



1^{ères} journées d'échanges du défi NEEDS.
21-22 oct. 2014 Nantes



Utilisation de composés synthétiques pour la détermination de constantes de solubilité de phases minérales uranifères : le cas de la coffinite

S. SZENKNECT¹

A. MESBAH¹, N. CLAVIER¹, C. POINSSOT², R.C. EWING³, et N. DACHEUX¹

1. Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, 30207 Bagnols sur Cèze, France

2. CEA/DEN/Département de Radiochimie et Procédés, 30207 Bagnols sur Cèze, France

3. Department of Geological & Environmental Sciences

School of Earth Sciences, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115, USA





La coffinite, $USiO_4$: une longue histoire...

Sur le terrain



1 cm
La Sal mine, Colorado
www.mindat.org

Stieff et al. :

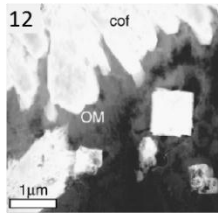
identification de la coffinite, une nouvelle phase minérale à base d' U^{IV} (La Sal mine, Colorado).

Identification de la coffinite dans de nombreux gisements :

- Oklo, Cigar Lake, Palmottu ...

La coffinite dans les échantillons naturels :

- **grains micrométriques**
- associée à d'autres minéraux
- nombreuses substitutions (P, Th, REE...)



1955

1959

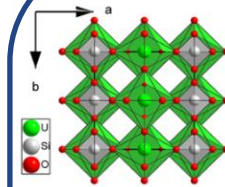
1978
**Coffinitisation
du combustible
usé ?**

La discussion
continue...



2014

Au laboratoire



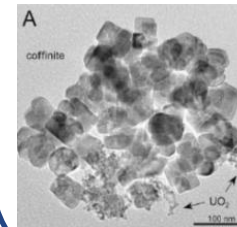
Fuchs & Hoekstra :

1^{ère} synthèse de la coffinite.

- Précipitation en conditions hydrothermales

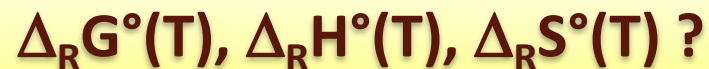
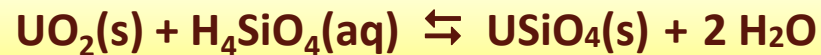
Nombreuses tentatives de préparation de coffinite pure :

- Voies hydrothermales
- Voies sèches
- Méthodes sol-gel...



Mélanges de phases

**Pas de preuves
convaincantes de
formation de la coffinite**



Stieff, L. R. et al., *Science* 1955, 121, 608-609

Fuchs, L. H. et al., *Amer. Mineral.* 1959, 44, 1057-1063

Langmuir, D., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1978, 42, 47-569

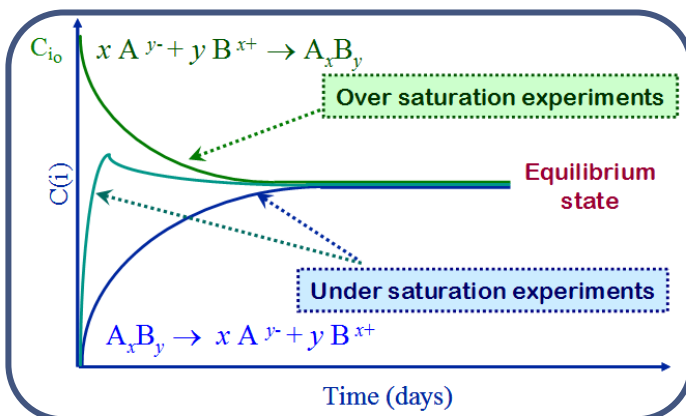
Deditius, A. P. et al., *Chem. Geol.* 2008, 251, 33-49

Pointeau, V. et al., *J. Nucl. Mater.* 2009, 393, (3), 449-458



Détermination des propriétés thermodynamiques : méthodologie

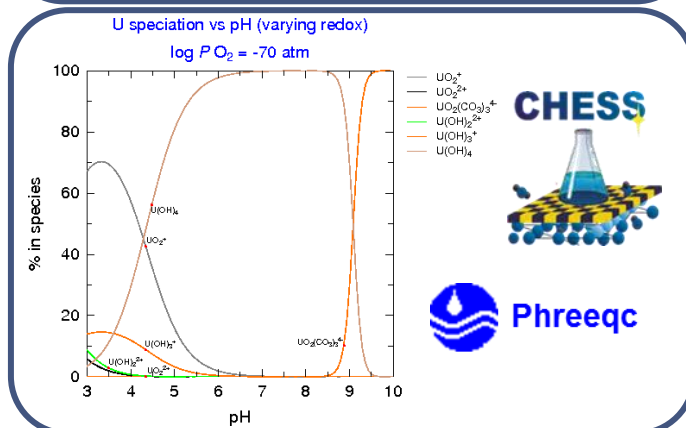
Expériences de solubilité



- ✓ Réversibilité de l'équilibre
- ✓ Stabilité de la phase d'intérêt
 - ✦ Echantillons polyphasés vs purifiés
 - ✦ Phases néoformées



Spéciation et corrections d'activités

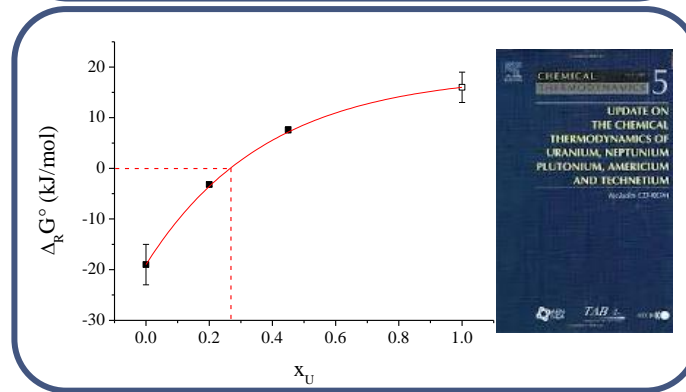


- ✓ Composition de la solution
- ✓ Non-idéalité de la solution
- ✓ Choix de la base de données thermodynamiques

