

La spéciation des actinides

Pierre angulaire de la chimie dans le cycle du combustible nucléaire

Résumé La France a opté pour une fermeture du cycle du combustible afin de recycler les matières valorisables et limiter la quantité et la nocivité des déchets radioactifs. Sa mise en œuvre industrielle est réalisée selon le procédé PUREX (Plutonium, Uranium, Reduction, EXtraction). Cet article présente quelques travaux de recherche récents, dans le but d'améliorer l'état des connaissances de la chimie des actinides en solution d'un point de vue fondamental et en soutien au développement de procédés industriels. Après un rappel des connaissances de base concernant la spéciation des actinides en solution aqueuse, les principales étapes du procédé industriel de traitement/recyclage du plutonium sont présentées, suivies de quelques exemples récents illustrant l'intérêt de la spéciation pour la compréhension des phénomènes chimiques dans quelques opérations du cycle du combustible nucléaire.

Mots-clés Actinides, plutonium, uranium, spéciation, dissolution, séparation.

Abstract The speciation of actinides, cornerstone of chemistry in the nuclear fuel cycle

France has opted to close the fuel cycle in order to recycle materials and to limit the quantity of radioactive waste. Its industrial implementation is carried out using the PUREX (Plutonium, Uranium, Reduction, EXtraction) process. This article presents some recent research works, with the aim of improving the knowledge of actinide chemistry in solution from a fundamental point of view and to support the development of industrial processes. After a reminder of the basic knowledge concerning actinide speciation in aqueous solution, the main steps of the industrial process of plutonium treatment/recycling are exposed, followed by some recent examples illustrating the interest of speciation for the understanding of chemical phenomena in some operations of the nuclear fuel cycle.

Keywords Actinides, plutonium, uranium, speciation, dissolution, separation.

La production d'électricité en France est majoritairement d'origine nucléaire, c'est-à-dire basée sur la fission des isotopes impairs de l'uranium ($Z = 92$) (^{235}U) et du plutonium ($Z = 94$) (^{239}Pu et ^{241}Pu) au sein d'une matrice de dioxyde d'uranium (UO_2 , i.e. UOx) ou de dioxyde mixte à base d'uranium et de plutonium ($\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, i.e. MOX). Les deux filières électronucléaires exploitées en France utilisent soit la fission par des neutrons lents ou retardés, grâce au choix du modérateur (REP, réacteur à eau sous pression), soit la fission par des neutrons rapides (RNR, réacteur à neutrons rapides). La fission conduit à un dégagement d'énergie colossal que l'on peut transformer puis exploiter sous forme de chaleur, etc. [1]. D'autres réactions nucléaires ont lieu, parmi lesquelles la capture neutronique qui aboutit par le jeu de décroissances radioactives à de nouveaux éléments comme le neptunium ($Z = 93$), l'américium ($Z = 95$) et le curium ($Z = 96$) [2]. On a pour habitude de parler d'actinides majeurs pour l'uranium (U) et le plutonium (Pu), et d'actinides mineurs pour le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm). Ce sont ces cinq éléments qui font l'objet de cet article. La France a opté pour une fermeture du cycle du combustible [3] afin de recycler les matières valorisables et de limiter la quantité et la nocivité des déchets radioactifs. Sa mise en œuvre industrielle est réalisée selon le procédé PUREX (Plutonium, Uranium, Reduction, EXtraction), développé initialement aux États-Unis (figure 1). Après des premiers développements en 1954 à Fontenay-aux-Roses et une première usine à Marcoule en 1958 (UP1) et à l'APM (atelier pilote de Marcoule) en 1963, ce procédé a été implanté à l'échelle industrielle en 1966 à l'usine de La Hague puis a subi différentes évolutions (UP2, UP2-400, UP3 et UP2-800) – UP pour usine plutonium – [4]. Pour optimiser le procédé à l'échelle industrielle, il est

important de maîtriser les propriétés fondamentales des actinides, et notamment celles qui ont un impact sur leur comportement dans les différentes étapes du procédé PUREX. Cet article présente quelques travaux de recherche récents, dans le but d'améliorer l'état des connaissances de la chimie des actinides (An) en solution, en soutien au développement de procédés industriels. Les opérations visées concernent l'alimentation du cycle fermé par purification de l'uranium naturel en amont de son enrichissement en ^{235}U , la dissolution du combustible irradié et la séparation/purification des actinides.

La spéciation des actinides : ce que l'on connaît

Trois des actinides sont naturels : le thorium, l'uranium et le protactinium (qui, lui, n'est pas primordial) [5]. Toutefois, il est important de signaler qu'une très faible quantité de l'isotope ^{244}Pu (isotope primordial, $T_{1/2} = 48,8 \times 10^6$ ans) persiste encore dans la géosphère. Tous les autres isotopes de ces éléments sont artificiels. Tous les isotopes des actinides sont radioactifs. Les trois isotopes naturels de l'uranium sont présents dans des proportions très différentes : ^{234}U (0,0054 %), ^{235}U (0,7180 %) et ^{238}U (99,2766 %). Il faut noter que la très faible abondance isotopique de l'isotope ^{234}U est associée à une activité importante (voisine de 50 % de celle de l'uranium naturel). La décroissance radioactive des isotopes de l'uranium conduit à l'existence de deux familles radioactives naturelles : $4n+2$ pour ^{238}U et $4n+3$ pour ^{235}U , comprenant un nombre important d'isotopes et s'achevant par l'accumulation d'isotopes stables de plomb (respectivement ^{206}Pb et ^{207}Pb). Parmi ces isotopes, on retrouve deux radioéléments emblématiques : le radium

