

FR 8902774

CEA-R-5473

CEA-R-5473

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

---

B31

**CONTRIBUTION A LA PREVISION DU  
COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM,  
DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM  
DANS LA GEOSPHERE ;  
DONNEES CHIMIQUES**

*par*

*Piotr ROBOUCH*

INSTITUT DE RECHERCHE TECHNOLOGIQUE  
ET DE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL

DIVISION D'ETUDES DE RETRAITEMENT ET  
DES DECHETS ET DE CHIMIE APPLIQUEE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

**Rapport CEA-R-5473**

## CLASSIFICATION DES RAPPORTS, NOTES ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire INIS  
de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique)

A 11	Physique théorique générale et physique mathématique	C 50	Santé, radioprotection et environnement
A 12	Physique atomique et physique moléculaire	C 60	Radiologie et médecine nucléaire
A 13	Physique de l'état solide et physique des fluides		
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrophysique et cosmologie, rayonnement cosmique	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie		
A 17	Physique des basses températures et cryogénie	E 11	Thermodynamique et écoulement des fluides
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Structures mécaniques et équipements
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
		E 15	Manutention des matériaux radioactifs
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 16	Accélérateurs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et chimie-physique	E 17	Essais des matériaux
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 20	Réacteurs à fission (généralisés)
B 14	Chimie des rayonnements	E 30	Types spécifiques de réacteurs à fission et centrales associées
B 16	Combustibles nucléaires	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages	E 50	Gestion des déchets
B 23	Céramiques et cermets		
B 24	Autres matériaux	F 10	Sociologie et sciences économiques
B 30	Sciences de la terre	F 20	Droit
		F 30	Documentation nucléaire
C 10	Tous les effets et aspects variés de l'irradiation externe en biologie	F 40	Garanties nucléaires et contrôle de vérification
C 20	Effets et cinétique des radioisotopes	F 50	Méthodes mathématiques et codes pour ordinateur
C 40	Sciences de la vie appliquées	F 60	Divers

Rapport CEA-R-5473

*Cote-matière de ce rapport : B31*

### MOTS CLEFS (extraits du thesaurus INIS)

*en français*

COMPOSES D'AMERICIUM  
COMPOSES DE PLUTONIUM  
COMPOSES DE NEPTUNIUM  
MIGRATION DES RADIONUCLEIDES  
HYDROLYSE  
CARBONATES  
COMPLEXES  
ACTIVITE THERMODYNAMIQUE  
ACIDES HUMIQUES  
ACIDES FULVIQUES  
SOLUBILITE  
POTENTIEL REDOX  
SOLUTIONS AQUEUSES

*en anglais*

AMERICIUM COMPOUNDS  
PLUTONIUM COMPOUNDS  
NEPTUNIUM COMPOUNDS  
RADIONUCLIDE MIGRATION  
HYDROLYSIS  
CARBONATES  
COMPLEXES  
THERMODYNAMIC ACTIVITY  
HUMIC ACIDS  
FULVIC ACIDS  
SOLUBILITY  
REDOX POTENTIAL  
AQUEOUS SOLUTIONS

**RAPPORT CEA-R-5473 - Piotr ROBOUCH**

**CONTRIBUTION A LA PREVISION DU COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM, DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM DANS LA GEOSPHERE : DONNEES CHIMIQUES.**

**Sommaire :**

Une revue bibliographique exhaustive de l'hydrolyse de l'américium fournit les constantes de stabilité suivantes, à force ionique nulle :  $\lg *K_s = 15,0 \pm 0,5$  ;  $\lg * \beta_1 = -6,6 \pm 0,8$  ;  $\lg * \beta_2 = -14,6 \pm 0,6$  ;  $\lg * \beta_3 = -24,6 \pm 0,6$ . La formation de  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$  n'a pas été mise en évidence par les études de solubilité jusqu'à  $\text{pH} < 13$ . La solubilité du solide  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_{3(s)}$ , caractérisé par son spectre de diffraction de rayons X, est mesurée à force ionique élevée ( $I = 3M$ ,  $\text{NaClO}_4$ ). Les constantes de stabilité à  $I = 3M$  sont :  $\lg K_s = 15,08 \pm 0,15$  ;  $\lg \beta_1 = 5,45 \pm 0,12$  ;  $\lg \beta_2 = 8,92 \pm 0,15$  ;  $\lg \beta_3 = 11,44 \pm 0,12$ . Ces constantes sont suffisantes pour rendre compte des résultats publiés sur l'Am en milieu carbonate (donc sans faire appel à des complexes mixtes  $\text{Am-OH-CO}_3$ ). La formation de  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  n'a pas été mise en évidence par spectrophotométrie jusqu'à  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3M$ . Des résultats de Bourges sont

./...

**RAPPORT CEA-R-5473 - Piotr ROBOUCH**

**CONTRIBUTION TO THE PREDICTION OF AMERICIUM, PLUTONIUM AND NEPTUNIUM BEHAVIOUR IN THE GEOSPHERE : CHEMICAL DATA.**

**Summary :**

An exhaustive bibliographic review on hydrolysis of americium gives the following stability constants, at zero ionic strength:  $\lg *K_s = 15.0 \pm 0.5$ ;  $\lg * \beta_1 = -6.6 \pm 0.8$  ;  $\lg * \beta_2 = -14.6 \pm 0.6$  ;  $\lg * \beta_3 = -24.6 \pm 0.6$ . No evidence of  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$  formation was found by solubility studies up to  $\text{pH} < 13$ . The solubility of solid  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_{3(s)}$ , characterised by its X-ray diffraction pattern is studied at a high ionic strength ( $I = 3M$ ,  $\text{NaClO}_4$ ). The equilibrium constants at  $I = 3M$  are:  $\lg K_s = 15.08 \pm 0.15$  ;  $\lg \beta_1 = 5.45 \pm 0.12$  ;  $\lg \beta_2 = 8.92 \pm 0.15$  ;  $\lg \beta_3 = 11.44 \pm 0.12$ . All the published results on Am in carbonate media are reinterpreted using these stability constants ( $\text{Am-OH-CO}_3$  complexes are not needed). No evidence of  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  formation was found by spectrophotometry up to  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3M$ . Literature results are used to determine the formal redox potentials at  $\text{pH} = 9.4$  ( $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 2M$ ) and to

./...

utilisés pour déterminer les potentiels redox normaux apparents à pH = 9,4 ( $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 2\text{M}$ ) et pour calculer les constantes de formation suivantes, à force ionique nulle :  $\lg (\beta_3(\text{V})/\beta_3(\text{VI})) = 14 \pm 2$  ;  $\lg (\beta_3(\text{III})/\beta_3(\text{IV})) = -24 \pm 2$  La formation de complexes entre l'américium et les matières humiques (acides humique et fulvique purifiés) a été étudiée par spectrophotométrie. Les résultats sont interprétés par la formation d'un complexe 1:1 (à I = 0,1M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pH = 4,65). La solubilité du solide  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_{1,1}$  est mesurée en milieu bicarbonate à force ionique élevée (I = 3M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) on en déduit le produit de solubilité et les constantes de formation des complexes  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_1^{2-21}$  :  $\lg K_s = -13,5 \pm 0,3$  ;  $\lg \beta_1 = 8,6 \pm 0,3$  ;  $\lg \beta_2 = 13,6 \pm 0,7$  ;  $\lg \beta_3 = 18,2 \pm 0,4$   $E^\circ(\text{MO}_2^+/\text{MO}_2^0) = 1,162$  et  $0,954$  V/ENH et  $E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}) = 0,210$  et  $1,015$  V/ENH pour Np et Pu respectivement.