$K_{s,0}^\circ$

$\Delta_R G^\circ$

ΔG_f°



- ✓ Cohérence des bases de données
- ✓ Evaluation des incertitudes



Notre approche : les solutions solides d'uranothorites

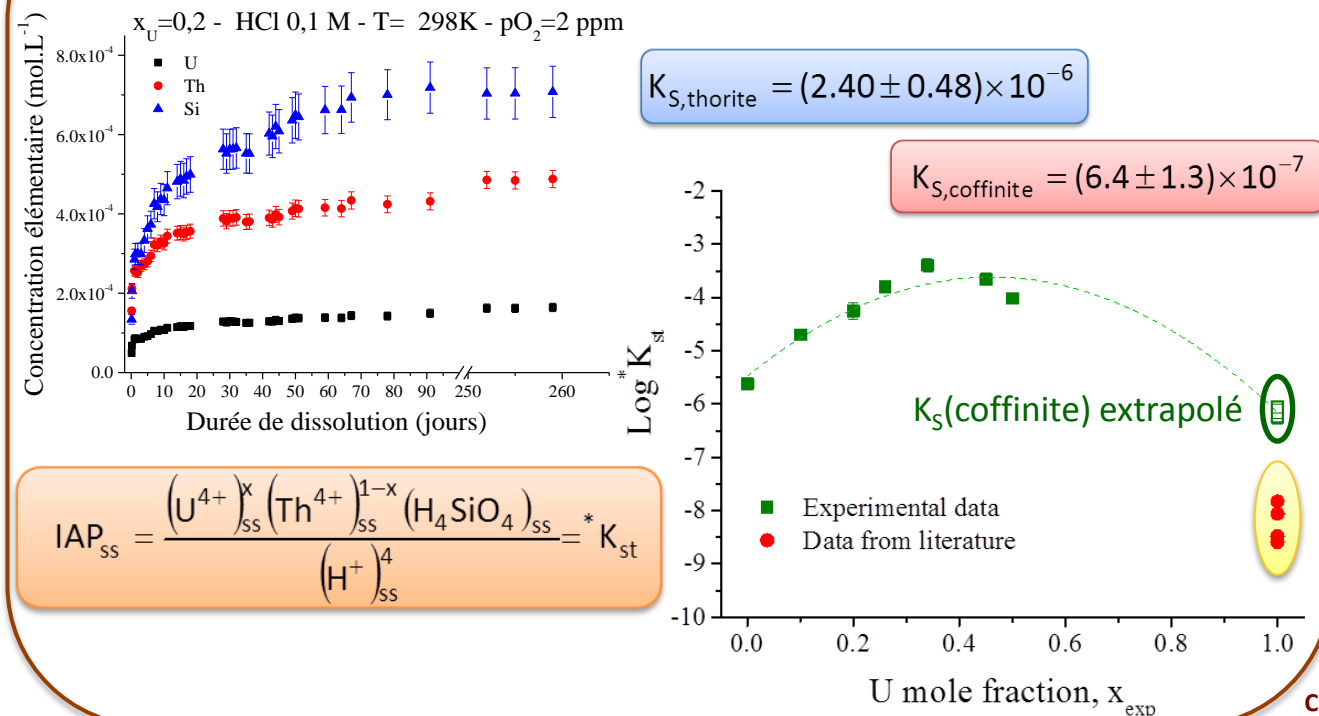
😊 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$ et $ThSiO_4$: nombreux protocoles répertoriés dans la littérature

☹️ $USiO_4$: protocoles non reproductibles

👉 Incorporation de U^{4+} dans les solutions solides $Th_{1-x}U_xSiO_4$

- ✓ Préparation de $Th_{1-x}U_xSiO_4$ par précipitation en conditions hydrothermales ($x_U < 0.8$)
- ✓ Purification de $Th_{1-x}U_xSiO_4$ ($x_U \leq 0.5$)
- ✓ Dissolution des solutions solides purifiées $Th_{1-x}U_xSiO_4$ ($x_U \leq 0.5$) en milieu HCl 0.1 M et en anoxie

Détermination des produits de solubilité stœchiométriques



Des indications pour réussir la synthèse de la coffinite :

- ✓ pH du mélange des réactifs
- ✓ durée du traitement hydrothermal
- ✓ stoechiométrie du mélange des réactifs (U:Si)

Purification nécessaire

Costin, D. T. et al., *Inorg. Chem.* 2011, 50, 11117–11126
Szenknect, S. et al., *Inorg. Chem.* 2013, 52, 6957–6968



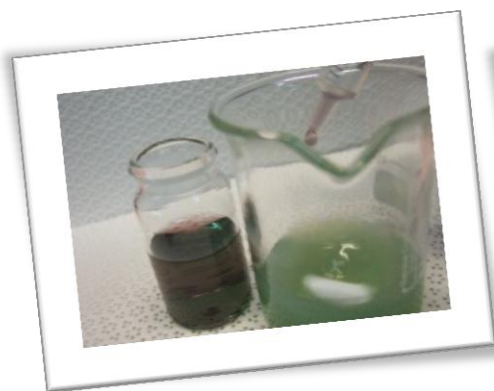
Mélange des réactifs en milieu HCl

Augmentation du pH jusqu'à ~~8.5~~ (NaOH)
8-12

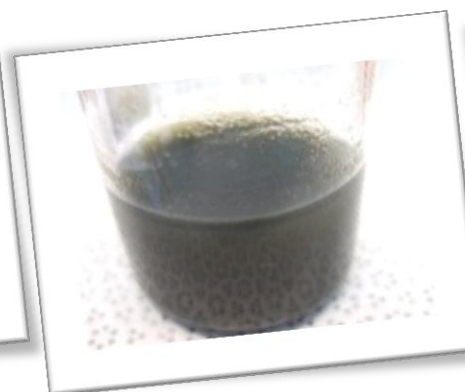
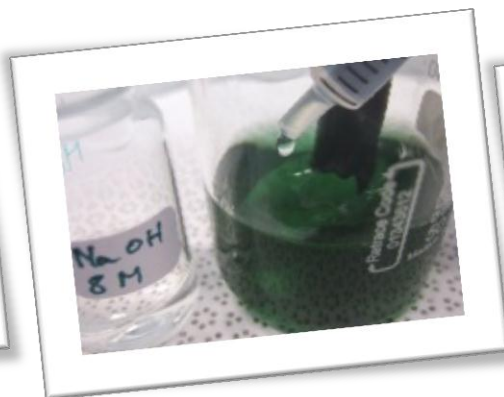
Ajout du tampon pH (NaHCO₃)

Traitement hydrothermal

All syntheses performed in an inert glove box (Ar) to prevent U⁴⁺ oxidation



1 mmol UCl₄
+ 1 ~~mmol~~ Na₂SiO₃



[CO₃²⁻] = 0.5 M



~~200~~°C, 45 bars, ~~24~~ h

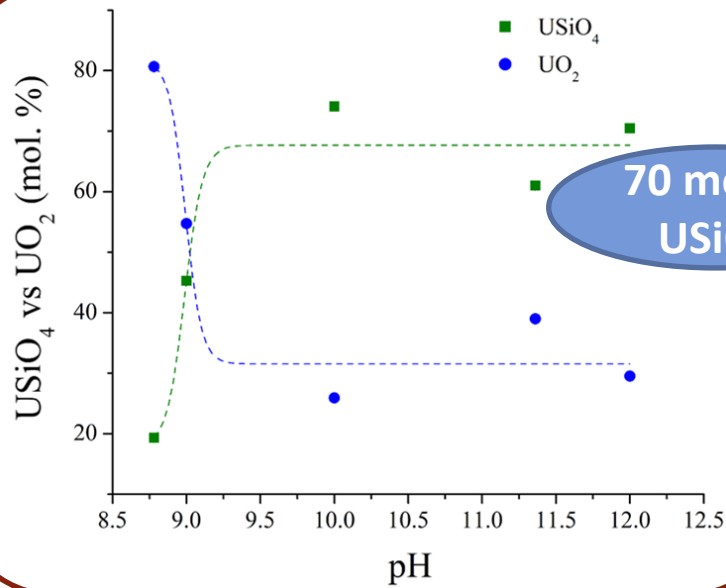
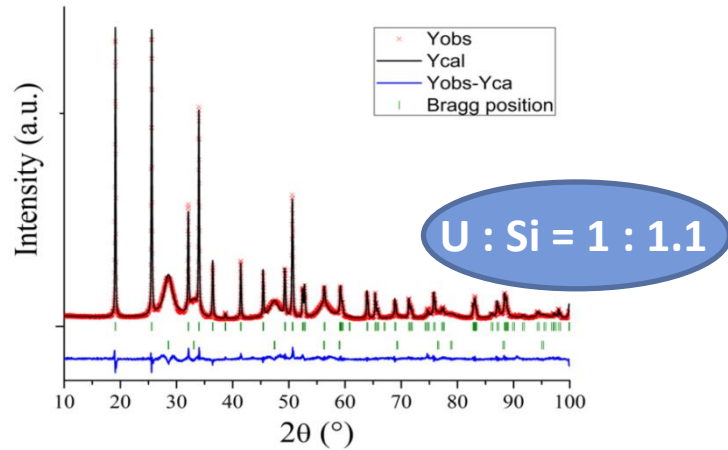
1.03 - 2 mmol