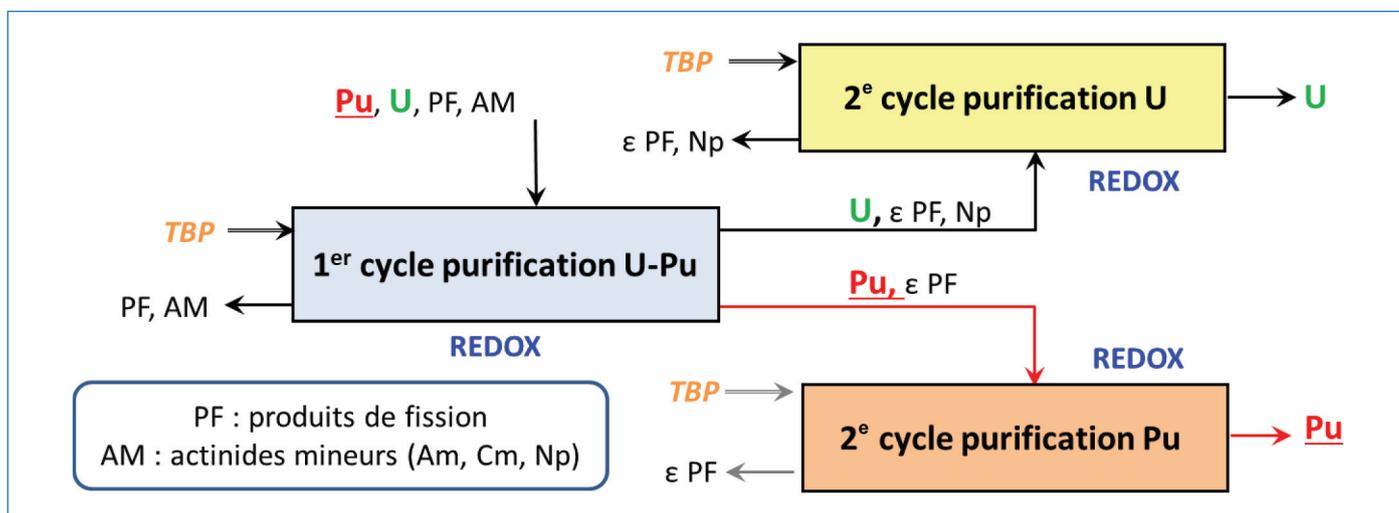


Figure 1 - Procédé PUREX mis en œuvre industriellement.

et le polonium. La plus grande quantité d'uranium se trouve sous forme soluble dans l'eau de mer, avec une concentration comprise entre 1 et 5 microgrammes par litre en milieu océanique ouvert. Les autres formes chimiques dans la géosphère sont solides, essentiellement sous deux degrés d'oxydation : +IV et +VI. Les composés à base d'uranium(IV) sont, par occurrence décroissante, l'uraninite (oxyde d'uranium), la coffinite (silicate d'uranium) puis la brannerite (titanate d'uranium). Sous sa forme oxydée, l'uranium(VI) se combine à de nombreux oxoanions tels que les phosphates, les silicates, les vanadates, les carbonates. Parmi les phases d'occurrence importante, on note l'autunite et la torbernite (phosphate double d'uranyle et de calcium pour la première, d'uranyle et de cuivre pour la seconde), la carnotite (vanadate double d'uranyle et de potassium), ou encore l'uranophane (silicate double d'uranyle et de calcium). La pechblende (dioxyde d'uranium d'oxydation variable, UO_{2+x}) est le principal minerai renfermant de l'uranium.

Les actinides se singularisent par la présence d'électrons $5f$ [6], à l'origine d'une grande diversité structurale à l'état solide ou en solution et d'une chimie particulièrement riche et complexe. Les liaisons chimiques impliquant des actinides peuvent être ioniques, covalentes ou partiellement covalentes, et la nature de la liaison formée avec une molécule complexante ou extractante peut fortement influencer leur réactivité. Le degré de covalence dans les liaisons actinide-ligand est faible mais essentiel pour expliquer des différences de sélectivité. Il fait encore l'objet de débats dans la littérature. Les méthodes spectroscopiques sont particulièrement utiles pour sonder la nature des liaisons créées avec ces éléments. Parmi celles-ci, on peut citer la spectroscopie d'absorption électronique (UV-visible-PIR), les spectroscopies vibrationnelles (Raman et IR), la RMN. Pour certains actinides, à un degré d'oxydation particulier (U(VI), Am(III) et Cm(III)), la spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps (SLRT) apparaît très utile. L'accès aux très grands instruments (TGI) est souvent limité pour les radioéléments présentant de fortes activités spécifiques. Cependant, en Europe, plusieurs lignes de lumière dédiées aux radioéléments sur les synchrotrons SOLEIL à Paris-Saclay (ligne MARS), ESRF à Grenoble (ligne ROBL) et KARA à Karlsruhe (Allemagne) (lignes INE et ACT), permettent de compléter les études expérimentales réalisées au sein des laboratoires habilités à manipuler ces éléments (voir encadré 1 p. 96).

Les actinides peuvent présenter de nombreux degrés d'oxydation en solution, les plus stables étant compris entre +III et +VII en solution aqueuse [6]. On a pour habitude de classer ces ions en trois familles selon le degré d'oxydation : les ions « aquo » pour +III et +IV, « yle » pour +V et +VI et « heptavalent » pour +VII. Dans cette dernière famille (+VII), seul le neptunium est stable en milieu acide et basique alors que Pu(VII) et Am(VII) sont stables uniquement en milieu basique. Ce grand nombre de degrés d'oxydation implique de nombreuses réactions de dismutation. Les cinétiques redox sont lentes lors du passage d'une famille vers l'autre, suite aux réactions chimiques couplées au transfert de charge, complexifiant encore le comportement des actinides. Enfin, il est important de noter que la sphère de coordination est très différente selon la famille. Pour les ions aquo, elle présente une symétrie sphérique avec généralement des nombres de coordination de 8 ou 9 mais qui peuvent s'étendre de 6 à 12. Dans le cas des ions « yle », dont le protactinium ne fait pas partie (voir encadré 2 p. 97), les deux liaisons oxo (transdioxo orientée selon l'axe z) conduisent à une coordination essentiellement dans le plan équatorial avec un nombre de coordination de 5, mais pouvant varier entre 4 et 6. Enfin, dans le cas des ions heptavalents, la coordination semble être axiale car le plan équatorial est bloqué par trois liaisons oxo en milieu acide (NpO_3^+) et quatre liaisons oxo en milieu basique (NpO_4^-). Les cations actinides sont des acides durs (au sens de Pearson) et présentent une plus grande affinité pour les atomes donneurs durs comme les ions fluorure, l'oxygène et, dans une moindre mesure, l'azote [6]. Le caractère fortement acide des cations actinides au degré d'oxydation +IV conduit à une très grande stabilité de complexes hydroxylés. Ces derniers conduisent à la formation d'espèces polynucléaires sous forme colloïdale, lesquelles évoluent vers des formes oxo par déshydratation selon un processus irréversible.