1989

216 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

calculate the following formation constants, at zero ionic strength:  $\lg (\beta_3(\text{V})/\beta_3(\text{VI})) = 14 \pm 2$  ;  $\lg (\beta_3(\text{III})/\beta_3(\text{IV})) = -24 \pm 2$  The formation of complexes between americium and humic materials (purified fulvic and humic acids) has been studied by a spectrophotometric technique. The results are interpreted by the formation of a 1:1 complex (at I = 0.1M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pH = 4.65). Solubility of the solid  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_{1,1}$  is measured in bicarbonate media at high ionic strength (I = 3M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), to obtain the solubility product and formation constants of the  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_1^{2-21}$  complexes:  $\lg K_s = -13.5 \pm 0.3$  ;  $\lg \beta_1 = 8.6 \pm 0.3$  ;  $\lg \beta_2 = 13.6 \pm 0.7$  ;  $\lg \beta_3 = 18.2 \pm 0.4$   $\lg \beta_3 = 18.2 \pm 0.4$  ;  $E^\circ(\text{MO}_2^+/\text{MO}_2^0) = 1.162$  and  $0.954$  V/ENH and  $E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}) = 0.210$  and  $1.015$  V/ENH for Np and Pu respectively.

1989

216 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

**U L P**  
**ECOLE EUROPEENNE DES HAUTES ETUDES**  
**DES INDUSTRIES CHIMIQUES DE STRASBOURG**

**T H E S E**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

**POUR OBTENIR**

**LE TITRE DE DOCTEUR**  
**DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR**

par

**PIOTR ROBOUCH**  
Ingénieur ENSCS

**CONTRIBUTION A LA PREVISION DU COMPORTEMENT**  
**DE L'AMERICIUM, DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM**  
**DANS LA GEOSPHERE . DONNEES CHIMIQUES**

Soutenue le 13 novembre 1987, devant la Commission d'examen :

<b>MM.</b>	<b>J.F. LEROY</b>	<b>Président</b>
	<b>I. GRENTHE</b>	
	<b>P. GUILLAUMONT</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>J.M. PAULUS</b>	
	<b>P. VITORGE</b>	

- Rapport CEA-R-5473 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses  
Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel  
Division d'Etudes de Retraitement et des Déchets et de Chimie Appliquée  
Département de Recherche et Développement Déchets  
Service d'Etudes des Stockages de Déchets

CONTRIBUTION A LA PREVISION DU COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM,  
DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM DANS LA GEOSPHERE ;  
DONNEES CHIMIQUES

par

Piotr ROBOUCH

- Avril 1989 -

**Моему Любимому Дедушке**

**и**

**Вечной и Светлой Памяти**

**Моей Любимой Бабушке**

## REMERCIEMENTS

*Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur LEROY, ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée lors de ce travail. Il me fait l'honneur de présider la Commission d'Examen, je le prie d'accepter tous mes remerciements.*

*Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Service d'Etude de Stockages des Déchets (SESD) que dirige Monsieur JORDA, dans le laboratoire de Monsieur BILLON. Je les remercie tous deux.*

*Monsieur VITORGE m'a guidé régulièrement dans la réalisation de ce travail et a contribué à la progression de cette étude par les connaissances qu'il m'a apportées. Je tiens à l'assurer de ma sincère gratitude.*

*J'exprime également ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs GULLAUMONT et PAULUS qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail, en acceptant de participer au Jury.*

*Que Monsieur le Professeur GRENTHE trouve ici le témoignage de ma gratitude pour sa présence dans le Jury et surtout pour l'intérêt qu'il a montré envers ce travail et pour ses conseils inestimables.*

*Les travaux sur les substances humiques sont issus d'une collaboration efficace et riche en enseignement avec Madame MOULIN et Monsieur ALLARD ; ils trouveront ici l'expression de toute mon amitié.*

*J'exprime aussi ma vive sympathie à tous les complices du "Labo 18" qui m'ont accompagné tout le long de mon travail, et à Jeanne qui en a assuré la frappe. L'ambiance chaleureuse et amicale que j'ai pu trouver en leur compagnie ne sera pas oubliée.*



PLAN

**INTRODUCTION GENERALE**

**I. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR LES EQUILIBRES CHIMIQUES**

- I.1. Coefficient d'activité
- I.2. Théorie d'interaction spécifique
  - I.2.1. Expression de DEBYE-HUCKEL
  - I.2.2. Expression de BRONSTED-GUGGENHEIM-SCATCHARD
  - I.2.3. Coefficient d'interaction spécifique
- I.3. Théorie de PITZER
- I.4. Théorie de BAES-MESMER
- I.5. Discussion
  - I.5.1. Activité de l'eau
  - I.5.2. Simplification du modèle de PITZER
  - I.5.3. Calcul du coefficient d'interaction spécifique à partir du modèle de PITZER
  - I.5.4. Comparaison des théories présentées
- I.6. Application : Influence de la force ionique sur les constantes de formation

Conclusion

**II. HYDROLYSE DE L'Am(III)**

Introduction

- II.1. Résultats de la littérature
- II.2. Remarques générales
  - II.2.1. Mesure de pH
  - II.2.2. Précision des résultats de solubilité
  - II.2.3. Y a-t-il des polymères ?

II.3. Discussion

Conclusion

**III. COMPLEXATION DE L'Am(III) EN MILIEU CARBONATE**

Introduction

- III.1. Americium chemistry in carbonate media :
  - $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s) solubility
  - Am(III) oxydation

Abstract

Introduction

Methodology

Experimental section : - Reagents and analysis

- Measurements

Treatment of data : - Free carbonate concentration

- Solubility and stability constant determination

- Ionic strength influence

Results : - Determination of the solid in equilibrium with the solution

- Solubility results

- Discussion
- Hydrolysis
  - Carbonate complexation
  - Bicarbonate and mixed complexes
  - Am(III) in underground water conditions
- Am(III) oxydation (Pourbaix diagram in carbonate media)  
References

### III.2. L'américium et les lanthanides trivalents en milieu carbonate

- III.2.1. Lanthanides-carbonates : chimie en solution  
III.2.2. Lanthanides-carbonates : chimie du solide

## IV. INTERACTION Am(III) - SUBSTANCES HUMIQUES

- IV.1. Définition et caractéristiques des substances humiques  
IV.2. Spectrophotometric study of the interaction between americium(III) and humic materials
- Introduction  
Experimental  
Results and discussion  
References

## V. LE COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM EN MILIEU NATUREL

- V.1. Préliminaire  
V.2. Environmental behavior of americium in natural waters
- Abstract  
Introduction  
Procedure - Treatment of data : - Am-H<sub>2</sub>O system  
- Am-Carbonate system  
- Am-Humic/Pulvic system  
Results and discussion : - Inorganic system  
- Ternary system  
References

