et (ii) l'environnement plus lointain pour lequel la composition ne sera pas modifiée par le stockage et correspondra à la composition de l'eau interstitielle de la roche. Dans les deux cas, la modélisation de la composition des eaux interstitielles dans les formations géologiques profondes est réalisée de manière satisfaisante par une approche thermodynamique basée sur la description des équilibres chimiques par la loi d'action de masse et la loi de Nernst (son équivalent pour les réactions d'oxydo-réduction). Le chimiste doit ainsi prédire la stabilité thermodynamique des espèces pertinentes solubles, ce qui nécessite de connaître les enthalpies libres de réaction, $\Delta_r G$ (ou, ce qui est équivalent, les constantes d'équilibre et potentiel normaux de couples oxydo-réducteurs) et les coefficients d'activité de réactions ($\Delta_r \ln \gamma$) dans les conditions de pression et température du milieu géologique. Toutefois, dans le proche environnement des colis thermiques, il peut être nécessaire de prendre explicitement en compte l'influence de la température sur la chimie des radionucléides.

La première partie de ce papier permettra de préciser la démarche utilisée pour la caractérisation du comportement des actinides en milieu géologique profond. Dans un deuxième temps, nous présenterons les propriétés chimiques des actinides, essentiellement reflétées par leur position dans le tableau de Mendeleïev (Classification périodique des éléments). Enfin, nous nous intéressons plus spécifiquement aux réactions d'oxydo-réduction, d'hydrolyse et, dans une moindre mesure, de complexation des actinides par les carbonate (CO_3^{2-}), les sulfate (SO_4^{2-}) et quelques autres anions durs dissous dans les eaux souterraines. Nous illustrerons par un seul exemple : la comparaison des comportements du neptunium et du plutonium à partir de diagrammes de Pourbaix (c'est-à-dire de prédominance des espèces chimiques en fonction du potentiel d'oxydo-réduction de la solution, E_{ESH} , et du pH). Une difficulté a été de sélectionner les espèces chimiques pertinentes parmi les nombreuses publiées, alors qu'il est important que la communauté scientifique concernée arrive à un consensus sur les bases scientifiques et données numériques correspondantes permettant de modéliser le comportement des déchets radioactifs. On a ainsi ré-examiné la façon dont sont interprétées des mesures expérimentales permettant de mettre en évidence ces espèces chimiques (analyse de sensibilité) et de déterminer leur stabilité (constantes d'équilibre) [1, 2, 3, 4, 5]. Un autre apport méthodologique de ces études, concerne les coefficients d'activités que nous évoquerons, car il a fallu comparer des mesures faites dans des conditions (de force ionique) différentes.

Démarche pour l'étude de la géochimie des actinides en milieu profond.

Dans un milieu géologique profond, on s'attend à trouver, contrairement aux environnements de surface, un milieu dépourvu d'oxygène dissous (dit anoxique), un pH supérieur à 6 (en raison de la présence d'anions basiques dans les carbonates et silicates) et des ions minéraux similaires à ceux qu'on peut trouver dans une eau minérale. Les eaux profondes sont ainsi souvent riches en carbonate comme en atteste l'omniprésence de la calcite (carbonate de calcium). Le système carbonate est constitué de deux couples acido-basiques selon les réactions :



La réactivité potentielle des ions carbonate requiert ainsi de s'intéresser à la stabilité relative des hydroxydes et complexes carbonate des ions actinide aux degrés d'oxydation trois et quatre.

Prédire l'évolution d'un stockage nécessite cependant de s'intéresser aussi à l'impact des perturbations oxydantes, à commencer par celle consistant à construire un éventuel stockage. En outre, il est préférable pour appréhender au mieux la multiplicité des complexes pouvant se former, de travailler dans les conditions chimiques permettant la meilleure détermination de la stoechiométrie et de la stabilité thermodynamique des différents complexes. Disposant ensuite des données thermodynamiques correspondantes, on peut prédire la spéciation de ces espèces dans les conditions d'environnement envisagées.