50°C- 250°C 5 h - 1 month

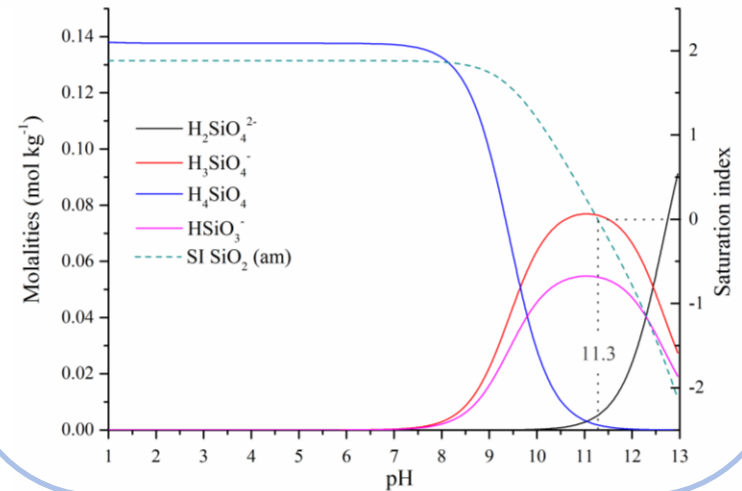
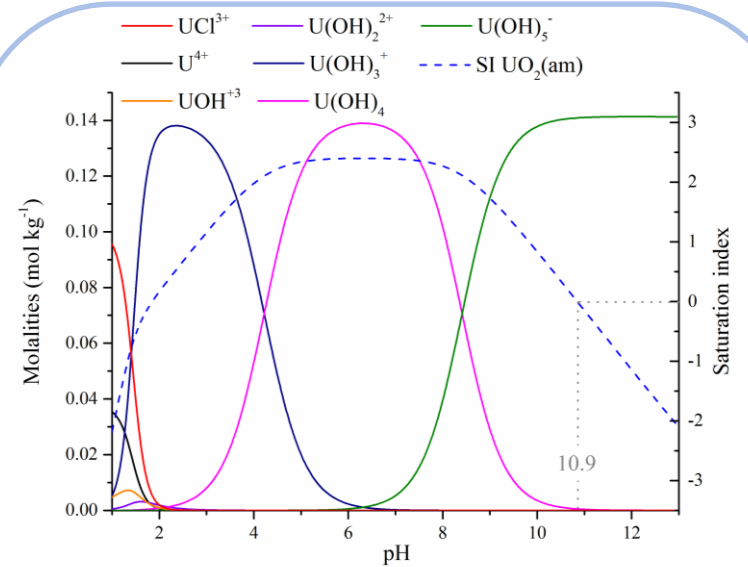


Influence du pH : le rôle clef de la spéciation

Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes DRX

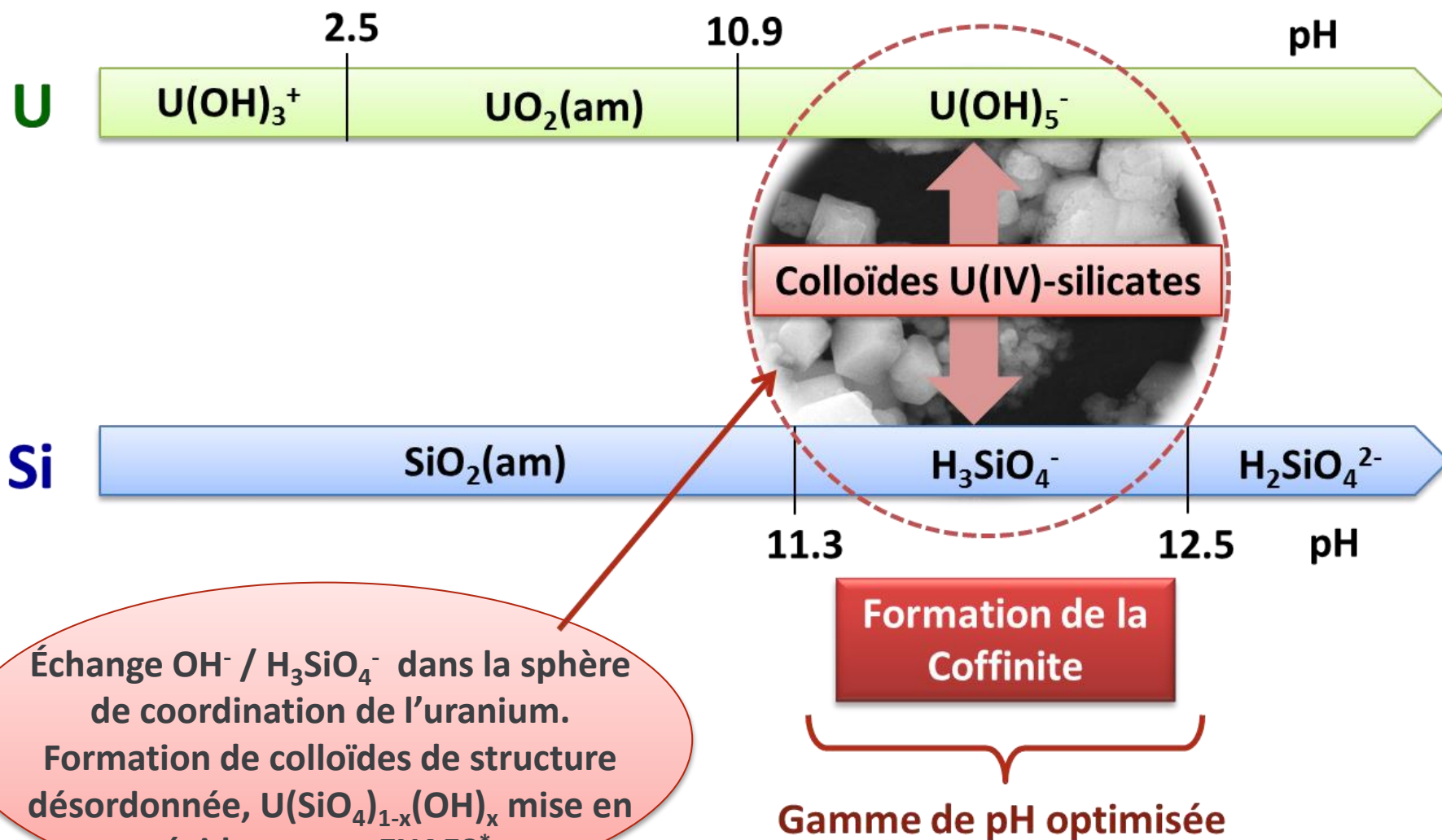


Spéciation dans les conditions du mélange des réactifs (Phreeqc 2 & BdD LLNL)





Formation de colloïdes précurseurs de la coffinite



Échange $OH^- / H_3SiO_4^-$ dans la sphère de coordination de l'uranium. Formation de colloïdes de structure désordonnée, $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$ mise en évidence par EXAFS*.