## VI. COMPLEXATION DU Pu(VI) EN MILIEU CARBONATE

- VI.1. Introduction : Les actinides hexavalents  
VI.2. PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) solubility
- Introduction  
Methodology  
Experimental  
Results  
Discussion  
Bibliography
- VI.3. Les actinides hexavalents en milieu carbonate

## VII. ELECTROCHIMIE DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM EN MILIEU ACIDE

- VII.1. Introduction : Oxydo-réduction des actinides  
VII.2. Standard Potentials of the (NO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) and (M<sup>4+</sup>/M<sup>3+</sup>) redox system for Neptunium and Plutonium
- Summary  
Introduction  
Notation  
Method  
Experimental section  
Measurements  
Experimental results

Treatment of data : (Np(VI)/Np(V)) redox system  
 (Pu(VI)/Pu(V)) redox system  
 ( $\text{MO}_2^+/\text{H}_2\text{O}_2^+$ ) redox system  
 (Pu(V)/Pu(IV)) redox system  
 (Pu(IV)/Pu(III)) redox system  
 (Np(IV)/Np(III)) redox system  
 ( $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ ) redox system

Potential diagrams of neptunium and plutonium  
 Bibliography

#### VIII. DIAGRAMME DE POURBAIX DE L'AMERICIUM, DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM EN MILIEU CARBONATE

- VIII.1. Introduction
- VIII.2. Constantes d'équilibres des actinides aux différents degrés d'oxydation
- VIII.3. Caractéristiques oxydo-réductrices des eaux naturelles
- VIII.4. Prédiction du comportement de l'américium, du plutonium et du neptunium dans les eaux de stockage

#### CONCLUSION

#### BIBLIOGRAPHIE

**MOTS CLEFS :** Américium (III, IV, V, VI)  
 Plutonium (III, IV, V, VI)  
 Neptunium (III, IV, V, VI)  
 Coefficients d'activité  
 Carbonate  
 Hydrolyse  
 Acides humiques et fulviques  
 Déchets nucléaires.

AVANT-PROPOS

Dans son effort pour devenir auto-suffisante, la France a produit, en 1985, 45 % de l'énergie qu'elle a consommée, contre 27 % en 1980. Ce résultat a été acquis par la poursuite d'une politique de maîtrise de l'énergie (qui a permis d'économiser en 1984 plus de 30 millions de tonnes-équivalent-pétrole) et par la progression de la production d'énergie nationale.

La France a focalisé cet effort en misant sur l'énergie nucléaire. Le parc électro nucléaire français, qui produit environ 60 % de l'énergie électrique nationale, est désormais le deuxième au monde. Mais, comme toute activité industrielle, le nucléaire produit des résidus qui posent problème. Dans ce domaine "est un déchet radioactif, toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèreraient comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ou rejet".

On peut classer les déchets nucléaires en trois catégories :

- o les déchets de Très Haute Activité (THA), qui contiennent l'essentiel de la radioactivité artificielle, appelés déchets de catégorie C
- o les déchets de Moyenne Activité (MA)
- o les déchets de Faible Activité (FA).

Ces deux dernières peuvent se répartir, selon les cas, soit en catégorie B (ou déchets alpha) de longue durée de vie, soit en catégorie A (ou déchets bêta-gamma), ne contenant que peu d'émetteurs alpha. Les THA cumulent une activité spécifique très élevée due aux émetteurs bêta et gamma de courte durée de vie et à la présence d'émetteurs alpha de très longue durée de vie.

Certaines caractéristiques des résidus nucléaires sont indépendantes de leur radioactivité. Ce sont, par exemple, leur état physique (gazeux, liquide ou solide), l'état apparent du conditionnement et leur composition chimique. Mais les paramètres les plus significatifs concernant la radioactivité sont :

- o la nature des produits radioactifs contenus, qui peuvent se désintégrer de plusieurs façons, donnant lieu à l'émission de particules ou rayonnements variés (alpha, bêta, gamma, n) ;
- o la période (ou durée de vie) des radionucléides, d'une importance primordiale, qui détermine la durée de nuisance potentielle.

Après l'arrêt d'un réacteur, le combustible irradié continue à dégager de la chaleur, du fait de la désintégration des radionucléides formés principalement des émetteurs bêta, gamma à vie courte. La chaleur décroît avec le temps ; et au bout de deux cents ans, la puissance thermique résiduelle n'est pratiquement due qu'à la présence des déchets alpha, tels que les transuraniens  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ .

Ce sont donc ces éléments qui produisent la nuisance prédominante à long terme. Le problème se pose alors : que faire de ces déchets ?

Il s'agirait de transformer des produits hétérogènes, multiformes et divers, en un nombre restreint de colis homogènes, chimiquement stables qu'on prévoit de stocker dans ces conditions de sûreté, adaptées au type de problèmes posés par chaque catégorie de déchets.

## INTRODUCTION GENERALE

L'application des principes de radioprotection à la gestion des déchets radioactifs se traduit concrètement par deux objectifs techniques successifs :

- . l'isolement des déchets,
- et . la maîtrise du risque de transfert vers la géosphère.

On ne peut, en effet, assurer que les sites de stockage, naturels ou artificiels, resteront inaltérés dans les millénaires à venir. On ne peut donc garantir qu'une partie de la radioactivité ne s'échappera pas, à plus ou moins long terme. C'est pourquoi ce passage éventuel de radionucléides à travers les barrières ouvragées doit être contrôlé de manière à en limiter les conséquences sur l'Homme et l'environnement.

La solution technique choisie pour les déchets alpha (de longue durée de vie) est l'enfouissement à grande profondeur dans des formations géologiques stables à long terme (granite, mine de sel, argile, schiste) en interposant des barrières successives et complémentaires qui freineront ce transfert, telles que la matrice d'enrobage, le container d'acier, etc...

Ces précautions visent à limiter le transfert de la radioactivité dans les eaux souterraines, principaux agents de migration des radioéléments. En présence de ces eaux, les actinides présentent des propriétés chimiques diverses : formation de complexes solubles, de précipités, de polymères, de colloïdes ou pseudo-colloïdes. Ceci dépend de multiples paramètres dont la température, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la composition des eaux souterraines. Afin de prendre en compte tous ces phénomènes, des modèles ont été élaborés à partir des propriétés physiques des différentes espèces chimiques des radioéléments.

Il est donc indispensable d'étudier la spéciation des transuraniens dans les conditions naturelles. Parmi les différentes espèces présentes dans les eaux souterraines ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) les ions carbonate et hydroxyde sont les plus réactifs vis-à-vis des actinides. Ainsi, nous porterons notre attention sur les aspects thermodynamiques de la complexation de l'américium et du plutonium par les ions  $\text{OH}^-$ ,

$\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La force ionique des eaux souterraines est trop faible pour pouvoir étudier dans les conditions naturelles les différents équilibres chimiques. On opère en solution ionique plus concentrée ( $I = 3 \text{ M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , par exemple) où l'on maintient les coefficients d'activité constants ; on applique alors les lois de la thermodynamique pour déterminer les différentes constantes d'équilibre (constante de formation, produit de solubilité, potentiel redox).