Chimie des actinides, cations durs

La position des actinides dans la classification périodique (Tableau 1) explique naturellement leurs propriétés chimiques. Ainsi les actinides (An) U, Np, Pu et Am peuvent être préparés en solution aqueuse aux degrés d'oxydation 3, 4, 5 et 6 sous la forme d'ions An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ et AnO_2^{2+} respectivement. Naturellement, la stabilité relative de chacun de ces degrés d'oxydation varie notablement d'un élément à l'autre. A chaque degré d'oxydation, par contre, l'ion actinide formé (An^{z+} ou $\text{AnO}_2^{(z-4)+}$) a un comportement analogue d'un élément à l'autre, car sa réactivité dépend essentiellement du rapport charge / rayon de l'ion. Le plus souvent, les ions actinide ou lanthanide de même charge ont la même géométrie et des tailles très voisines, ils forment des complexes (et hydroxydes) de même stoechiométrie et de stabilités similaires ; ils sont ainsi analogues chimiques (en dehors des réactions d'oxydo-réduction, donc). En solution aqueuse, seuls les ligands assez électronégatifs déplacent l'eau de la sphère de coordination des cations actinide : ils ne forment pas de complexe stable avec les ligands mous qui seraient susceptibles de former des liaisons à caractère ionique moins marqué. Ces caractéristiques font classer les ions des lanthanides et actinides parmi les cations durs et expliquent que leur réactivité vis à vis des anions durs, varie généralement dans l'ordre

Tableau 1 : Les actinides dans le tableau de Mendeleïev

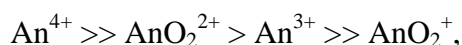
Les stabilités relatives des divers degrés d'oxydation des actinides, corrélées à leur position dans la classification périodique, sont reprises dans le tableau du bas. Sur le tableau du haut les colorations indiquent les éléments qui suivent les règles simples quant à leur degré d'oxydation maximal (proximité avec le gaz rare le plus proche). Dans le tableau du bas, on a reporté les ions les plus stables (en blanc sur fond noir) ou stables (en gras) ou peu stables mais détectables (en petit) en solution aqueuse, pour les éléments de la dernière ligne de la classification périodique.

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 K	¹ H																	² He
2 L	³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3 M	¹¹ Na	¹² Mg											¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4 N	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5 O	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6 P	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7 Q	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² ?		¹¹⁴ ?		¹¹⁶ ?		

⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr

I	Fr⁺																	
II		Ra²⁺																
III			Ac³⁺		U³⁺	Np³⁺	Pu³⁺	Am³⁺	Cm³⁺	Bk³⁺	Cf³⁺	Es³⁺	Fm³⁺	Md³⁺	No²⁺			
IV				Th⁴⁺	Pa⁴⁺	U⁴⁺	Np⁴⁺	Pu⁴⁺	Am⁴⁺	Cm⁴⁺	Bk⁴⁺	Cf⁴⁺						
V				Pa(V)	UO₂⁺	NpO₂⁺	PuO₂⁺	AmO₂⁺										
VI					UO₂²⁺	NpO₂²⁺	PuO₂²⁺	AmO₂²⁺										
VII						Np(VII)	Pu(VII)											

de leur charge effective :



puisque que dans $\text{AnO}_2^{(z-4)+}$, la charge effective de An est voisine de z-3 (celle de O étant de l'ordre de -0,5) et que les ions les plus chargés ont des rayons ioniques légèrement plus faibles. Compte tenu de leur réactivité et de leur abondance dans les eaux souterraines, les principaux anions inorganiques à prendre en compte sont HO^- , CO_3^{2-} ainsi que, peut-être, SO_4^{2-} . D'autres espèces oxy-soufrées sont vraisemblablement assez réactives vis-à-vis des actinides, tout en étant impliquées dans les mécanismes de régulation des conditions oxydo-réductrices d'eaux souterraines ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, par exemple) ; mais elles sont métastables et ne devraient pas avoir d'impact sur les conditions d'équilibre du site géologique d'accueil (loin du stockage éventuel).