La spéciation d'un élément consiste à identifier puis à caractériser les différentes formes chimiques sous lesquelles il est présent. Dans le cas des actinides, la multitude de degrés d'oxydation complique les diagrammes de spéciation. De nombreuses techniques expérimentales et théoriques permettent d'identifier et de caractériser les espèces en solution. Parmi celles-ci, on peut citer en complément des techniques spectroscopiques déjà énoncées qui permettent une caractérisation à l'échelle moléculaire, des

techniques électrochimiques (en particulier potentiométriques), d'électrophorèse capillaire couplée à une détection de masse, de calorimétrie, ainsi que des techniques de partage (par extractions liquide/liquide ou solide/liquide), etc. Pour le traitement de ces données en solution, les écarts à l'idéalité sont plus ou moins bien traités selon la force des complexes et la composition du milieu avec des modèles bien souvent empiriques. On peut citer ceux issus du formalisme de Debye-Hückel (Davis, SIT...), des équations de Pitzer ou encore du concept des solutions simples. Les grandeurs thermodynamiques (constante de complexation à force ionique nulle, enthalpie de réaction...) sont tabulées dans des bases de données internationales.

Depuis le projet Manhattan, de nombreux travaux ont permis de progresser dans la spéciation des ions actinides en solution aqueuse, en particulier en couplant les approches théoriques et expérimentales, compte tenu de la difficulté à manipuler

ces radioéléments. La connaissance est encore perfectible, notamment pour les ligands dont l'effet de complexation est faible par rapport à l'impact de l'écart à l'idéalité. Parmi les ligands les moins bien connus, on peut citer les ions nitrate ou les ligands polydentes comme les protéines ou les constituants de la biomasse. En revanche, la caractérisation à l'échelle moléculaire et la spéciation des ions actinides dans les milieux complexes comme les phases organiques d'extraction, les milieux naturels ou encore les phases minérales d'adsorption, apparaissent comme de vrais challenges.

Les grandes opérations de traitement-recyclage du plutonium : quelques rappels

La chimie dans le cycle du combustible nucléaire irradié a pour objectif principal la récupération des actinides, en particulier des deux actinides majeurs que constituent l'uranium et le

Encadré 1

Outils de spéciation du plutonium dans les matrices solides de type oxyde

Établir la spéciation du plutonium dans une matrice oxyde ne consiste pas seulement à caractériser cet élément, mais aussi ses voisins : les atomes d'oxygène et les autres éléments dans le cas d'oxydes mixtes. Ceci requiert de disposer de méthodes d'analyse pour déterminer la composition et l'homogénéité chimique, la composition en termes de phase cristalline ou amorphe avec leurs fractions volumiques et surfaciques relatives, tout en imageant leur morphologie. Ceci doit être possible aussi bien sur des échantillons sous forme de poudre que des échantillons massifs, et quelle que soit leur radioactivité. Dans le cas des échantillons contenant des transuraniens, les moyens de caractérisation sont généralement modifiés/adaptés afin de les utiliser en boîte à gants ou en chaîne blindée. On retrouve notamment ce principe de « nucléarisation » des équipements dans les seize laboratoires et onze chaînes blindées de l'installation ATALANTE du CEA à Marcoule dans laquelle peut être réalisée la quasi-totalité des caractérisations nécessaires. Dans certains cas, si l'activité des échantillons le permet et si ces derniers restent confinés dans un dispositif dédié lors de l'analyse, ils pourront être transportés et caractérisés sur une installation non nucléaire habilitée à les recevoir. Une autre difficulté à prendre en compte lors des études est la stabilité des échantillons, notamment leur propension à s'oxyder dans le cas des oxydes sous-stœchiométriques ou à se modifier, voire se dégrader dans le temps en raison de la forte radioactivité (par ex. ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm ...). Enfin, l'analyse d'échantillons solides implique également des dispositifs adaptés de préparation d'échantillons qui sont souvent difficiles à mettre en œuvre avec des échantillons radioactifs (découpe, polissage, révélation par attaque chimique, métallisation...).

D'un point de vue analytique, la spéciation des composés plutonifères à l'état solide est de plus en plus le fruit du couplage entre les techniques. Parmi celles-ci, on peut indiquer que l'identification des phases cristallographiques est obtenue grâce à la diffraction des rayons X (DRX). L'homogénéité élémentaire à l'échelle du micron est déterminée sur des coupes d'échantillons polis en utilisant la microsonde électronique. Les spectroscopies vibratoires, et plus particulièrement Raman, surtout lorsqu'elles sont couplées à un microscope optique, permettent également d'obtenir à la fois des informations structurales et d'homogénéité chimique. Néanmoins, ces techniques ne permettent pas de réaliser une spéciation complète du plutonium. Par exemple, le degré d'oxydation n'est pas obtenu directement mais par déduction du couplage des données de structure cristallographique et de teneurs élémentaires en métal. Les spectroscopies d'absorption des rayons X (SAX), et plus particulièrement le XANES (« X-ray absorption near edge structure »), en donnant accès à des données de propriétés électroniques et à la symétrie locale pour un élément, permettent d'obtenir directement le ou les degrés d'oxydation du plutonium et des autres actinides présents. On peut citer l'analyse par XANES d'oxalates mixtes $\text{M}_{2,2}(\text{U},\text{An})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An = Pu ou Am et M = H_3O^+ et N_2H_5^+) réalisée aux seuils L_3 des différents actinides qui a permis de montrer que Am et Pu étaient trivalents et l'uranium tétravalent. Cette technique permet de mettre facilement en évidence la présence de valences mixtes et de les quantifier lorsqu'elle est utilisée en mode haute résolution ou HERFD (« high energy resolved fluorescence detection ») aux seuils $\text{M}_{4,5}$ des actinides. Ainsi, en complément des caractérisations des analyses DRX et Raman, les analyses HERFD des oxydes mixtes monophasiques $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_{2-x}$ (avec $y = 0,57$ et $0,67$) ont permis de montrer la coexistence des cations Am(III), Am(IV), U(IV) et U(V) et d'obtenir leurs proportions [a]. Dans le cas des oxydes mixtes $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_{2-x}$, le couplage DRX et SAX a permis, d'une part, de mettre en évidence que la sous-stœchiométrie était bien portée par une réduction partielle du Pu(IV) en Pu(III), et d'autre part, que le désordre dans la maille cristalline était localisé uniquement autour des cations plutonium. Avec les récents développements technologiques, des dispositifs SAX de laboratoire commencent à se développer dans le monde et un développement spécifique a démontré leur applicabilité pour la spéciation des actinides [b]. L'installation d'un tel dispositif au sein d'un laboratoire d'ATALANTE est actuellement étudiée et permettrait à terme de compléter les outils de spéciation des actinides déjà existants.