Pour comparer les constantes d'équilibre obtenues à différentes forces ioniques et pour les extrapoler à dilution infinie, nous calculerons les coefficients d'activité des ions mis en jeu.

Nous effectuerons ensuite une étude bibliographique de l'hydrolyse de l'Am(III), dans le but de proposer des valeurs du produit de solubilité de  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) et des constantes de formation des complexes hydroxydes (à force ionique nulle), compatibles avec tous les résultats expérimentaux publiés.

Les résultats de la littérature pour le système  $\text{Am}(\text{III})\text{-CO}_3^{2-}$  sont assez contradictoires. Pour lever ces ambiguïtés nous entreprendrons des mesures de solubilité en milieu carbonate, à force ionique élevée ( $I = 3 \text{ M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) en faisant varier, de façon indépendante les concentrations de tous les anions du milieu ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) susceptibles de complexer l'américium.

Connaissant le comportement de l'Am(III) vis-à-vis des ligands  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , nous aborderons la complexation par les ligands humiques et fulviques de différentes provenances (eaux de surface, eaux profondes, produits commerciaux). On pourra alors tenir compte, dans les calculs, de la coexistence de tous ces ligands, afin de simuler le cas réel des eaux souterraines.

On admet généralement que seul l'Am(III) est stable dans les stockages de déchets nucléaires ; comme les autres valences (IV, V, VI) sont très instables en solution aqueuse, nous contournerons la difficulté expérimentale en procédant par analogie avec les éléments de la même série de transition (U, Np, Pu). Nous mesurerons ainsi la solubilité du Pu(VI) en milieu  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  à force ionique  $I = 3 \text{ M NaClO}_4$ .

Afin de pouvoir prédire l'influence de la nature généralement réductrice des eaux souterraines, nous mesurerons électrochimiquement les potentiels d'oxydo-réduction du plutonium et du neptunium en milieu acide. Nous pourrions alors conclure sur la spéciation des transuraniens (Np, Pu, Am) en milieu carbonate, dans tout le domaine d'électro-activité de l'eau.

Les différentes expériences mentionnées ci-dessus ont donné lieu à cinq publications scientifiques en langue anglaise, dont le texte intégral est incorporé à ce rapport.



I - INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE  
SUR LES EQUILIBRES CHIMIQUES

## INTRODUCTION

Les données thermodynamiques se réfèrent toujours à un état standard : on utilise comme tel, des solutions aqueuses à dilution infinie. Mais, en général, il est impossible d'effectuer des mesures précises dans les solutions très diluées. Pour contourner cette difficulté expérimentale on opère en solution ionique concentrée : on rajoute à la solution une quantité connue, relativement importante, d'un sel - sel de fond - qui n'interfère pas avec les équilibres chimiques étudiés (par exemple, une solution molaire de  $\text{NaClO}_4$ ) ; un faible ajout de réactif (acide ou base) ne modifie pas alors le milieu de façon significative.

Les résultats présentés dans la littérature sont généralement donnés à différentes forces ioniques. Afin de pouvoir comparer des données bibliographiques, il est donc nécessaire de disposer de modèles de calculs permettant d'extrapoler les valeurs des constantes à d'autres valeurs de  $I$ , et, en particulier à  $I = 0$  M. Nous présentons, à cet effet, trois modèles de calculs :

- i) théorie de BRONSTED-GUGGENHEIM-SCATCHARD ;
- ii) théorie de PITZER ;
- iii) théorie de BAES-MESMER

qui tiennent compte de l'influence de la force ionique. Pour extrapoler les valeurs de constantes de formation à force ionique nulle, nous choisirons la théorie la plus pratique à utiliser, tout en donnant des résultats corrects.

### I.1 - Coefficient d'activité : définition

Soit  $z_i$  la charge d'un ion  $i$ , de concentration  $c_i$ , on définit :

$$- \text{ la force ionique du milieu : } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{I.1}),$$

somme qui s'effectue sur toutes les espèces ioniques en solution;

$$- \text{ et l'activité de l'ion } i : a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (\text{I.2});$$

Le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , dépend de la force ionique et de la nature de l'ion. Ce coefficient est compris entre 0 et 1 ; à force ionique nulle, activité et concentration sont confondues ( $\gamma_i = 1$  à  $I = 0$ ).

Soit un électrolyte  $M_pX_q$  (=A) dont les charges respectives de M et X sont  $z_m$  et  $z_x$ , nous notons  $\gamma_m$  et  $\gamma_x$  les coefficients d'activité respectifs. On définit alors le coefficient d'activité moyen :

$$\gamma_A = (\gamma_m^p \cdot \gamma_x^q)^{1/(p+q)} \quad (I.3)$$

Cette valeur est celle qu'on trouve généralement tabulée dans la littérature, parce que directement obtenue par des mesures expérimentales. Par la suite, les coefficients d'activité spécifiques seront notés  $\gamma_i$  ; les coefficients d'activité oyens  $\gamma_A$ .

## I.2 - Coefficient d'interaction spécifique

A partir des résultats expérimentaux permettant la détermination des coefficients d'activité, plusieurs auteurs se sont intéressés à la mise en équation de la relation : coefficient d'activité - force ionique. Nous nous proposons de présenter trois de ces modèles (plus ou moins complexes), permettant le calcul de  $\gamma$ , que nous allons comparer par la suite.

### I.2.1 - Expression de DEBYE-HUCKEL

DEBYE et HUCKEL ont proposé une expression des coefficients d'activité en solution diluée, qui tient compte des interactions électrostatiques à distance entre espèces de charges opposées :

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 \cdot B \cdot \sqrt{I} / (1 + C \cdot \sqrt{I}) \quad (I.4)$$

où B est une constante liée à la température ; C une fonction dépendant des rayons ioniques des espèces considérées, fonction souvent prise constante. Cette relation n'est valable qu'en milieu dilué ( $I < 0,01$  M).

### I.2.2 - Expression de BRONSTED-GUGGENHEIM-SCATCHARD

BRONSTED (1922) et GUGGENHEIM et SCATCHARD (1936) ont proposé de tenir compte de l'interaction non électrostatique à courte distance. Le domaine de validité de l'expression de DEBYE-HUCKEL (équa. I.4) est alors étendu [1]. Dans une solution de force ionique I, le coefficient d'activité  $\gamma_i$ , d'un ion de charge  $z_i$ , est décrit par l'expression suivante :

**Tableau I-1**

Coefficients d'interaction spécifique ( $\epsilon$ )  
 Comparaisons des valeurs obtenues à partir du modèle de Pitzer  
 avec celles de la littérature [3]

Electrolyte	$\epsilon$ calculé	$\epsilon$ selon [3]	$m_{\max}(M)$ [4]
NaClO <sub>4</sub>	0,008	0	6
NaOH	0,044	0,04	6
KOH	0,088	0,08	5,5
KCl	- 0,008	0	4,8
NaCl	0,030	0,03	6
KHCO <sub>3</sub>	- 0,095	0	?
LiCl	0,103	0,10	6
LiOH	- 0,049	- 0,04	4
HCl	0,121	0,12	6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 0,105	- 0,08	1,5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 0,019	- 0,02	?
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,118	- 0,13	4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,253	- 0,20	0,7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	- 0,191	- 0,19	1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	- 0,160	- 0,15	1
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,030	- 0,06	3
CaCl <sub>2</sub>	0,150	0,14	2,5
MgCl <sub>2</sub>	0,216	0,19	4,5
AlCl <sub>3</sub>	0,427	0,33	1,5
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- 0,098	- 0,06	0,7
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- 0,267	- 0,29	0,7
NdCl <sub>3</sub>	0,285	?	1,8