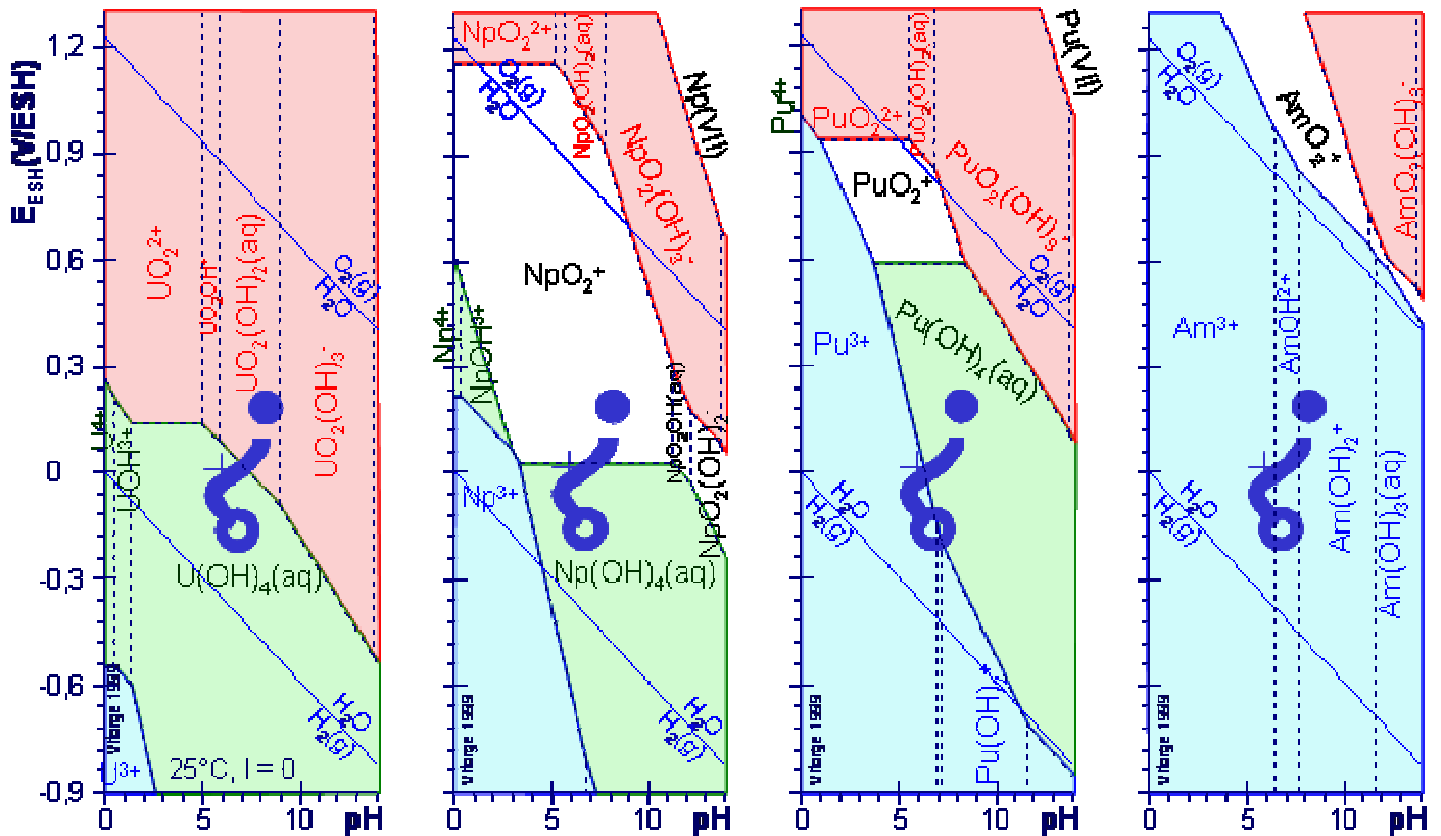


Figure 1 Diagrammes de Pourbaix aux faibles concentrations d'actinides.