Par ailleurs, pour se rapprocher au plus près des conditions d'élaboration des matériaux à base d'actinide, ou d'utilisation, la spéciation doit être réalisée *in situ* en température et sous atmosphère contrôlée. Par exemple, dans le cas des combustibles oxydes mixtes, il faut être capable, quelle que soit la température d'étude, de maintenir constante ou de modifier leur stœchiométrie en oxygène (ou rapport O/M, M étant la fraction molaire en cation du composé). En effet, des propriétés fondamentales des combustibles telles que la conductivité thermique, la température de fusion, la dilatation thermique, la microstructure, les phénomènes de diffusion, etc., dépendent de ce rapport O/M. Les phases observées *in situ* en température permettent d'améliorer les diagrammes de phases ternaires. La DRX haute température est largement utilisée pour l'étude des oxydes mixtes comme $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_{2-x}$ et $(\text{U},\text{Am})\text{O}_{2-x}$. Enfin, même si ce type d'expérience est plus complexe à réaliser car nécessitant une installation spécifique, la collecte de données SAX en température sous atmosphère contrôlée sur une ligne synchrotron est également possible. Ainsi, le suivi *in situ* sous atmosphère réductrice jusqu'à 1 265 K du comportement inattendu du sous-réseau de l'oxygène lors de la dilatation thermique de UO_2 a pu notamment être mis en évidence.

[a] E. Epifano *et al.*, Extreme multi-valence states in mixed actinide oxides, *Commun. Chem.*, **2019**, *2*, 59.

[b] R. Bès *et al.*, Laboratory-scale X-ray absorption spectroscopy approach for actinide research: experiment at the uranium L3-edge, *J. Nucl. Mater.*, **2018**, *507*, p. 50-53.

Le protactinium, actinide naturel quasi inconnu depuis 1913 !

Le protactinium ($Z = 91$) est un radioélément naturel. Il est très peu décrit dans la littérature et quand il l'est, c'est toujours un débat acharné ! En solution aqueuse, il peut exister aux degrés d'oxydation +IV, en condition réductrice, et +V. Il est décrit comme une exception dans la famille des actinides car au degré d'oxydation +V, il n'est pas sous forme trans-dioxo mais soit sous forme mono-oxo (PaO^{3+}), soit Pa^{5+} en présence de ligands puissants comme les ions fluorure (par exemple PaF_7^{2-}) [a]. Parmi les 29 isotopes connus, trois présentent des propriétés nucléaires compatibles avec des études en chimie : les isotopes naturels ^{231}Pa et ^{234}Pa , descendants de ^{235}U et ^{238}U respectivement, et l'isotope ^{233}Pa , produit par irradiation neutronique de ^{232}Th ou par décroissance de ^{237}Np .

Le degré d'oxydation +IV est celui qui est le moins décrit car pour le stabiliser, il faut imposer des conditions fortement réductrices, et surtout l'absence d'oxygène. Des travaux récents ont montré qu'en présence d'un réducteur comme la rongalite (formaldéhyde sulfoxylate de sodium), le Pa(IV) se comporte comme les autres actinides +IV [b]. C'est majoritairement le rayon de l'ion hydraté qui contrôle sa chimie de coordination. Au cours de ce travail, les spectres d'émission par SLRT, XANES et EXAFS ont pu être enregistrés. En raison de sa structure électronique ($5f^1$), ce degré d'oxydation présente un intérêt fondamental considérable, mais l'étude de ses propriétés constitue un challenge aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Les études thermodynamiques sur la complexation de Pa(IV) à l'échelle des ultra-traces sont encore plus rares et nécessitent la présence d'un réducteur, susceptible d'interférer avec la réaction étudiée [a].

Les travaux concernant la chimie de Pa(V) sont également soit réalisés à l'échelle des ultra-traces (de quelques milliers atomes à 10^{-10} M) avec l'isotope 233 et en macro-concentration avec l'isotope 231. Compte tenu de la rareté de l'isotope 231, très peu de travaux ont été réalisés en macro-concentration. De plus, la très forte hydrolyse et polymérisation de Pa(V) conduit à privilégier les travaux à l'échelle des ultra-traces. En effet, pour pallier l'extrême sensibilité de Pa(V) à l'hydrolyse et à la polymérisation, les études thermodynamiques expérimentales sont souvent réalisées à l'échelle des ultra-traces ou/et en présence d'agents complexants en milieu acide. Les études systématiques par extraction liquide/liquide mettant en jeu une compétition entre extraction en phase organique et complexation en phase aqueuse donnent accès à la stœchiométrie des espèces prédominantes et à leurs constantes de formation conditionnelles [c]. L'étude de l'hydrolyse de Pa(+V) réalisée à l'échelle des indicateurs en utilisant une β -dicétone comme extractant compétiteur a ainsi permis de déterminer les deux premières constantes d'hydrolyse d'espèces monomères pour différentes valeurs de force ionique et de température. De même, la complexation par les ions sulfate a conduit à la détermination des constantes de formation des complexes de stœchiométrie 1:1 à 1:3. Il faut préciser que l'écart à l'idéalité est pris en compte par la TIS (théorie de l'interaction spécifique) afin d'extrapoler ces constantes à force ionique nulle. L'application de la loi de van't Hoff conduit aux variations d'enthalpie et d'entropie standard.

Toutefois, à l'échelle des ultra-traces, l'incertitude sur la composition des espèces à partir de techniques d'extraction liquide/liquide, qui sont définies à une ou plusieurs molécules d'eau près, ainsi que sur la charge moyenne, nécessite de recourir à des techniques complémentaires. Par exemple, dans le cas des complexes avec le DTPA, les résultats obtenus en extraction liquide/liquide, conjugués avec les mesures de mobilités de complexes de Pa(V) par électrophorèse capillaire couplée à l'ICP-MS, ont permis de montrer que le complexe Pa-DTPA était neutre [c].