- o Pour le calcul de  $\epsilon$ , on effectue la régression linéaire dans l'intervalle  $0,1 < m < m_{\max}$  avec une incrémentation de  $\Delta m = 0,2$ .
- o Un bon accord existe entre les valeurs de la littérature et celles calculées, sauf pour les électrolytes 1-3 et 3-1.

$$\lg \gamma_1 = - z_1^2 \cdot B \cdot \sqrt{I} / (1 + C \cdot \sqrt{I}) + \sum_k \epsilon(1,k) \cdot m_k \quad (I.5)$$

la somme s'effectue sur tous les ions de molalité  $m_k$  (mole/kg), présents en solution.

### 1.2.3 - Théorie d'Interaction Spécifique

La Théorie d'Interaction Spécifique (T.I.S.) [2] est un cas particulier de la théorie de BRONSTED-GUGGENHEIM-SCATCHARD. Ses hypothèses principales sont les suivantes :

- le coefficient C au dénominateur du terme "Debye-Hückel" (équa. I.4) est constant ; SCATCHARD suggère la valeur  $C = 1.5$ , qui correspond en fait à une optimisation statistique,
  
- le coefficient d'interaction  $\epsilon$  est nul pour des ions de même charge ; pour des ions de charge opposée,  $\epsilon$  n'est pas rigoureusement constant, mais sa variation en fonction de la concentration, pour des ions de charge inférieure à 3, est négligeable. C'est pourquoi  $\epsilon$  peut être considéré constant, en fonction de la concentration, et indépendant du mélange d'électrolyte.

L'expression du coefficient d'activité proposée par la T.I.S. est :

$$\lg \gamma_1 = - z_1^2 \cdot D + \sum_k \epsilon(1,k) \cdot m_k \quad (I.6)$$

$$\text{avec : } D = 0,5107 \sqrt{I} / (1 + 1,5 \sqrt{I}) \quad (I.7)$$

Si l'on connaît les coefficients d'interaction spécifiques  $\epsilon(1,k)$ , l'équation (I.6) donne une bonne estimation du coefficient d'activité. Les coefficients d'interaction spécifiques d'ions simples sont donnés dans la littérature [3] (tableaux I.1 et I.2) ; ceux des ions complexes peuvent être estimés en fonction de la charge et de la taille de l'ion considéré. On peut alors calculer le coefficient d'activité moyen ; en effet, en reportant (I.6) dans (I.3), on obtient l'expression suivante :

$$\lg \gamma_A = z_m \cdot z_x \cdot D + \epsilon_A \cdot n \quad (I.8)$$

Tableau 1-2

## COEFFICIENTS D'INTERACTION SPECIFIQUES [2], [3]

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
OH <sup>-</sup>	- 0,04 (0,07)	0,04	0,08
BOH <sub>4</sub> <sup>-</sup>		-0,09 (0,06)	-0,12 (0,10)
SCN <sup>-</sup>		0,05	-0,01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0,00	-0,01
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,02 (0,11)	0,00	0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,08	-0,05 (0,04)	-0,13 (0,09)
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		-0,11 (0,09)	-0,15 (0,12)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		-0,01	
F <sup>-</sup>		-0,04	0,02
Cl <sup>-</sup>	0,10	0,03	0,00
Cl O <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-0,01	
Cl O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,15	0,01	
Br <sup>-</sup>	0,13	0,05	0,01
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-0,06 (0,06)	
I <sup>-</sup>	0,16	0,08	0,02
For <sup>-</sup>		0,03	
AcO <sup>-</sup>	0,05	0,08	0,09
CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>		-0,09 (0,06)	-0,12 (0,10)
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>		-0,08 (0,05)	0,02
HPO <sub>4</sub> <sup>=</sup>		-0,19 (0,06)	-0,15 (0,09)
SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>		-0,12 (0,10)	
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>		-0,12 (0,10)	
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,06 (0,07)	-0,18 (0,13)	-0,20 (0,22)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		-0,29 (0,10)	-0,09
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>		-0,30	-0,15
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>			-0,20
W(CN) <sub>8</sub> <sup>4-</sup>			-0,10
AmO <sub>2</sub> (10 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>		-0,15	
AmO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>		-0,20	
NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0	
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>		-0,1	
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>		-0,2	

Tableau 1-2 (suite)

	$Cl^-$	$ClO_4^-$	$NO_3^-$
$H^+$	0,12	0,14	0,07
$NH_4^+$	-0,01	-0,10	-0,08 (0,06)
$Cu^+$		0,11	
$Ag^+$		0,00	-0,14 (0,10)
$Tl^+$		-0,18 (0,09)	-0,27 (0,18)
$Cd Cl^+$		0,25 (0,19)	
$Cd I^+$		0,27 (0,23)	
$Cd SCN^+$		0,31 (0,24)	
$Hg Cl^+, La CO_3^+$		0,20	
$YCO_3^+$		0,17	
$Hg Cl^+$		0,20	
$AmO_2^+ - NpO_2^+$		0,50	
$Mg^{2+}$	0,19	0,33	0,17
$Ca^{2+}$	0,14	0,27	0,02
$Ba^{2+}$	0,07	0,15	-0,28
$Mn^{2+}$	0,13		
$Co^{2+}$	0,16	0,34	0,14
$Ni^{2+}$	0,17		
$Cu^{2+}$	0,08	0,32	0,11
$Zn^{2+}$		0,33	0,16
$Cd^{2+}$		0,36	0,09
$Hg_2^{2+}$		0,09	-0,23 (0,20)
$Hg^{2+}$		0,34 (0,30)	-0,15 (0,20)
$Pb^{2+}$		0,15	-0,34 (0,32)
$UO_2^{2+}$	0,21	0,46	0,24
$YHCO_3^{2+}$		0,39	
$FeSCN^{2+}$		0,45	
$FeOH^{2+}$		0,38	

Tableau 1-2 (suite)

Al <sup>3+</sup>	0,33		
Cr <sup>3+</sup>	0,30		0,27
Fe <sup>3+</sup>		0,56	0,42
La <sup>3+</sup>	0,22	0,47	
Ho <sup>3+</sup>		0,49	
Lu <sup>3+</sup>		0,52	
Y <sup>3+</sup>	0,28	0,49	
Fe <sup>3+</sup>		0,56	
Th <sup>4+</sup>	0,25		0,11
Y <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>4+</sup>		0,80	
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>		0,75 (0,82)	
Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>		0,02	

de plus

$$\xi(\text{H}^+, \text{HCO}_3^-) = 0,10$$

$$\xi(\text{H}^+, \text{CO}_3^{2-}) = -0,05$$

Résultats d'une moyenne pondérée, les valeurs de  $\xi(1, j)$  sont données quand une variation ne dépassant pas 0,03 est observée dans l'intervalle de force ionique I de 0,5 à 3,5 molal. Sinon, les données ont été approximées par régression linéaire  $\xi(1, j) = \xi(1) + \epsilon \log I$ , où  $\xi$  est constant pour un électrolyte spécifique.  $\xi(1)$  et  $\epsilon$  sont données dans le tableau, avec  $\epsilon$  entre parenthèse.