Ces diagrammes de prédominance (E_{ESH}, pH) résument la chimie en solution (hydrolyse, oxydo-réduction) et permettent de comparer les domaines stabilités de leurs divers degrés d'oxydation, plus en détail que les indications du Tableau 1. Ces domaines, ont des formes assez voisines, tout en étant décalés verticalement les uns par rapport aux autres. Ceci illustre l'analogie de leur comportement vis-à-vis de l'hydrolyse, contrairement à l'oxydo-réduction : dans la série U, Np, Pu, Am, le domaine de stabilité du degré d'oxydation trois, augmente constamment, celui du six décroît, alors que celui du cinq passe par un maximum pour le neptunium. C'est le neptunium et le plutonium qui ont la chimie la plus compliquée (domaines de stabilité importants pour plusieurs degrés d'oxydation), de plus, pour ce dernier vers pH 1 et 0, PuO_2^+ et Pu^{4+} dismutent en Pu^{3+} et PuO_2^{2+} . Le domaine de Pu^{4+} n'apparaît pas, car le diagramme est tracé à force ionique nulle ($I = 0$) en milieu non complexant ; mais la complexation ou l'augmentation de la force ionique stabilisent Pu(IV). On a indiqué les conditions chimiques d'eaux souterraines du site américain de Yucca Mountain (●), et du Callovo-Oxfordien français (○). Le gros trait bleu (qui d'ailleurs, relie ces points) représente une arrivée et la mise à l'équilibre d'eau oxydante sur un minerai d'uranium en présence de fer, soufre et sélénium, modélisée avec le code IMPACT [7]. Les domaines de chaque degré d'oxydation, sont de couleurs différentes : 3 en bleu, 4 en vert, 5 en (blanc et noir) et 6 en rose. Ces diagrammes sont tracés avec des données thermodynamiques que nous avons contribué à sélectionner pour l'AEN-TDB [3] ; complétées par d'autres, souvent estimées par analogie [5,8]. A 25°C ($T = 298.15$ K), une unité pH correspond à $5,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($= R T \ln 10$), $59,2 \text{ mV}$ ($= (R T \ln 10)/F$) et $59,2 \text{ meV}$ ($= (k T \ln 10)/e$) où R est la constante des gaz, F la constante de Faraday, k la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron ; $R = k N_A$ et $F = e N_A$, où N_A est le nombre d'Avogadro). La précision des constantes d'équilibre les mieux connues est de l'ordre de 0,01 unité \log_{10} (soit, à 25°C, $0,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $0,6 \text{ mV}$) ; le plus souvent elle n'est pas meilleure que 0,1 à 0,3 unité \log_{10} . E_{ESH} est le potentiel d'oxydo-réduction de la solution aqueuse, mesuré par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène.

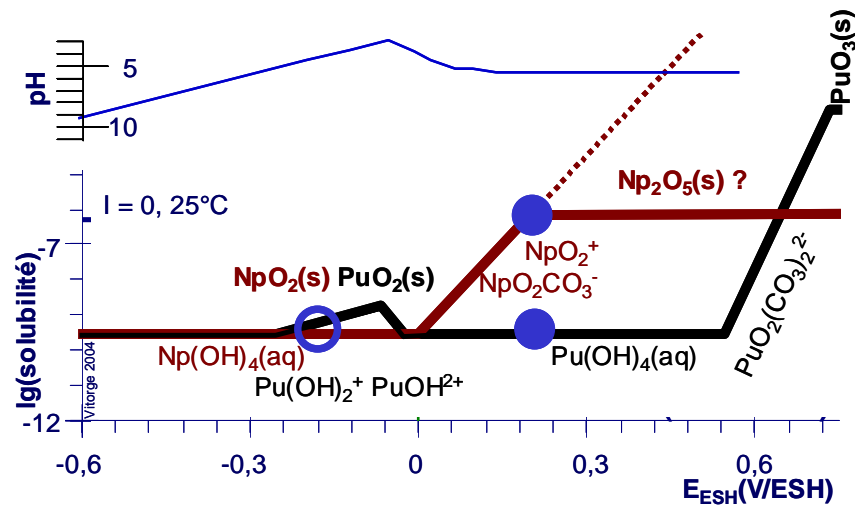


Figure 4 Solubilité du neptunium et du plutonium

Le neptunium devient nettement plus soluble que le plutonium si le milieu n'est pas assez réducteur (autrement dit si E_{ESH} , le potentiel d'oxydo-réduction, augmente). La figure est tracée à l'aide de données tirées des mêmes sources que pour la Figure 2, pour le pH indiqué sur la courbe du haut et P_{CO_2} correspondant aux conditions chimiques fréquentes des eaux souterraines (ici 0,01 atm quand $pH < 9$), incluant les