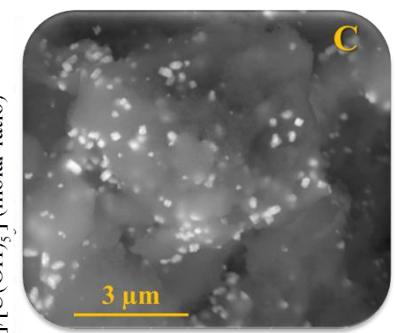
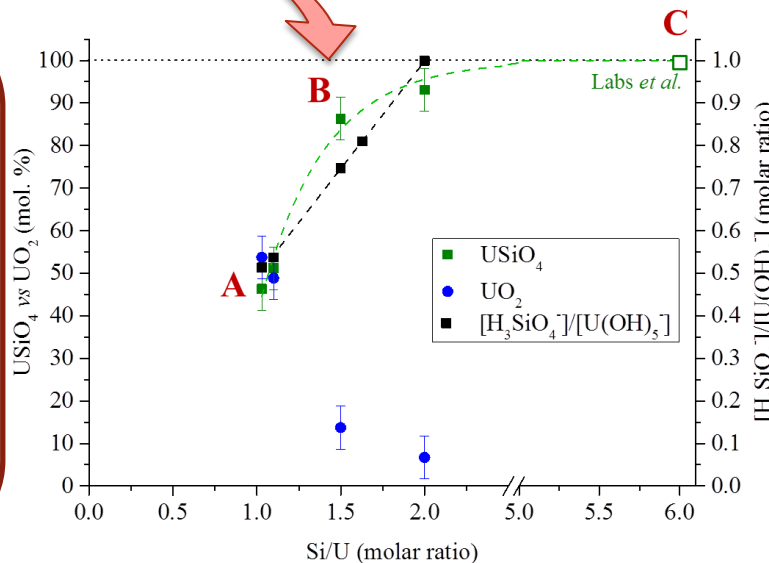
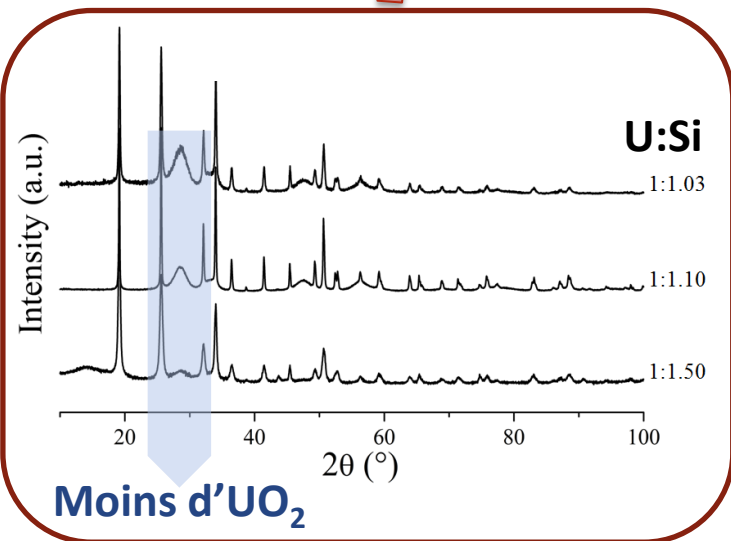
*Dreissig, I. et al, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2011, 75, 352-367



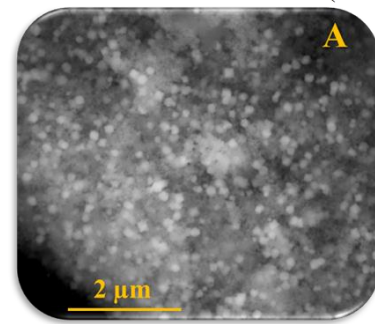
Influence du rapport U : Si initial sur la composition de l'échantillon

Affinement des diagrammes DRX sur poudres

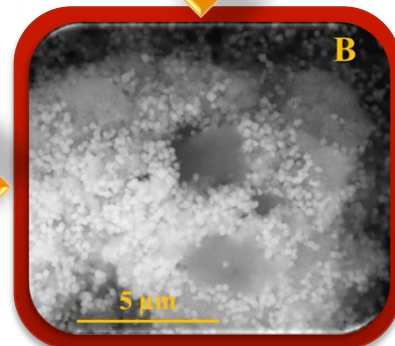
Micrographies (MEB-BSE) des échantillons « bruts »



↓ Less SiO₂



→ Less UO₂



Meilleur compromis pour l'étape suivante de purification...

Echantillon de composition « optimisée »

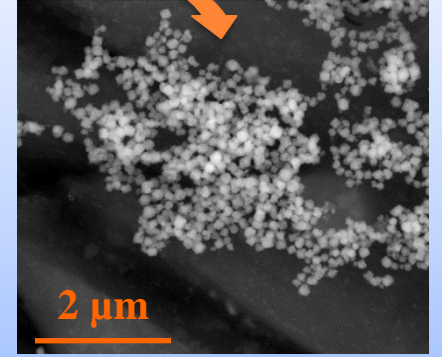
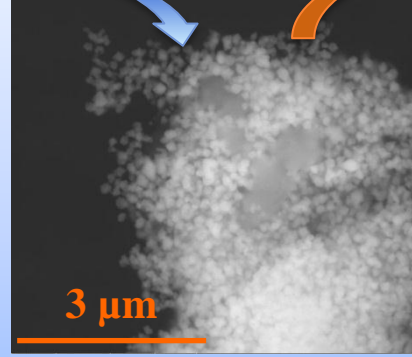
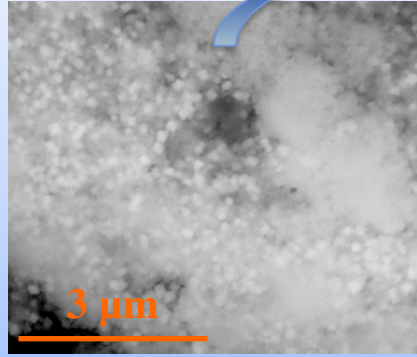
Labs, S.; Hennig, C.; Weiss, S.; Curtius, H.; Zanker, H.; Bosbach, D., *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, (1), 854-860.