### I.3 - Théorie de PITZER

Cette approche consiste en un développement polynômial d'une fonction explicite, reliant le coefficient d'activité à la force ionique. Pour affiner le calcul du coefficient d'activité (proposé par GUGGENHEIM et SCATCHARD), PITZER [4] ajoute à une expression analogue à (I.6), un terme du second degré en molalité totale. Pour les solutions d'un électrolyte simple  $M_pX_q (=A)$ , le coefficient d'activité moyen s'exprime par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_A = |z_m \cdot z_x| \cdot f\gamma + \frac{2pq}{p+q} B_{MX}^{\gamma} \cdot m + \frac{(pq)^{3/2}}{p+q} C_{MX}^{\gamma} m^2 \quad (I.9)$$

où  $p$  et  $q$  sont les coefficients stoechiométriques dans la formule de l'électrolyte et  $z_m$  et  $z_x$  les charges des ions respectifs.

$$B_{MX}^{\gamma} = 2B_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 (1 - (1 + 2\sqrt{I} - 2I) \exp(-2\sqrt{I})) / 2I \quad (I.10)$$

$$\text{et } C_{MX}^{\gamma} = 1,5 \cdot C_{MX}^0 \quad (I.11)$$

Le terme de DEBYE-HUCKEL généralisé est :

$$f\gamma = -0,392 \sqrt{I} / (1 + 1,2\sqrt{I}) + 1,667 \ln (1 + 1,2\sqrt{I}) \quad (I.12)$$

Les paramètres  $\beta_{MX}^0$ ,  $\beta_{MX}^1$  définissent le coefficient du second viriel ( $\epsilon$  dans (I.6)),  $C_{MX}^0$  définit celui du troisième viriel. Ces trois paramètres sont donnés dans l'article original de PITZER [4]. A priori, il n'y a pas de méthode pour estimer les valeurs numériques de ces coefficients, d'autant plus qu'ils ne sont pas indépendants ; l'unique approximation possible consiste à négliger  $C_{MX}^0$ , comme on le verra plus tard. Ces trois paramètres ne sont valables que dans un domaine de molalité limitée, c'est pourquoi il faut toujours tenir compte de la molalité maximale ( $m_{\max}$ ) (tableau I.3) au-dessus de laquelle le coefficient d'activité calculé n'est plus correct.

L'expression (I.9) permet le calcul du coefficient  $\gamma$  ; c'est un développement du viriel. L'étude de l'influence de chaque terme sur la valeur  $\ln \gamma$ , nous amène à poser :

$$\ln \gamma = DH-P + E + F \quad (I.13)$$

où : DH-P est le terme de "Debye-Hückel" :

$$DH-P = |z_m \cdot z_x| \cdot fY \quad (I.14)$$

E le terme du deuxième viriel

$$E = 2 \frac{pq}{p+q} B_{MX}^Y \cdot m \quad (I.15)$$

F terme du troisième viriel :

$$F = 2 \frac{(pq)^{3/2}}{p+q} \cdot C_{MX}^Y \cdot m^2 \quad (I.16)$$

$fY$ ,  $B_{MX}^Y$ ,  $C_{MX}^Y$  sont définis précédemment.

#### I.4 - Théorie de BAES-MESMER

BAES et MESMER [5] proposent, pour le calcul du coefficient d'activité, une approche analogue aux précédentes. En effet, ils utilisent la fonction  $F(I)$ , proposée par PITZER, pour affiner la relation de GUGGENHEIM entre la force ionique et le coefficient d'interaction  $B_{MX}^Y$ . Pour un électrolyte simple  $MpXq$  ( $=A$ ), on a :

$$\lg \gamma_A = -|z_m \cdot z_x| \cdot 0,511 \sqrt{I} / (1+\sqrt{I}) + 2 \frac{pq}{p+q} B_{MX}^Y \cdot m \quad (I.17)$$

$$\text{où } B_{MX}^Y = B_{MX}^{\infty} + (B_{MX}^0 - B_{MX}^{\infty}) F(I) \quad (I.18)$$

$$\text{et } F(I) = [1 - (1 + 2\sqrt{I} - 2I) \exp(2\sqrt{I})] / 4I \quad (I.19)$$

avec  $F(0) = 1$  et  $F(\infty) = 0$

Cette relation ne dépend donc que de deux paramètres  $B_{MX}^0$  et  $B_{MX}^{\infty}$ .

#### I.5 - Discussion

Nous avons présenté trois méthodes de calcul du coefficient d'activité  $\gamma$ . Nous nous proposons de choisir la méthode la plus simple permettant une bonne estimation de  $\gamma$  pour des ions complexes, pour lesquels aucun paramètre ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $C^{\Phi}$ ,  $B^0$ ,  $B^{\infty}$ ,  $\epsilon_1$ ) n'est connu. Pour cela, nous avons tout d'abord comparé les résultats obtenus avec la relation de PITZER (I.9), relation la plus complexe, aux données expérimentales publiées dans la

Tableau I-3.

Activité de l'eau ( $a_{H_2O}$ ) dans différents électrolytes

On obtient, par régression linéaire, en fonction de la molalité, une droite de pente "s" et d'ordonnée à l'origine "o".

$$\lg a_{H_2O} = s \cdot m + o$$

Electrolyte	o	s	$m_{\max}$ (M) [4]
NaClO <sub>4</sub>	0,0028	- 0,0165	6
NaOH	0,0095	- 0,0222	6
KOH	0,0113	- 0,0252	5,5
KCl	0,0014	- 0,0154	4,8
NaCl	0,0065	- 0,0197	6
KHCO <sub>3</sub> [4]	- 0,0009	- 0,0116	?
LiCl	0,0148	- 0,0277	6
LiOH	- 0,0003	- 0,0130	4
HCl	0,0156	- 0,0290	6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 0,0002	- 0,0174	1,5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [4]	0,0037	- 0,0236	?
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0016	- 0,0164	4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,0004	- 0,0153	0,7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	- 0,0008	- 0,0136	1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	- 0,0005	- 0,0155	1
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0036	- 0,0232	3
CaCl <sub>2</sub>	0,0048	- 0,0321	2,5
MgCl <sub>2</sub>	0,0397	- 0,0656	4,5
AlCl <sub>3</sub>	0,0111	- 0,0598	1,5
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- 0,0002	- 0,0201	0,7
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- 0,0009	- 0,0144	0,7
NdCl <sub>3</sub>	0,0096	- 0,0512	1,8

- la régression linéaire sur  $\lg(a_{H_2O})$  (I-21) est effectuée pour :  $0,1 < m < m_{\max}$  avec une incrémentation de  $\Delta m = 0,2$