conditions repérées (en bleu) sur les diagrammes de Pourbaix (Figure 1). Sont ainsi indiquées les conditions chimiques d'eaux souterraines du site américain de Yucca Mountain (●), et du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (○). Le gaz carbonique, CO_2 , étant acide ($CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2 H^+$) il génère majoritairement l'ion bicarbonate, HCO_3^- , dans les eaux souterraines ; mais c'est l'ion carbonate, CO_3^{2-} , plus réactif qui y complexe les actinides. Les solides sont écrits en gras au-dessus des courbes de solubilité, et les espèces solubles sont écrites en-dessous. Nous ne sommes pas certains qu'il existe vraiment des résultats expérimentaux validant le contrôle, à basse température, de la solubilité par $Np_2O_5(s)$. Ce n'est que récemment qu'on a vérifié expérimentalement que $Np(IV)$ et $Pu(IV)$ ont un même minimum de solubilité ($10^{-9,5} \text{ mol.L}^{-1}$), des résultats plus anciens proposent une solubilité plus élevée pour $Np(IV)$, (un peu moins de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) ; mais il s'agissait, à notre avis, de la limite de détection des comptages α de ^{237}Np , en raison de sa relativement faible radioactivité.

Comparaison de la chimie en solution du neptunium et du plutonium

Les actinides au même degré d'oxydation ont des comportements chimiques analogues ; mais les stabilités relatives de chacun de leurs degrés d'oxydation diffèrent ; ceci explique les ressemblances et différences entre les diagrammes de Pourbaix (Figure 1). Les réactions de complexation en solution aqueuse sont toujours en concurrence avec l'hydrolyse des actinides aux différents degrés d'oxydation ; dans des eaux souterraines réductrices, les formes solubles du plutonium et du neptunium sont au degré d'oxydation quatre et, pour le plutonium, éventuellement trois. Comme les cations Pu^{4+} , Np^{4+} et Pu^{3+} sont très chargés, ils réagissent facilement pour former les hydroxydes solubles ($Pu(OH)_4(aq)$ et $Np(OH)_4(aq)$, éventuellement Pu^{3+} , $PuOH^{2+}$ et $Pu(OH)_2^+$) (Figure 1), mais aussi pour précipiter ou se fixer sur des surfaces minérales. Le bilan de toutes ces réactions chimiques concurrentes est une faible solubilité (Figure 2) et une faible mobilité des actinides aux degrés d'oxydation trois et quatre. Ainsi, même en cas de lixiviation, neptunium et plutonium sont bien confinés en milieu réducteur. Une perturbation oxydante, même amortie par le milieu naturel, oxyde $Np(IV)$ en NpO_2^+ , alors qu'elle n'augmente pas la mobilité du plutonium (Figure 2). NpO_2^+ étant peu chargé, cette espèce est moins réactive ce qui explique ses plus grandes solubilité et mobilité. Il n'y a pas d'analogue naturel de NpO_2^+ (ni de PuO_2^+).

A une pression partielle de gaz carbonique de l'ordre de celle qu'on trouve dans les eaux souterraines profondes (0,01 atm) et en milieux réducteur, la complexation des actinides par les carbonate a peu d'influence ; par contre les carbonate complexent les actinides aux degrés d'oxydation cinq et six, ce qui a tendance à augmenter leurs mobilité et solubilité [1, 2, 3, 4, 5]. Cette différence entre cations An^{z+} et $AnO_2^{(z-4)+}$ n'a pas vraiment, à notre connaissance, d'explication simple ; par ailleurs on manque de données fiables sur des complexes hydroxo-carbonate de $U(IV)$, $Np(IV)$ et $Pu(IV)$.

Des solides mal cristallisés métastables peuvent, à température ambiante, contrôler la "solubilité" d'actinides. Les géologues trouvent bien dans la nature, des minéraux très anciens, non équilibrés avec leur milieu. En fait cette "solubilité" est ainsi bloquée sur une valeur plus haute que la solubilité théorique à

l'équilibre (inatteignable, donc) dont on a ainsi une limite supérieure qui, en milieu réducteur, est déjà suffisamment basse pour suffire aux évaluations de sûreté. En milieu réducteur et vers pH 7 à 8, ces limites hautes des solubilités du neptunium et du plutonium sont très faibles ($10^{-9.5}$ mol.L⁻¹); alors que le neptunium est bien plus sensible à une oxydation (Figure 4). Pu(IV) peut être réduit également en espèces dissoutes (Pu(OH)₂⁺ et PuOH²⁺), ce qui augmente donc aussi sa solubilité. L'augmentation de la température pourrait ainsi diminuer les solubilités à prendre en compte en raison de l'accélération de la précipitation de solides plus stables, voire de la diminution du pouvoir solvatant de l'eau ; mais d'autres phénomènes peuvent aboutir à l'effet inverse.