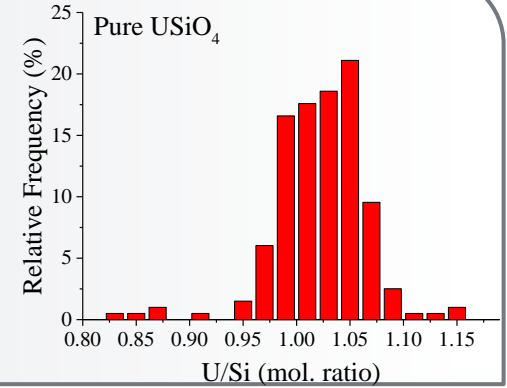
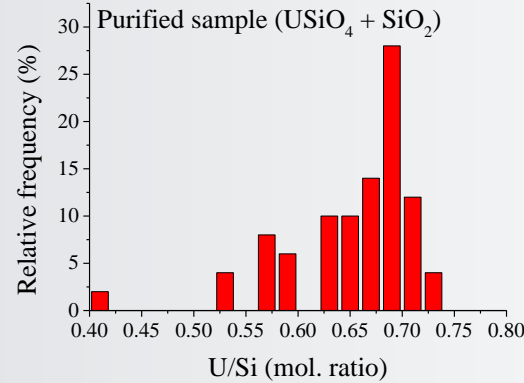
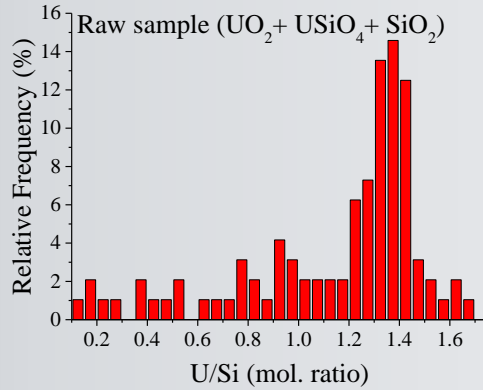
Protocole de purification

0.01 M HNO₃ suivi de 0.01 M KOH

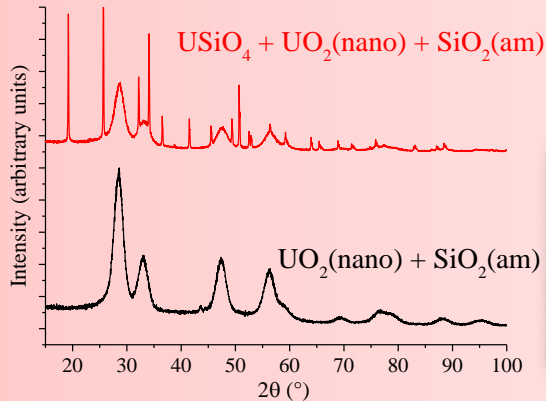
SEM



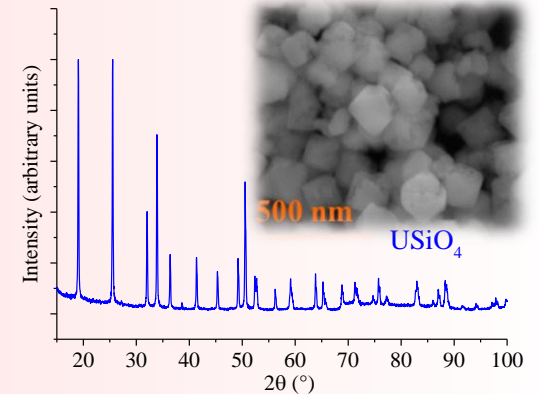
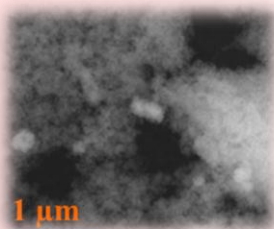
X-EDS



PXRD



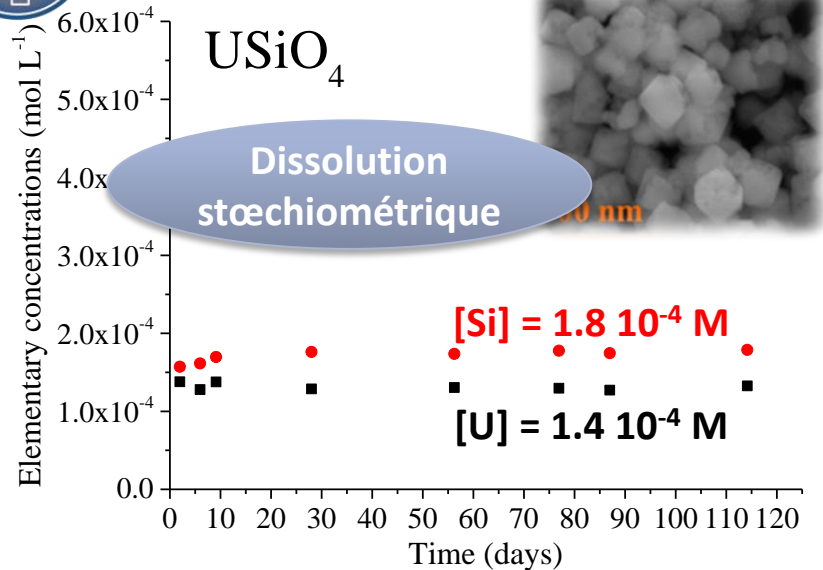
ρ = 15 – 20 %



3 cycles successifs de purification nécessaires pour dissoudre UO₂ et SiO₂



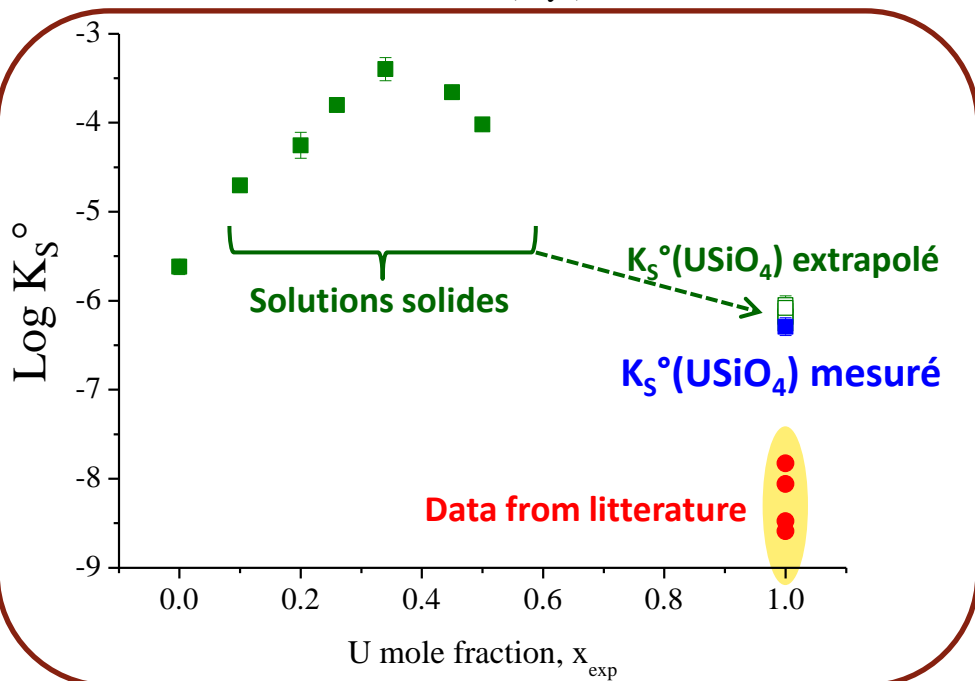
Détermination du produit de solubilité de la coffinite



HCl 0,1 M - pO₂ = 2ppm - 298 K
 Concentrations et pH à l'équilibre
 Phreeqc-2 + base de données LLNL
 Modèle de Davies pour corrections d'activités

$$K_S^\circ(298 \text{ K}) = (\text{U}^{4+}) (\text{H}_4\text{SiO}_4) (\text{H}^+)^{-4} = (7.2 \pm 1.2) \times 10^{-7}$$

$$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = -1872.0 \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



1^{ère} valeur déterminée
 expérimentalement !