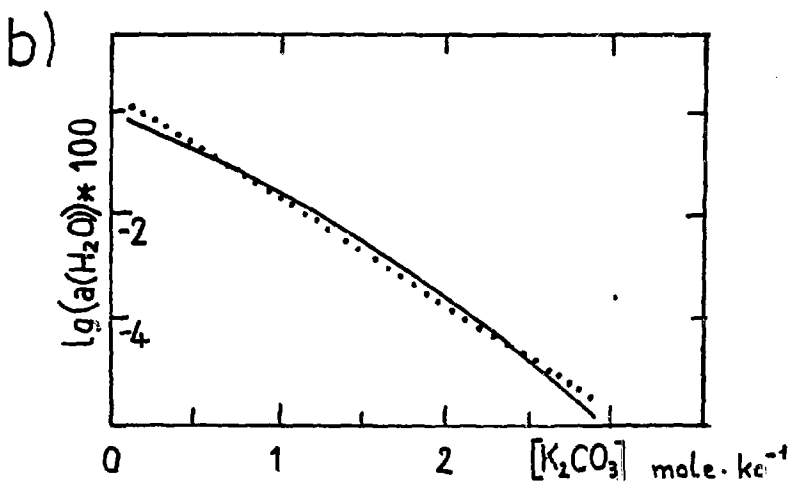
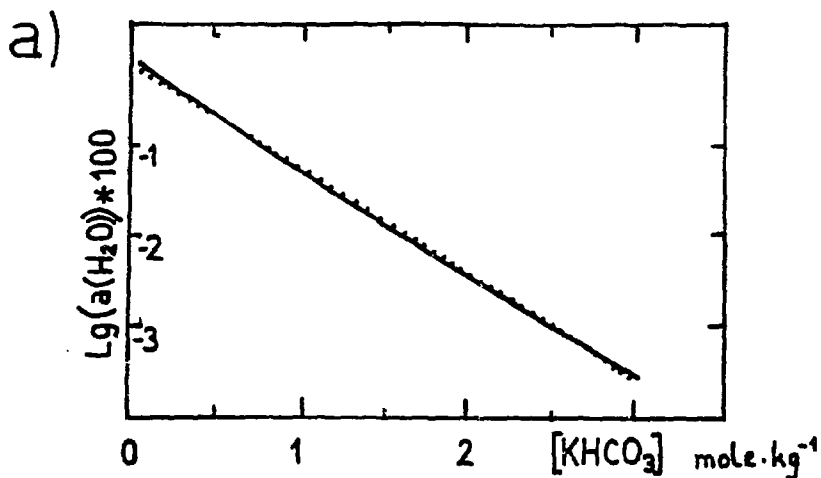
-  $m_{\max}$  est la limite supérieure du domaine de molalité étudié par Pitzer [4].

Figure I.1 : Activité de l'eau : a) en milieu  $\text{KHCO}_3$  [4]

b) en milieu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [4]

calculée suivant l'équation (I.21).

La courbe représentative de la variation de  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  en fonction de la molalité est presque une droite, pour  $m < 3$  mole/kg.



littérature. Nous avons ensuite décomposé le développement polynômial de PITZER (I.13) et étudié l'influence de chaque terme sur  $\ln \gamma$ . Nous avons ainsi comparé l'expression de PITZER à celle de BAES et MESMER. Finalement, à partir du coefficient d'activité calculé suivant la relation (I.9), nous avons déterminé les coefficients d'interaction spécifiques  $\epsilon_i$ , que nous comparons aux valeurs de la littérature.

La méthode la plus simple à utiliser sera retenue pour la détermination, à force ionique nulle, des constantes de formation (pour l'hydrolyse et la carbonatation) de l'américium.

### I.5.1 - Activité de l'eau

Dans le système binaire  $H_2O-MpXq$ , on utilise différentes méthodes pour déterminer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte A,  $\gamma_A$ . Nous pouvons, par exemple, mesurer l'activité de l'eau ( $a_{H_2O}$ ) en fonction de la concentration ( $m$ ) de l'électrolyte. On effectue ensuite l'intégration de la relation de GIBBS-DUHELM appliquée aux mélanges :

$$55,51 \cdot \ln a_{H_2O} + (p+q) \cdot m \cdot \ln (m \cdot \gamma_A) = 0 \quad (I.20)$$

l'intégration de cette relation est facilitée par le changement de variable:

$$\lg a_{H_2O} = - 18 \cdot \Phi \cdot m (p+q) / (1000 \cdot \ln 10) \quad (I.21)$$

où  $\Phi$  (I.23) est le coefficient osmotique molal d'une solution de concentration  $m$ .

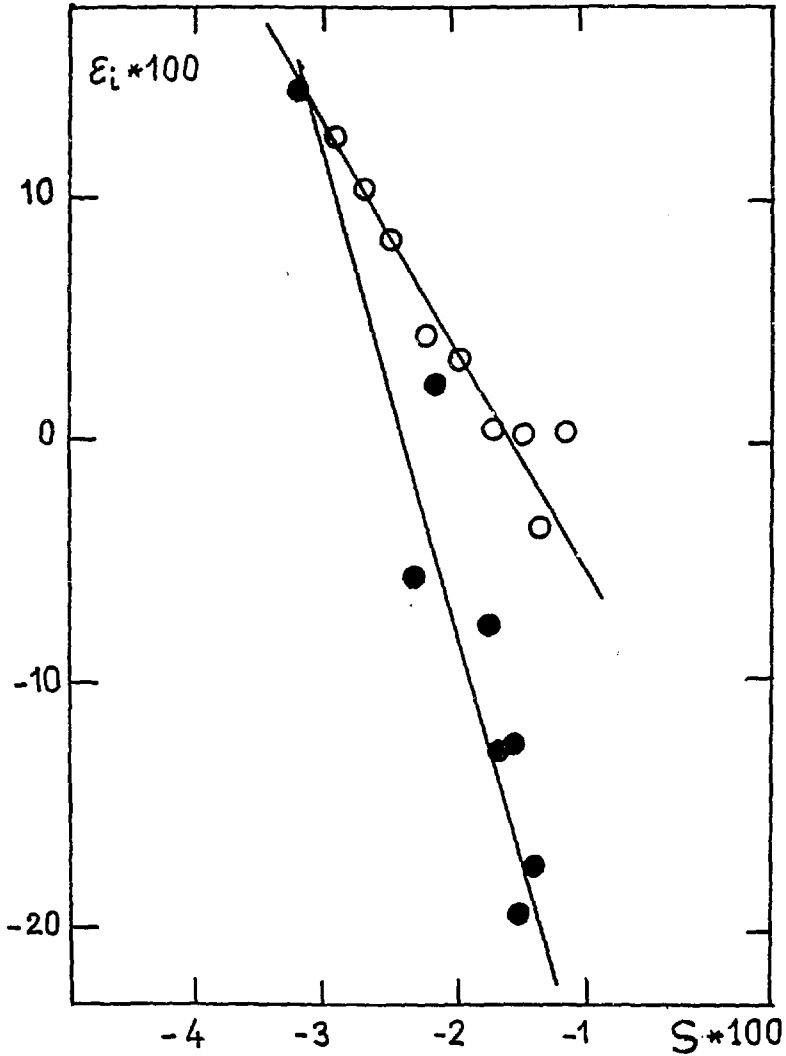
Nous constatons (figure I.1) que, dans le domaine étudié par PITZER [4] ( $m < m_{max}$ ), la courbe représentative de la variation de  $\lg a_{H_2O}$  en fonction de  $m$  est approximativement une droite dont l'ordonnée à l'origine est négligeable (tableau I.3). Nous pouvons alors écrire :

$$\lg a_{H_2O} = s \cdot m \quad (I.22)$$

Autrement dit, le coefficient osmotique est pratiquement constant dans ce domaine, chose difficilement prévisible, vu l'expression proposée par PITZER [4] :

Figure I.2 : Corrélation entre le coefficient d'interaction spécifique  $\epsilon$ , et la pente  $S$  de la relation (I.22) pour des électrolytes 1:1 (o) et 1:2 (\*).