On cherche aussi à mettre en évidence des solides se formant naturellement et pouvant piéger des radio-nucléides en surface (sorption) ou en formant des solutions solides.

La stabilité éventuelle de PuO_{2+x} a récemment été l'objet de nombreuses discussions, or on peut très bien proposer des estimations de la stabilité de AnO_{2+x}. (An = Np, Pu ou Am) simplement à l'aide de cycles thermodynamiques et d'analogies (avec An = U) courantes en chimie des actinides (Figure 2 et Figure 3). Sur le diagramme de Pourbaix (Figure 2), la position de la frontière entre les domaines de PuO₂(s) et PuO_{2+x}(s) correspond à une réaction d'hydrolyse et d'oxydo-réduction, alors que les actinides n'ont un comportement analogue (à l'exception près de Pa(V)) que lorsqu'ils sont au même degré d'oxydation. Pour contourner cette difficulté, on a utilisé un cycle thermodynamique faisant intervenir des réactions d'oxydo-réduction connues, et des réactions uniquement d'hydrolyse analogues donc, pour les actinides en question. Pour cela, on a supposé que dans PuO_{2+x}(s) la forme oxydée de Pu est au degré d'oxydation 6 ou 5 (Figure 3(a) ou (b) respectivement). Ainsi, comme il n'y a pas de donnée thermodynamique sur PuO_{2+x}, nous avons écrit sa dissolution sans échange d'électron, pour estimer le $\Delta_r G$ correspondant, par analogie avec UO_{2+x} (Figure 3). Décomposer MO_{2+x}(s) en composés simples de degrés d'oxydation entiers (4 en vert et [6 en rouge (a) ou 5 en mauve (b)] Figure 3) suppose que dans la matrice solide, ces composés simples sont bien caractéristiques et se retrouvent dans des solides différents ; la coordination caractéristique de U(VI) vient effectivement d'être mise en évidence dans UO_{2+x}(cr) [6]. Nous avons utilisé des données de solubilité à 25°C pour UO₂, alors que les seules données disponibles pour UO_{2+x} ont été déterminées à haute température ce qui conduit à exagérer le domaine de stabilité de PuO_{2+x}. Inversement, en raison de la plus grande stabilité de Pu(V) par rapport à U(V), il est vraisemblable que PuO_{2+x} serait composé de Pu(V), alors que c'est U(VI) dans UO_{2+x} [6].

Développement de bases de données thermodynamiques

Les données publiées sur la chimie des actinides étaient insuffisantes et souvent contradictoires quand, il y a plus d'une vingtaine d'années, les études relatives à la gestion des déchets ont nécessité de prédire la spéciation des actinides en milieu géologique.

La première difficulté a ainsi été de sélectionner les espèces chimiques pertinentes parmi les nombreuses publiées. Il a fallu réévaluer les données thermodynamiques disponibles en s'intéressant à la manière dont avaient été interprétées les mesures expérimentales ayant mis en évidence ces espèces chimiques (analyse de sensibilité) et de déterminer leur stabilité (constantes d'équilibre) avec une démarche rigoureuse. Cette démarche s'est notamment concrétisée par la mise en place du projet Thermochemical Data Base (TDB) de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN-OCDE) qui a su organiser la sélection et l'évaluation d'un ensemble de données cohérentes sur la base des mesures expérimentales publiées [1, 2, 3]. Ce projet a cherché à interpréter chaque système chimique à l'équilibre, par un seul modèle (ensemble d'espèces chimiques) cohérent avec l'ensemble des résultats publiés, en réinterprétant au besoin ces derniers. Ce projet a ainsi permis d'éliminer des bases de données, les espèces introduites à tort qui pourrait conduire à une augmentation de la solubilité calculée et donc de la migration des radio-nucléides. Ces bases de données sont largement utilisées dans les études sur le stockage géologique des déchets radioactifs. Le travail réalisé dans ce projet a toutefois des limites dans la mesure où il ne peut travailler que sur les connaissances existantes et sur les mesures publiées. C'est pourquoi des données manquent encore ou quelques autres sont contradictoires ; on peut toutefois les estimer par analogie, ou du moins calculer un