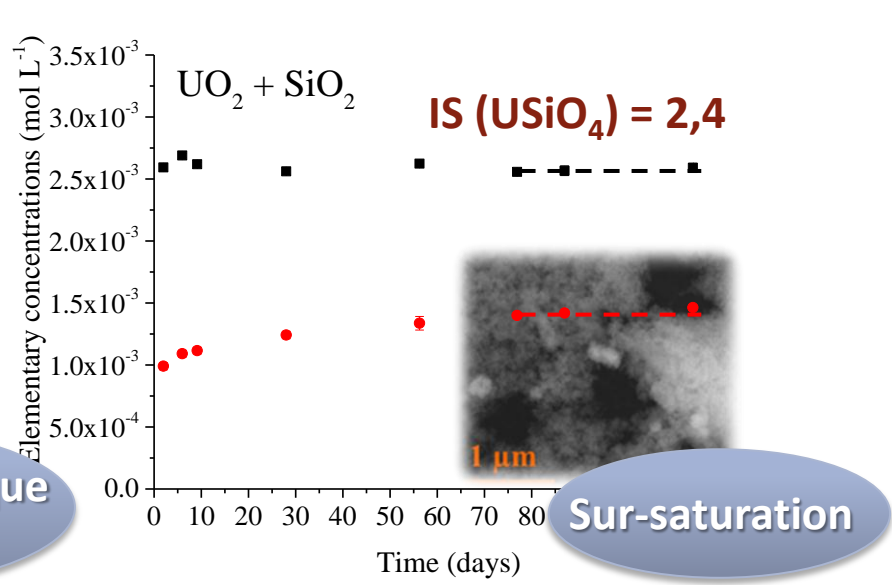
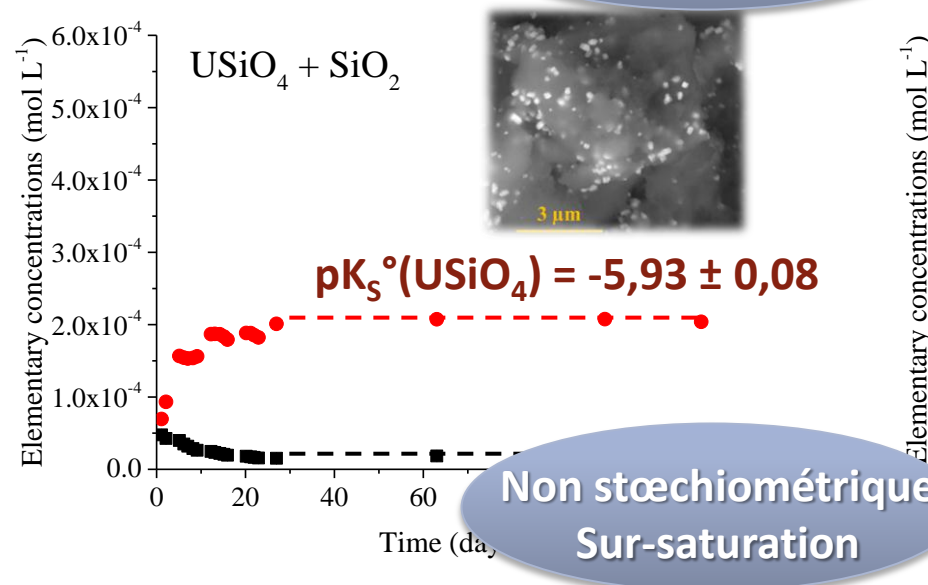
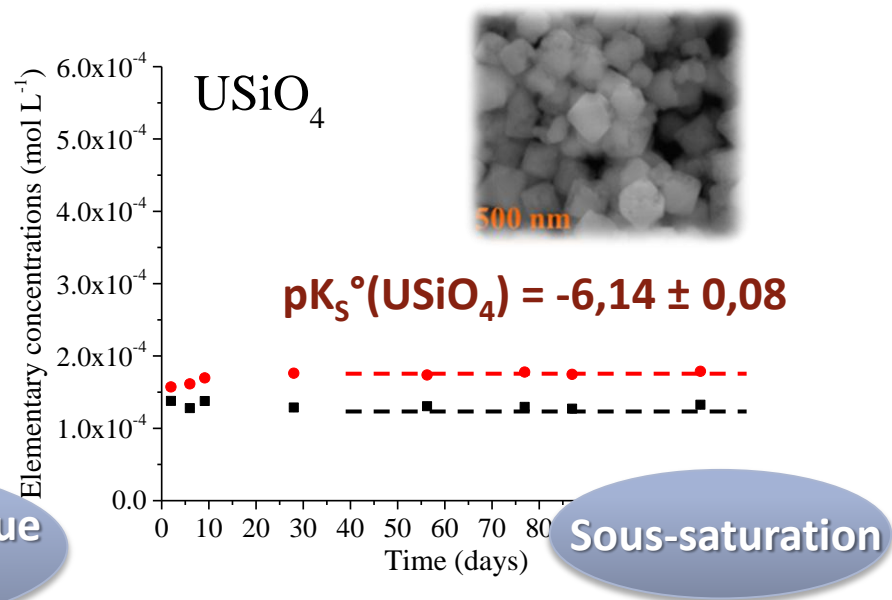
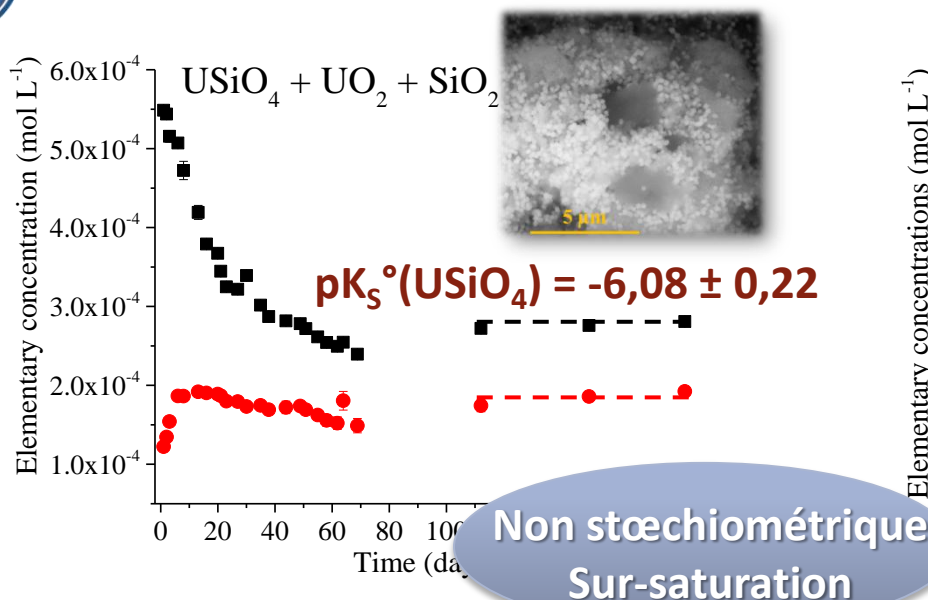
En accord avec la valeur extrapolée
 à partir de Th_{1-x}U_xSiO₄ (x ≤ 0.5)