Les études à l'échelle des ultra-traces sont complétées par des études structurales, expérimentales et théoriques. L'élément est alors en macro-concentration. Par spectroscopie d'absorption des rayons X, on peut décrire la structure des complexes en solution. Dans le cas du ligand sulfate, décrit précédemment, la liaison mono-oxo a été mise en évidence dans le complexe trisulfato. En milieu HF, les espèces observées sont de purs fluoro complexes. Toutefois, cette liaison pourrait exister en milieu fluorhydrique très dilué. Il faut souligner que la préparation délicate d'échantillons de Pa en macro-concentration, l'absence de composés modèles pour l'analyse des spectres EXAFS et de calculs théoriques prédictifs, constituent autant de verrous à lever en vue d'une meilleure compréhension des propriétés chimiques de cet actinide singulier.

[a] R. Muxart, R. Guillaumont, *Protactinium. Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, 1974.

[b] N. Ial Banik *et al.*, First structural characterization of Pa(IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk(IV): the evidence of a curium break, *Dalton Trans.*, 2016, 45, p. 453-57.

[c] C. Le Naour, J. Roques, C. Den Auwer, P. Moisy, J. Aupiais, Protactinium(V) in aqueous solution: a light actinide without actinyl moiety, *Radiochim. Acta*, 2019, 107, p. 979-91.

plutonium, et ainsi de proposer une gestion optimisée des déchets. Les deux grandes opérations chimiques concernent la dissolution du combustible irradié en milieu acide et la séparation de l'uranium et du plutonium de l'ensemble des produits de fission (PF) et des actinides mineurs (Np, Am et Cm).

La dissolution du combustible nucléaire irradié consiste à dissoudre sélectivement et solubiliser les radioéléments/radionucléides qu'il renferme après cisailage des crayons. Il s'agit d'une opération clé car selon la technologie et le procédé de dissolution, les solutions, les gaz et les déchets de structure produits dimensionnent l'ensemble des équipements en aval du procédé de traitement. Elle doit donc être compatible avec les exigences industrielles et réglementaires. Cette opération est réalisée en milieu nitrique à chaud à l'échelle industrielle.

Il s'agit d'une somme de réactions complexes se développant à une interface solide/liquide dans un milieu hétérogène triphasique (solide/liquide/gaz). Ces phénomènes chimiques et hydrodynamiques dépendent de la nature et des propriétés

du combustible (méthode de fabrication, taux de combustion, teneur initiale en Pu...). Par conséquent, les recherches menées sur la dissolution du combustible se focalisent sur l'identification et la compréhension des mécanismes réactionnels, l'acquisition des données cinétiques et thermodynamiques de base, et le développement de la modélisation. Ces études sont basées actuellement sur l'étude de composés modèles de type poudre ou pastille d'oxyde d'uranium ou de thorium ou d'oxyde mixte d'uranium ou de thorium dopés avec un ou plusieurs PF représentatifs, d'oxyde mixte de plutonium (typiquement $(\text{U,Pu})\text{O}_2$) et sur des combustibles réels UOx ou MOX (REP et RNR) non irradiés ou irradiés.

À l'issue de cette étape de dissolution, les actinides sont présents sous forme d'ions (aquo ou nitrato) en milieu acide nitrique, mais de nombreux produits de fission sont également présents. L'extraction liquide/liquide constitue la voie privilégiée pour séparer sélectivement ces actinides dans les procédés industriels. Le choix des systèmes extractants repose sur leur efficacité (pouvoir extractant important pour l'espèce d'intérêt et bonne sélectivité par rapport aux autres éléments

présents dans le milieu (An et PF)), donc sur une sélection pertinente du ou des atomes donneurs, de leur position au sein de la molécule organique et de l'encombrement stérique autour du site donneur. Par ailleurs, des contraintes industrielles fortes sont imposées et donc prises en compte dans le processus d'optimisation de ces extractants : une solubilité faible en phase aqueuse et forte dans les diluants organiques, une importante stabilité chimique et radiolytique, et des propriétés physico-chimiques de la phase organique favorables à la mise en œuvre à l'échelle industrielle (viscosité, masse volumique, tension interfaciale...). L'amélioration de l'efficacité de séparation des actinides entre eux et vis-à-vis des produits de fission requiert une connaissance approfondie de la chimie des actinides mais aussi des PF comme les éléments platinoïdes (Tc, Ru, Pd...), les métaux de transition (Zr, Mo...) et les éléments lanthanides (Ln).

Le développement de systèmes extractants efficaces et robustes et des procédés de séparation associés s'appuie sur une meilleure connaissance de la spéciation des actinides et des PF, et sur une description fine des mécanismes de complexation et d'extraction à l'échelle moléculaire et supramoléculaire. Ceci passe par l'étude de la spéciation moléculaire et supramoléculaire en phase aqueuse et organique et par la mesure de grandeurs macroscopiques. Cette spéciation est délicate en raison de la présence de nombreux composés en solution (diluants, extractants, co-extractants, solutés extraits, cations métalliques, acides inorganiques, ligands...) et des nombreux paramètres (acidité, température...) et processus (radiolyse, oxydo-réduction, transferts biphases...).

Spéciation des actinides : quelques exemples récents

Purification de l'uranium des minerais conventionnels

Actuellement, les minerais conventionnels d'uranium sont traités, après lixiviation en tas ou *in situ* par l'acide sulfurique (et parfois en présence d'un oxydant comme le fer(III)), selon un procédé de purification liquide/liquide ou solide/liquide basé sur l'échange d'ions. L'enjeu pour le futur est de réduire l'empreinte environnementale de ces procédés grâce au développement de nouveaux procédés innovants de récupération de l'uranium des minerais. Il s'agit également de mettre au point des méthodes de récupération de l'uranium à partir de sources non conventionnelles ou de minerais complexes qui ne sont pas encore exploités, au regard du coût financier ou de la durabilité chimique parfois trop importante de certaines phases comme par exemple la brannerite. De nouveaux systèmes extractants sont en cours de développement, par la voie liquide/liquide mais également solide/liquide (extraction sur support solide, précipitation sélective...).