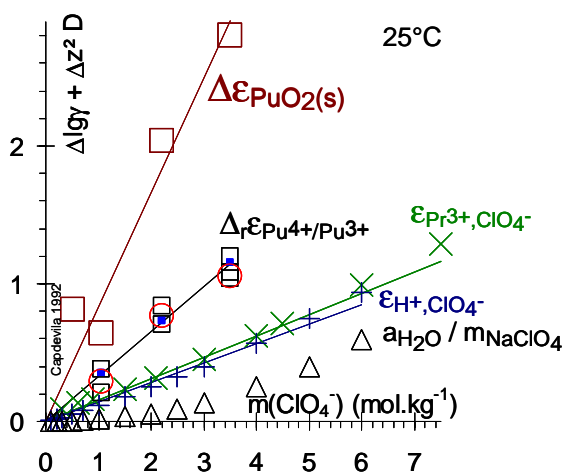


Figure 5 Coefficient d'activité de Pu⁴⁺.

Cette figure illustre que la formule TIS ($\lg \gamma_i = -z_i^2 D + \varepsilon_{i,j} m_j$) rend compte du coefficient d'activité d'un cation aussi chargé que Pu⁴⁺ jusqu'à une concentration aussi élevée que 4 mol.kg⁻¹ ; et, d'autre part, que les coefficients empiriques $\varepsilon_{i,j}$ sont transférables : les valeurs $\Delta_r \varepsilon$, mesurées de différentes façons, se recourent quand on les compare à l'aide de cycles thermodynamiques. γ_i et z_i sont le coefficient d'activité et la charge de l'ion i , m_j est la concentration molale (mol.kg⁻¹) de l'ion majoritaire de charge opposée à z_i , $D = 0,509 I_m^{1/2} / (1 + 1,5 I_m^{1/2})$ à 25°C, est un terme de Debye-Hückel, I_m la force ionique molale et $\varepsilon_{i,j}$ un

coefficient empirique supposé constant ce qui se vérifie puisque ($\lg \gamma_i + z_i^2 D$) varie linéairement avec m_j ($j = \text{ClO}_4^-$ ici et nous notons $\varepsilon_i = \varepsilon_{i,\text{ClO}_4^-}$) pour les exemples représentés sur cette figure. $\Delta \varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{s})}$ ($= \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}} + (2+n) (\lg a_{\text{H}_2\text{O}}) / m - 4 \varepsilon_{\text{H}^+}$) (□) et $\Delta_r \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}}$ ($= \varepsilon_{\text{Pu}^{3+}} - \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}}$) ont été déduits de mesures respectivement du produit de solubilité de PuO₂.nH₂O (μcr) [9] et du potentiel normal d'oxydo-réduction de Pu⁴⁺/Pu³⁺ [10] à 25°C (□), interpolé à 25°C (■) à partir de mesures comprises entre 5 et 50°C et, pour validation, déduit du cycle thermodynamique (○) $\Delta_r \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}} = \varepsilon_{\text{Pu}^{3+}} - \Delta \varepsilon_{\text{PuO}_2} - 4 \varepsilon_{\text{H}^+} + (2+n) (\lg a_{\text{H}_2\text{O}}) / m$ où $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}} (\approx \varepsilon_{\text{Pr}^{3+}})$ est estimé par analogie avec un lanthanide de rayon voisin, $\varepsilon_{\text{Pr}^{3+}}$; ε_{H^+} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sont déduits de mesures indépendantes (isopiestic)

majorant de la stabilité d'une espèce [3, 5]. Au delà de ce travail de sélection et de revue critique, cette démarche a également permis d'initier le développement de programmes expérimentaux au CEA ou dans le monde de la recherche académique visant à acquérir les données thermodynamiques manquantes.