Langmuir, D., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1978, 42, 547-569
 Hemingway, B. S., *US. Geol. Survey Open-File Rep.* 1982, 82-619, pp. 90
 Langmuir, D., *Aqueous Environmental Geochemistry*, 1997.
 Grenthe, I. et al., *Chemical Thermodynamics*, 1, OECD-NEA Eds 1992, pp. 715



Equilibre de solubilité dans le système $\text{UO}_2/\text{SiO}_2/\text{USiO}_4$

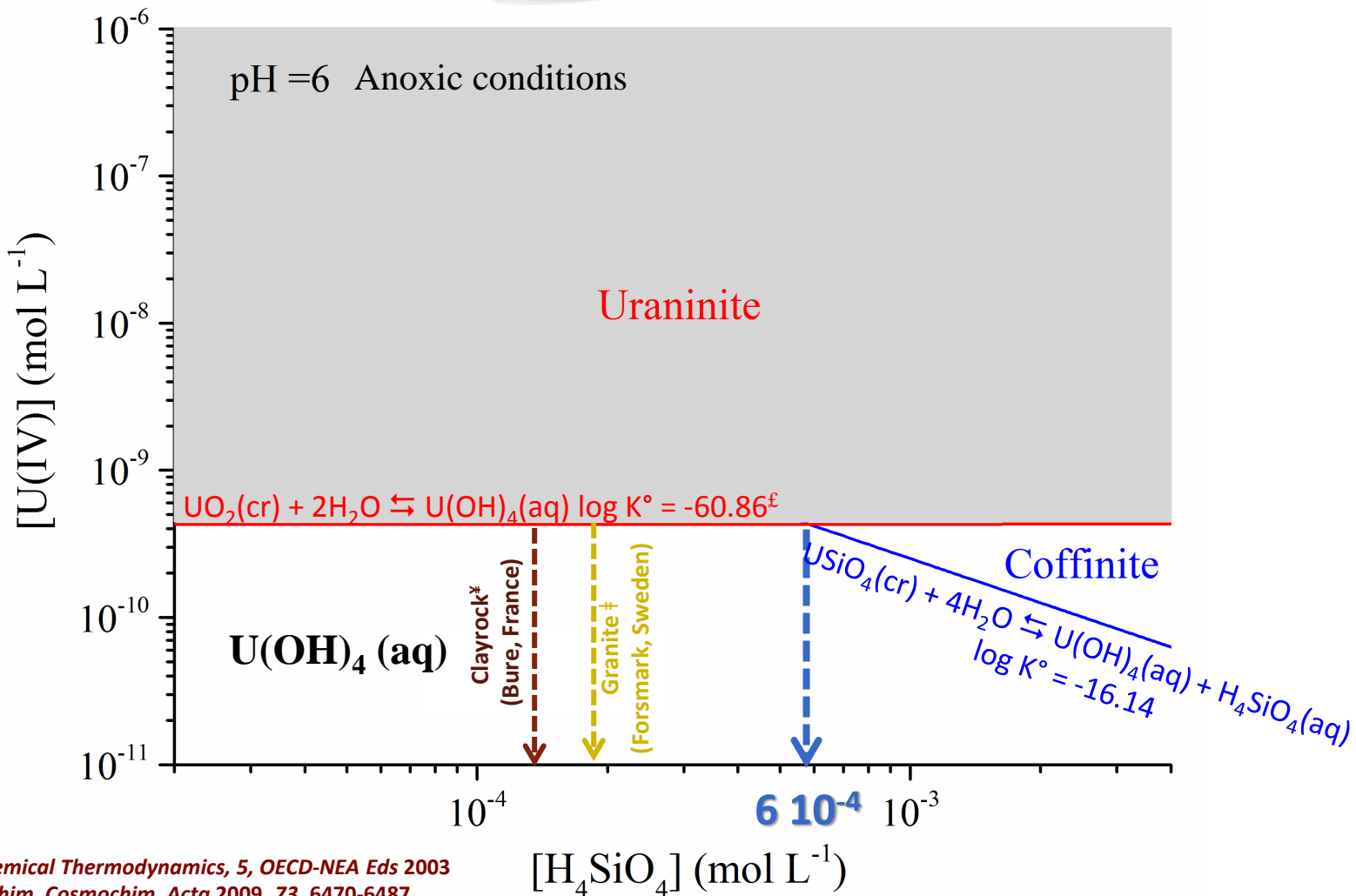
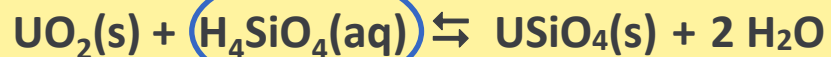
0.1M HCl, 298K, Ar atmosphere





Extrapolation aux conditions « environnementales »

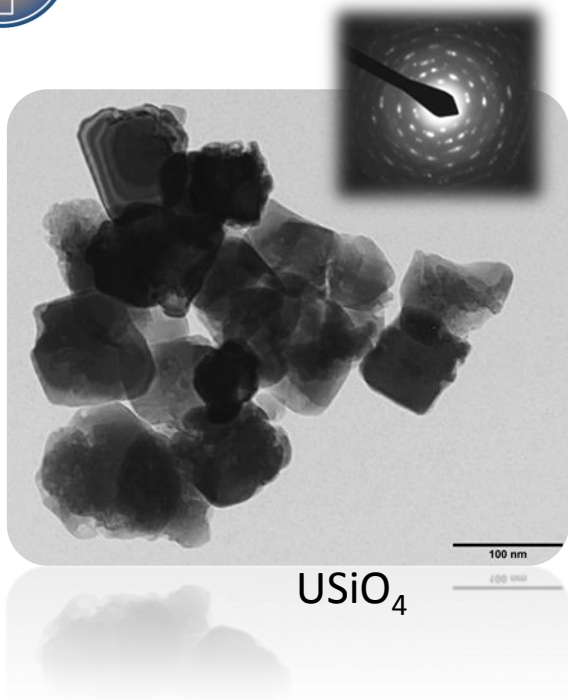
Coffinitisation du combustible utilisé en conditions de stockage en formation géologique profonde ?



