

# Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule  
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

ALISON ROCHE

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

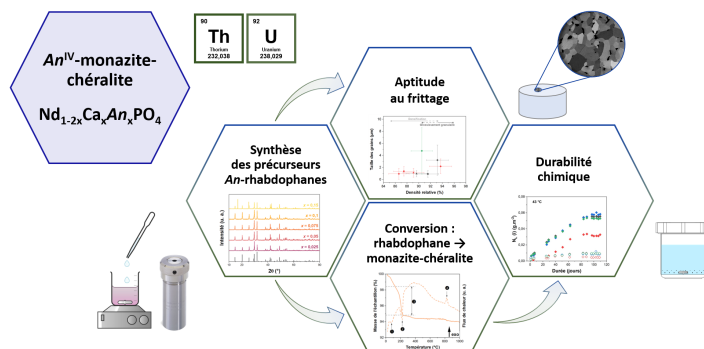
## Incorporation d'actinides tétravalents au sein de céramiques de structure monazitique : synthèse, frittage et comportement à long terme

Soutenance prévue le **mercredi 17 juillet 2024 à 14h**

dans l'Auditorium de l'ICSM

En raison de leurs propriétés intéressantes, plusieurs céramiques à base de phosphate ont été envisagées comme matrices potentielles pour le conditionnement à long terme des radionucléides, y compris les actinides, dans un stockage géologique profonds. Parmi ces céramiques, les phases dérivées de la monazite ( $\text{Ln,An}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ) ont été largement étudiées en raison de leur grande flexibilité structurelle et de leur durabilité chimique remarquable. Cependant, bien que l'incorporation directe d' $\text{An}^{\text{III}}$  ait déjà été rapportée à travers des méthodes de synthèse humide et sèche, l'incorporation d' $\text{An}^{\text{IV}}$  dans les céramiques a été principalement réalisée via des méthodes de synthèse sèche, en raison de problèmes liés à la précipitation des précurseurs initiaux via des méthodes humides. Néanmoins, les méthodes humides peuvent offrir des améliorations significatives en termes d'homogénéité chimique et de capacité de frittage, ce qui peut améliorer la durabilité chimique des matériaux lors des tests de lixiviation.

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration de monazites synthétiques dopées avec des actinides tétravalents ( $\text{An} = \text{U}, \text{Th}$ ) par substitution couplée afin de prévenir la formation de lacunes cationiques. Ce mécanisme implique la substitution de deux cations  $\text{Ln}^{\text{III}}$  par un cation  $\text{An}^{\text{IV}}$  et un cation  $\text{M}^{\text{II}}$ . L'incorporation d' $\text{An}^{\text{IV}}$  dans la structure de la monazite a d'abord été effectuée en utilisant le rhabdophane comme précurseur initial de  $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$  ( $x \leq 0,1$ ). Les conditions hydrothermales ont été optimisées afin de préparer des échantillons monophasés. La conversion thermique du rhabdophane en monazite-chéralite a été étudiée sous atmosphères inerte (argon) et oxydante (air), suivie d'un frittage direct sous air à différentes températures et durées de palier isotherme. Cette approche en une étape a permis la préparation de pastilles denses de monazite-chéralite. Des cartes de frittage ont été élaborées afin de maîtriser la microstructure finale des céramiques. Enfin, une étude multiparamétrique de la dissolution a été menée dans différents milieux afin de déterminer des vitesses de dissolution et des paramètres cinétiques. Les différentes expériences ont révélé une durabilité chimique équivalente à celle des monazites non dopées. Enfin, étant donné que les phases contenant du thorium sont réputées pour être réfractaires à la dissolution, des solutions solides de monazite-chéralite contenant à la fois de l'uranium et du thorium ont été élaborées. De la même manière que pour les composés ne comportant que de l'uranium, la synthèse, le frittage et le comportement à long terme de ces composés ont été examinés. Ces travaux ont permis d'optimiser le processus de synthèse des monazites-chéralites incorporant des actinides tétravalents par voie humide et d'approfondir les connaissances sur leur comportement à long terme.



*Mots-clés : Matrice de conditionnement ; phosphates ; uranium ; thorium ; dissolution ; frittage ; comportement à long terme*