À l'issue de son extraction, l'uranium est présent sous la forme des complexes sulfato anioniques d'uranyle $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Les constantes de formation des complexes sont regroupées dans des bases de données mais, d'une part, elles ne font pas consensus, et d'autre part, les données nécessaires à la prise en compte de l'écart à l'idéalité dans ces milieux concentrés et acides ne sont pas encore disponibles. Les molécules extractantes sont généralement des échangeurs anioniques comme des alkyle-amines. Les autres cations métalliques (tels que les impuretés du concentrat uranifère minier ou le fer) sont soit libres, soit sous forme de complexes sulfato.

Des recherches récentes visant à optimiser la purification de l'uranium par extraction liquide/liquide indiquent l'intérêt d'une nouvelle famille de molécules bifonctionnelles, comportant un motif N-oxyde pyridine associé à un groupement phosphonate acide. Ces molécules présentent une forte affinité pour U(VI) en milieu sulfurique et la famille des NOPMP (N-oxyde pyridineméthylène phosphonate) présente également une sélectivité intéressante U(VI)/Fe(III). Il est à noter que la conception et la sélection de ces molécules extractantes résultent d'une approche combinant des connaissances de la chimie, des critères empiriques et des calculs d'affinité par estimation de l'enthalpie via la chimie quantique (DFT). Pour ces approches, la connaissance de la spéciation est fondamentale.

Valorisation des minerais phosphatés et récupération de l'uranium

Les minerais phosphatés, servant à la préparation d'acide phosphorique, représentent une seconde ressource significative en uranium. De plus, la purification de cet acide, et notamment sa décontamination en uranium, constitue un atout supplémentaire pour valoriser cet élément. En milieu acide phosphorique concentré, l'uranium est présent au degré d'oxydation +VI, sous la forme de complexes solubles de stœchiométrie encore mal définie. Dans ces milieux, outre la prise en compte délicate des écarts à l'idéalité, ce sont les différentes formes acido-basiques des ions phosphate/hydrogénophosphate qui compliquent grandement les diagrammes de spéciation de U(VI). L'utilisation de l'acide sulfurique pour la dissolution de certains minerais réfractaires (gisements apatitiques) complique encore la spéciation de l'uranium. L'optimisation de molécules extractantes bifonctionnelles, constituées d'une fonction échangeur cationique de type acide phosphonique et d'une fonction neutre de type amide comme le DEHCNPB (butyl-N,N-di(2-éthylhexyl)carbamoyl-nonylphosphonate), a permis d'obtenir un fort pouvoir extractant de U(VI) et une sélectivité U(VI)/Fe(III) de 15 à 50 fois supérieure à celle des systèmes déjà existants. Cette optimisation a notamment mis en évidence l'intérêt des ramifications et du pont espaceur entre les deux fonctions coordinantes (P=O et N-C=O). Des essais à l'échelle pilote réalisés en mélangeurs-décanteurs ont démontré la faisabilité du procédé [7].

Spéciation de l'uranium et du thorium au sein des phases minérales

La spéciation de l'uranium et du thorium au sein de phases minérales constitue un outil de choix pour analyser la succession de réactions ayant conduit à leur formation, mais également pour appréhender le devenir à long terme de ces deux radioéléments (ainsi que de leurs descendants) en conditions environnementales. Parmi les interactions possibles entre actinides et polyoxoanions, deux familles d'anions, les phosphates et les silicates, font l'objet d'une attention toute particulière en raison de la multitude de combinaisons possibles, mais aussi de la très faible solubilité et de la grande stabilité de la plupart des phases formées. C'est ainsi que plusieurs d'entre elles, dont la monazite, ont été particulièrement étudiées, notamment dans l'optique de l'optimisation de matrices de confinement géoinspirées [8]. En effet, ce phosphate de terres rares, qui constitue également la seconde source de thorium sur Terre, présente une flexibilité chimique surprenante (permettant l'incorporation d'un large panel d'éléments chimiques) et une très grande résistance à

l'altération et à l'irradiation. Malgré la présence de fortes teneurs d'actinides, cette phase minérale a constitué un système clos à l'échelle de temps géologique aussi bien pour le thorium et l'uranium que pour leurs descendants au sein des familles radioactives, autorisant de ce fait des opérations de géochronologie et contribuant à une meilleure compréhension des interactions fortes entre les actinides et les espèces phosphatées.

Dans le même esprit, les interactions actinides-silicate ont été largement débattues dans la littérature depuis de nombreuses décennies. C'est ainsi que la succession d'étapes liées à la formation de la coffinite, $USiO_4$, qui constitue pourtant la seconde phase minéralogique porteuse d'uranium(IV) sur Terre après l'uraninite, fait encore actuellement l'objet de débats. L'existence de cette phase métastable par rapport au mélange d'oxydes trouve certainement son origine dans un cycle très complexe d'oxydo-réduction couplé à des réactions de complexation de l'uranium et agissant notamment sur sa mobilité. De même, l'étude de la complexation du thorium, du cérium et du plutonium par les ions silicate, très longtemps sous-estimée, a récemment démontré l'existence de complexes pouvant conduire à la formation de dimères puis de polymères en solution [9]. En premier lieu, ces espèces semblent jouer le rôle de précurseurs des phases cristallines $AnSiO_4$, mais elles sont aussi de nature à modifier fortement la mobilité des actinides dans des milieux environnementaux riches en espèces silicatées.

Dissolution des combustibles nucléaires irradiés

L'une des premières réponses apportées à la problématique de la dissolution du combustible est de déterminer la spéciation des ions actinides et des espèces azotées issues de l'acide nitrique. Les données thermodynamiques associées à la formation des oxydes d'actinides et les diagrammes de Latimer des ions actinides en solution aqueuse sont bien référencés et peuvent être utilisés pour déterminer la spéciation et donc la solubilité des actinides. Par exemple, il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques de dissolution en milieu acide nitrique favorable pour UO_2 ($\Delta G < 0$) et défavorable pour PuO_2 ($\Delta G > 0$).