‡ Guillaumont, R. et al., *Chemical Thermodynamics*, 5, OECD-NEA Eds 2003

‡ Gaucher, E. C. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 2009, 73, 6470-6487

‡ Carbol, P. et al., *Comprehensive Nuclear Materials*, Konings, R. J. M., Ed. Elsevier: Oxford, 2012; pp 389-420



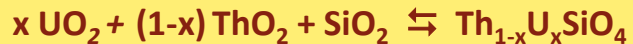
USiO₄

- ✓ Détermination des données thermodynamiques associées aux uranothorites Th_{1-x}U_xSiO₄
- ✓ Préparation et purification d'échantillons de coffinite
- ✓ Expériences de solubilité à température ambiante
- ✓ Evaluation des données thermodynamiques @ 298 K :

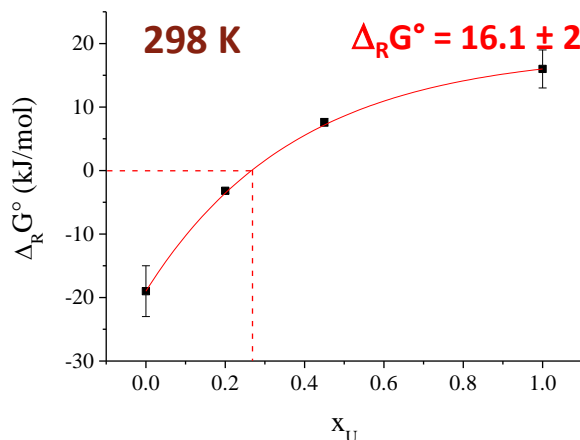
$$\text{Log } K_s^\circ = -6.14 \pm 0.08$$

$$\Delta_f G^\circ = -1872.0 \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

↪ Coffinitisation de UO₂ pour [H₄SiO₄] > 6 × 10⁻⁴ M



↪ Coffinite moins stable que le mélange d'oxydes silice-uraninite à 298 K (étude à différentes températures nécessaire)



Mesures thermochimiques à réaliser (calorimétrie à Univ. Notre Dame) !



✓ Contribution scientifique et support technique :

Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution



Dr. A. Mesbah
(synthèses, affinements)

Dr. C. Poinssot
(CEA – DRCP)



Pr. R.C. Ewing
(Stanford Univ.)



Laboratoire d'étude de la Matière en conditions Environnementales



H.P. Brau (MET)



J. Ravaux
(ESEM and X-EDS)



Dr. R. Podor
(ESEM and X-EDS)



B. Corso (PXRD)

✓ Financements :



Ressources

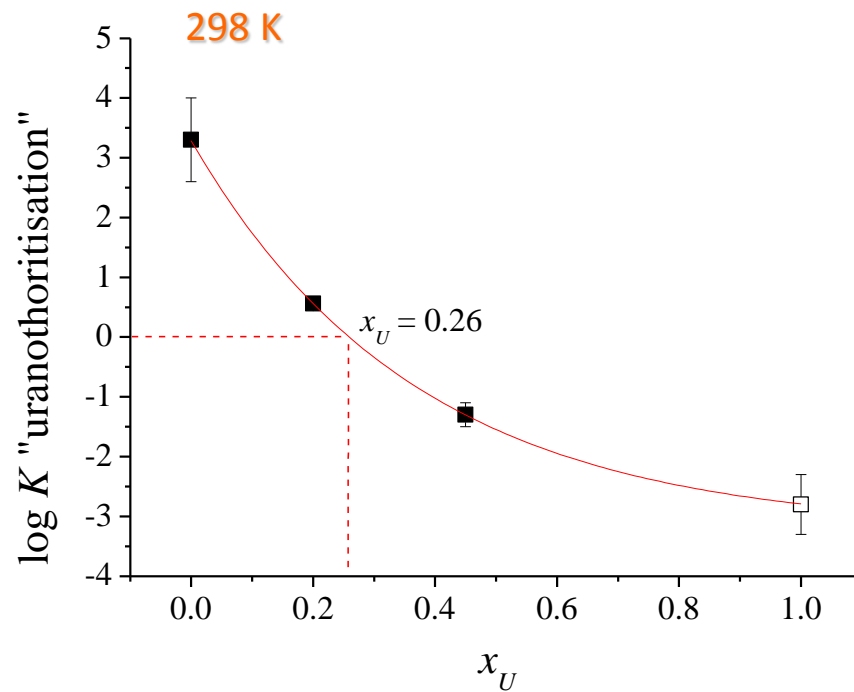
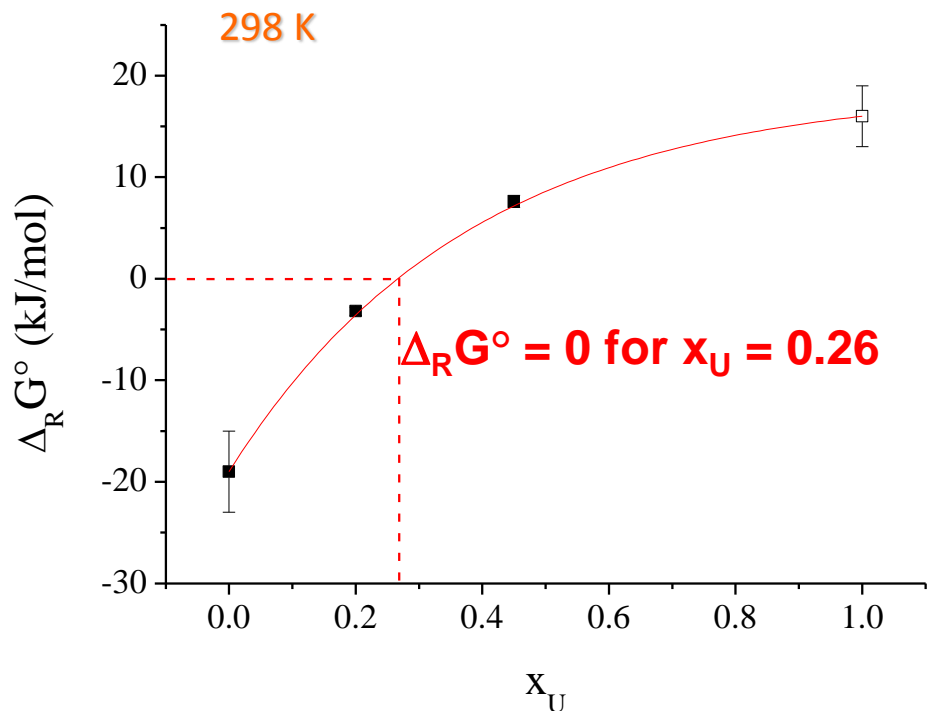
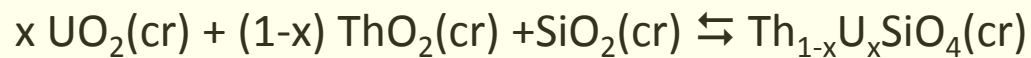


www.icsm.fr



Merci de votre attention !

« Uranothorization » :



Our approach: the solid-solution route ^{15,16}

😊 ZrSiO₄, HfSiO₄ and ThSiO₄ : numerous synthesis protocols described in literature

☹️ USiO₄ : unreproducible protocols

⇒ Incorporation of U⁴⁺ ⇒ Th_{1-x}U_xSiO₄ solid solutions

¹⁵ Costin, D. T.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Poinssot, C.; Szenknect, S.; Ravaux, J., *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, (21), 11117-11126.

¹⁶ Szenknect, S.; Costin, D. T.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Poinssot, C.; Vitorge, P.; Dacheux, N., *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, (12), 6957-6968.

Protocol of synthesis adapted from Fuchs and Hoekstra



Important clues for the synthesis of coffinite:

- ✓ impact of pH of the starting mixture
- ✓ impact of the heating time
- ✓ impact of the initial U:Si molar ratio

Preparation of single-phase coffinite requires purification