La seconde difficulté a concerné les corrections de force ionique indispensable pour comparer des données entre elles et extraire des données thermodynamiques standard à force ionique nulle. En effet, l'influence de la force ionique est souvent significative sur les mesures potentiométriques, par exemple les mesures de pH (il n'existe pas d'ailleurs de convention internationale pour mesurer le pH dans des solutions concentrées 0,1 à 3 M). Un des développements significatifs réalisés dans ce domaine a concerné l'emploi de la formule TIS (SIT en anglais) pour corriger des effets de force ionique. Cette formule semi-empirique réalise en effet un compromis étonnamment bon entre simplicité et précision (Figure 5). Les raisons sous-jacentes à cette bonne performance ne sont pas aujourd'hui complètement élucidées tant est grand le nombre de phénomènes physiques nécessaires pour modéliser l'hydratation dans l'eau liquide : sans doute la formule en question prend-elle en compte, à travers un seul paramètre ajusté par paire d'ions (de charges opposées), plusieurs effets corrélés. Il y a donc lieu de valider expérimentalement son utilisation, ce que nous avons particulièrement contribué à faire pour l'uranium et des transuraniens.

En conclusion, la géochimie des actinides est un vaste champ de recherche à part entière qui se caractérise par les conditions d'environnement très spécifiques auxquelles elle s'intéresse : milieu réducteur, pH proche de 7, multitude des complexants inorganiques possibles (hydroxydes, carbonates, sulfates, phosphates ...), complexité du milieu considéré. Ce pans de la chimie des actinides a connu un certain essor dans les vingt dernières années sous l'impulsion des études liées au stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, que ce soit dans les aspects les plus théoriques (coefficients d'activité), expérimentaux (acquisition de données nouvelles) ou dans l'intégration des données (bases de données cohérentes et validées). Bien qu'il reste encore de nombreuses incertitudes, le niveau de connaissance atteint est suffisant pour connaître la spéciation des actinides avec la précision nécessaire. Cette démarche structurante pour la recherche a été stimulée par la difficulté de faire des prédictions à plusieurs dizaines ou

centaines de milliers d'années. Elle peut servir aujourd'hui de modèles pour d'autres champs d'application comme les études environnementales.

Références

- [1] Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. *Chemical thermodynamics of uranium*. OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux, **1992**, www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/uranium.pdf.
- [2] Silva R., Bidoglio G. *Chemical thermodynamics of americium*. OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux, 1995, www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/americium.pdf.
- [3] Lemire R., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J., Ullman W., Vitorge P., Wanner H., *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux & Elsevier Science Publishers Amsterdam B.V., **2001**.
- [4] Vitorge P., *Techniques de l'ingénieur*, Paris, BN3520 et form.BN3520, **1999**
- [5] Vitorge P., Capdevila H., *Radiochim. Acta*, **2003**, 91, p. 623.
- [6] Conradson S., Manara, D., Wastin F., Clark D., Lander G., Morales L., Rebizant J., Rondinella V., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 6922.
- [7] Jauzein M., André C., Margrita R., Sardin M., *Geoderma*, **1989**, 44, p. 95.
- [8] Vitorge P., Capdevila H., Maillard S., Fauré M.-H., Vercoüter T., *J. Nuclear Sc. Techno.* Supplement, 3, **2002**, p. 713.
- [9] Capdevila H., Vitorge P., *Radiochim. Acta*, **1998**, 82, p. 11.
- [10] Capdevila H., Vitorge P., *Radiochim. Acta*, **1995**, 68, 1, p. 51.



Pierre Vitorge est chercheur au CEA Saclay et au sein de l'UMR 8587 (CEA/Université d'Evry/CNRS).



Christophe Poinssot est chef du Service d'Etudes du Comportement des Radionucléides (SECR) au CEA Saclay et membre de l'UMR 8587

CEA Direction de l'Energie Nucléaire, Saclay Département de Physico-Chimie/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette cedex.

Unité Mixte de Recherche CEA-Université d'Evry-CNRS "Analyse & Environnement", même adresse.
pierre.vitorge (at) cea.fr. christophe.poinssot (at) cea.fr. - www.vitorge.name - www.cea.fr - www.univ-evry.fr/PagesHtml/laboratoires/LAE/