En revanche, dans ces milieux très complexes (très fortes concentrations d'ions, d'acide nitrique non dissocié, température élevée, radioactivité importante...), il n'est pas possible dans l'état actuel de nos connaissances d'établir la spéciation, notamment d'identifier précisément et de quantifier les complexes nitrato des ions actinides et même de certains PF. Toutefois, les propriétés redox de l'acide nitrique et des espèces en équilibre permettent de prévoir, avec une bonne précision, le degré d'oxydation des actinides et des PF. En revanche, le comportement redox complexe du plutonium et surtout de l'acide nitrique ne permet pas de proposer aisément des chemins réactionnels, et donc des mécanismes de dissolution. L'une des difficultés réside dans la dismutation de l'azote au degré d'oxydation +III (HNO_2) en N(II) (NO) et N(IV) (N_2O_4). De plus, l'acide nitreux (N(III)) est connu comme un oxydant plus puissant que l'acide nitrique (N(V)). Enfin, les potentiels redox des différents couples de l'azote (de N(V) à N(II)) sont de l'ordre de grandeur des potentiels redox du plutonium (de Pu(III) à Pu(VI)). Il s'ensuit une succession de réactions redox extrêmement complexes. De plus, l'existence sous forme gazeuse d'au moins deux degrés d'oxydation de l'azote (N(II) et N(IV)) conduit rapidement à l'existence d'un équilibre triphasique solide/liquide/gaz. Cette interface

constitue probablement l'une des plus complexes à décrire d'un point de vue chimique mais aussi physico-chimique. Pour être complet, il ne faut pas oublier que les espèces issues du combustible sont radioactives. Elles conduisent donc à des phénomènes radiolytiques d'une complexité ahurissante. Le rôle catalytique potentiel des éléments platinoïdes, présents dans le flux de PF, apporte également une série de complications supplémentaires. Devant cette complexité, on comprend que la construction d'un modèle prédictif demeure lente et difficile.

Phases néoformées contenant du plutonium

La spéciation des actinides et de certains PF comme le zirconium est également très utile pour comprendre l'inclusion potentielle de plutonium au sein de phases néoformées à l'issue de la dissolution du combustible. En effet, la présence de nombreux PF au sein du combustible et de la solution contribue à complexifier la nature de l'interface solide/solution en cours de dissolution. Ainsi, plusieurs PF tels que le molybdène et le zirconium, produits en grandes quantités lors de la réaction de fission, s'accumulent à l'interface, ce qui peut conduire à des concentrations supérieures au produit de solubilité de certaines phases telles que le molybdate de zirconium. Ces phases néoformées peuvent ainsi précipiter sous forme de molybdate de zirconium [10]. Si la spéciation de Pu(IV) dans le milieu est proche de celle de Zr(IV), alors Pu(IV) peut se substituer à Zr(IV) dans les composés du type $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ et ainsi entraîner du plutonium.

Séparation chimique U/Pu

La recherche d'une alternative au procédé PUREX, basé sur la réduction de Pu(IV) en Pu(III) pour l'étape de séparation U/Pu, a conduit au développement de nouvelles molécules extractantes. L'objectif est de permettre une extraction sélective de U(VI) et Pu(IV) à forte acidité nitrique (> 3M) et une séparation de ces deux radioéléments à faible concentration d'acide nitrique (0,5 M) sans mise en œuvre de réactions d'oxydo-réduction. Pour les deux familles de molécules les plus prometteuses (N,N-dialkylamides $R_1R_2NC(O)R$ et tétraalkyl carbamides $R_1R_2NC(O)NR_3R_4$, noté L), une étude de la spéciation de U(VI) et de Pu(IV) en phase organique a été réalisée [11]. Ces travaux ont montré que le complexe neutre de U(VI) $UO_2L_2(NO_3)_2$ est systématiquement formé avec l'émergence d'un complexe tri-nitrato anionique $UO_2(NO_3)_3(LH)$ à forte concentration d'acide nitrique avec le ligand en seconde sphère de coordination. Pour Pu(IV), au moins deux complexes sont formés : un complexe neutre $PuL_2(NO_3)_4$ et un complexe « hexanitrato » $Pu(NO_3)_6(LH)_2$ (figure 2). La proportion de complexe hexanitrato est très sensible à la structure du ligand et augmente en général à plus forte concentration d'acide nitrique. Ces résultats permettent de mieux caractériser les mécanismes d'extraction mis en jeu et donc de mieux les modéliser les procédés.

Séparation An(III)/Ln(III)

La séparation An(III)/Ln(III) constitue un enjeu majeur pour la valorisation de l'américium, élément qu'il conviendrait de ne plus incorporer aux déchets de haute activité pour réduire leur toxicité à long terme et leur dégagement thermique [12]. Un procédé dédié a été proposé (EXAm) pour réaliser à la fois la séparation actinides(III)/lanthanides(III), mais aussi la séparation délicate Am(III)/Cm(III). Cette performance a été obtenue grâce à un mélange synergique en phase organique

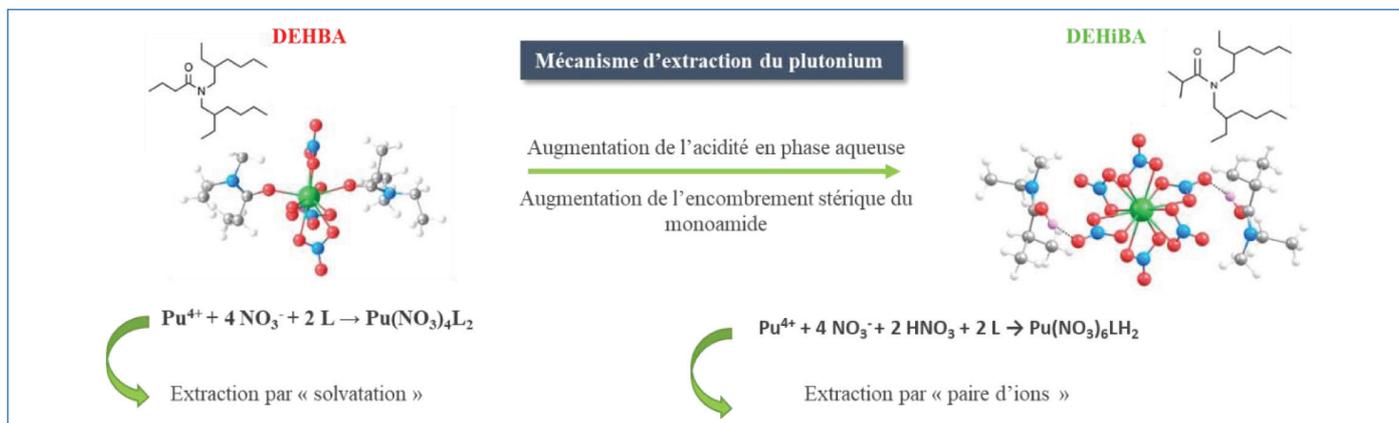


Figure 2 - Mécanisme d'extraction de Pu(IV) par les monoamides.

(malonamide DMDOHEMA et acide di-2-éthyl-hexyl-phosphorique HDEHP) et l'ajout d'un complexant en phase aqueuse (le TEDGA, tétra éthyl diglycolamide) qui exacerbe la séparation. Les performances très satisfaisantes obtenues (récupération de plus de 98 % de Am décontaminé en Cm) ont été expliquées grâce à l'identification des espèces présentes en phases aqueuse et organique. Ainsi, un couplage de méthodes telles que la spectroscopie UV-visible, la microcalorimétrie et la simulation par dynamique moléculaire a permis de décrire la spéciation en phase aqueuse. De plus, une analyse précise réalisée en phase organique a permis d'identifier des complexes ternaires du type $\text{M}(\text{NO}_3)_{3-y}\text{-malonamide}_x\text{-HDEHP}_y$. Cette approche a permis de mieux comprendre la séparation entre lanthanides légers (tels que La-Nd) et Am d'une part, et lanthanides lourds (tels que Lu) et Cm d'autre part.

La chimie des actinides n'a pas dit son dernier mot

La richesse de la chimie des actinides est aussi la source de sa complexité. Celle-ci constitue un atout pour leur séparation car elle offre de nombreuses potentialités que la technologie peut transformer en procédés industriels. La spéciation est un outil extraordinaire qui permet de condenser l'ensemble des connaissances, ce qui est essentiel pour les actinides. En effet, ces éléments présentent de nombreux degrés d'oxydation dont la stabilité dépend énormément des conditions chimiques. Une tentative de rationalisation a conduit à définir trois familles : les ions « aquo », les ions « yle » et les ions « heptavalents ». Les réactions de dismutation et les contraintes cinétiques des réactions couplées au transfert de charge compliquent encore davantage la spéciation redox associée à ces éléments. En effet, pour chaque degré d'oxydation, les nombres de coordination sont souvent élevés et variables, dans des espaces qui peuvent être contraints selon un axe (les ions transdioxo) ou un plan (ions heptavalents) ou non (ions aquo). Le caractère acide de Pearson des ions actinides conduit à des liaisons chimiques majoritairement ioniques, mais pour lesquelles c'est souvent le degré de covalence de la liaison qui autorise la sélectivité.

Dans cet article, il a été choisi d'illustrer l'importance de la spéciation dans quelques opérations du cycle du combustible, comme la purification de l'uranium naturel, la dissolution du combustible nucléaire usé ainsi que la séparation des actinides. Il ne faut pas toutefois que cette focalisation atténue tous les autres domaines de recherche relatifs à la chimie des actinides, et en particulier la chimie du solide de ces

éléments, domaine essentiel pour maîtriser leur conversion et assurer la fermeture du cycle du combustible nucléaire. Ainsi, la spéciation constitue un outil extraordinaire, mais ce n'est pas le seul ! Les collaborations scientifiques sont également essentielles dans ce domaine extrêmement contraint par la radioactivité de tous les isotopes des actinides et la difficulté à décrire le comportement des électrons dans les orbitales 5f, par rapport aux autres éléments de la classification périodique (s, p et d). Enfin, il faut citer des domaines émergents de la chimie organométallique des actinides, ou encore l'étude des espèces ionisées en phase gaz.

- [1] C. Poinssot, S. Bourg, S. Grandjean, B. Boullis, The sustainability, a relevant approach for defining the roadmap for future nuclear fuel cycles, *Procedia Chem.*, **2016**, 21, p. 536-44.
- [2] R. Guillaumont, B. Boullis, C. Poinssot, P. Moisy, Le plutonium, combustible pour l'énergie nucléaire du futur, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 100-05.
- [3] P. Rigny, Le cycle du combustible nucléaire : de la mine d'uranium jusqu'au recyclage et aux déchets, *L'Act. Chim.*, **2010**, 345, p. I-XII.
- [4] *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : la séparation des actinides – Application à la gestion des déchets*, CEA/DEN, Éditions du Moniteur, **2008**.
- [5] R. Guillaumont, Achèvement et extension du tableau périodique des éléments au-delà de l'uranium, *C. R. Phys.*, **2019**, 20, p. 617-30.
- [6] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (eds), 4th ed., Springer, **2010**.
- [7] M. Miguiditchian *et al.*, Development of a new solvent extraction process based on butyl-1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)carbamoyl]nonyl phosphonic acid for the selective recovery of uranium(VI) from phosphoric acid, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2016**, 34, p. 274-89.
- [8] N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, Monazite as a promising long term radwaste matrix: benefits from high structural flexibility and chemical durability, *Amer. Miner.*, **2013**, 98, p. 833-47.
- [9] P. Estevenon *et al.*, Formation of PuSiO_4 under hydrothermal conditions, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, p. 6434-45.
- [10] S. Jakab-Costenoble, I. Rumaux, E. Odore, S. Picart, Synthesis, characterization and solubility of mixed zirconium-cerium molybdate precipitates, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2018**, 55, p. 1235-44.
- [11] C. Berger *et al.*, Coordination structures of uranium(VI) and plutonium(IV) in organic solutions with amide derivatives, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, p. 1823-34.
- [12] M. Miguiditchian *et al.*, Americium recovery from highly active PUREX raffinate by solvent extraction: the EXAm process. A review of 10 years of R&D, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2020**, 38, p. 365-87, <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1753922>

Philippe MARTIN, expert senior au CEA¹, **Claire LE NAOUR**, chargée de recherche au CNRS², **Marie-Christine CHARBONNEL**, directrice de recherche au CEA¹, **Stéphane GRANDJEAN**, directeur de recherche au CEA¹, **Nicolas DACHEUX**, professeur à l'Université de Montpellier³, et **Philippe MOISY***, directeur de recherche au CEA¹.

¹CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France.

²Univ. Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, IJCLab, Orsay, France.

³ICSM, Univ. Montpellier, CNRS, CEA, ENSCM, site de Marcoule.

*philippe.moisy@cea.fr