Les valeurs de  $\epsilon$  et  $S$  sont données dans les tableaux (I.1) et (I.3) respectivement.



$$\Phi = 1 + z_m \cdot z_x \cdot f^{\Phi} + 2 \cdot \frac{(p \cdot q)}{p+q} B_{MX}^{\Phi} \cdot m + 2 \frac{(p \cdot q)^{3/2}}{p+q} C_{MX}^{\Phi} \cdot m^2 \quad (I.23)$$

$$\text{avec : } f^{\Phi} = -0,392\sqrt{I} / (1 + 1,2\sqrt{I}) \quad (I.24)$$

$$B_{MX}^{\Phi} = \beta_{MX}^0 + \beta'_{MX} \exp(-2\sqrt{I}) \quad (I.25)$$

Comme pour le calcul du coefficient d'activité présenté précédemment, le coefficient osmotique dépend de trois paramètres  $\beta_{MX}^0$ ,  $\beta'_{MX}$  et  $C_{MX}^{\Phi}$ .

Remarque : Relation entre l'activité de l'eau et les coefficients d'interaction spécifiques.

Les paramètres de PITZER permettent :

- d'une part le calcul du coefficient osmotique  $\Phi$  et de l'activité de l'eau  $a_{H_2O}$ ,
- d'autre part, le calcul du coefficient d'activité  $\gamma$  et du coefficient d'interaction spécifique,  $\epsilon$ .

Il existe donc une relation entre  $\epsilon$  et  $a_{H_2O}$ . Nous constatons que cette relation  $\epsilon = f(a_{H_2O})$  est une fonction linéaire à type d'électrolyte fixé (par exemple, électrolyte 1.1 : NaCl ; NaClO<sub>4</sub> ; NaOH ; KCl ; LiCl, etc...) (Figure I.2).

Nous n'avons cependant pas cherché à connaître le modèle physico-chimique conduisant à cette relation linéaire, ceci n'étant pas l'objet de ce travail.

### I.5.2 - Simplification du modèle de PITZER

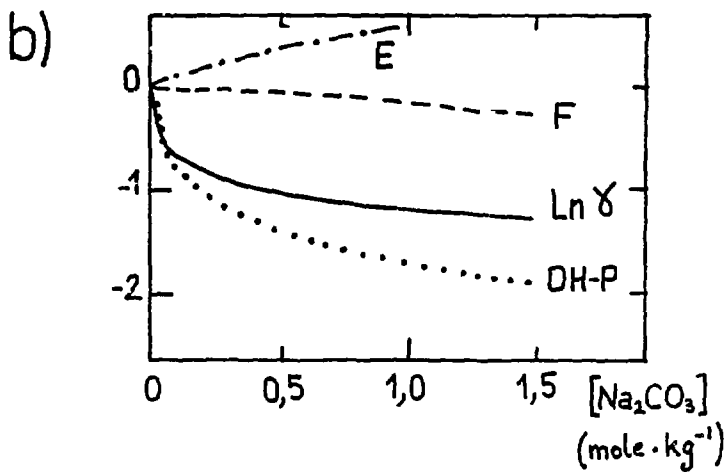
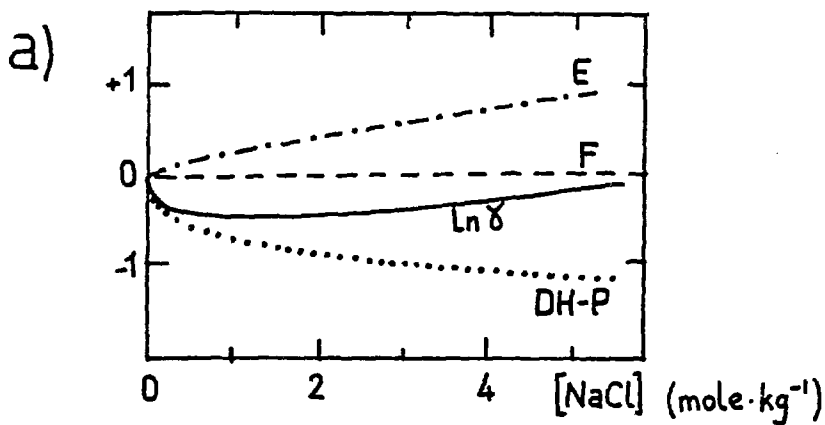
Les trois paramètres de PITZER ( $\beta_{MX}^0$ ,  $\beta'_{MX}$ ,  $C_{MX}^{\Phi}$ ) permettent le calcul du coefficient d'activité  $\gamma$  et du coefficient  $\Phi$ . Le tableau I.4 montre que les valeurs de  $\Phi$  et de  $\gamma$  calculées sont en très bon accord avec les données dans la littérature [6].

Nous avons décomposé l'expression (I.9) en une somme de trois termes, de puissance croissante en fonction de la molalité totale, afin

Figure I.3 : Coefficient d'activité de  $\text{NaCl}$ (a) et de  $\text{NaClO}_4$ (b), calculé suivant l'expression de Pitzer (équ. I.9).

Tenant compte de l'expression (I.13) on constate que :

- le terme F est négligeable par rapport à E et DH-P,
- E et DH-P sont de signe opposé et de valeur absolue voisine.





d'étudier l'influence du terme de "Debye-Hückel" (DH-P), du second et troisième viriel (E et F) sur  $\ln \gamma$ . La figure I.3 montre que :

- F est négligeable par rapport à E et DH-P. On obtient alors une expression voisine de celle de BAES et MESMER (I.17),
- E et DH-P sont des signes opposés et de valeurs absolues voisines ; on ne peut donc négliger aucun de ces deux termes.

### I.5.3 - Calcul de coefficients d'interaction spécifiques à partir du modèle de PITZER

La relation de PITZER permet le calcul de  $\gamma$  avec une bonne précision (tableau I.4). Nous utiliserons dans ce paragraphe les valeurs numériques de  $\gamma$  ainsi obtenues. On effectue alors une régression linéaire sur " $\lg \gamma_A - D$ " ( $\lg \gamma_A$  et D calculés suivant (I.9) et (I.7)). Si la droite de régression passe par l'origine, la T.I.S. est vérifiée et  $\epsilon_A$  est la pente de cette droite :

$$\epsilon_A = (\lg \gamma_A - z_m \cdot z_x \cdot D) / m \quad (I.26)$$

A partir du coefficient d'interaction moyen,  $\epsilon_A$ , on déduit le coefficient d'interaction spécifique  $\epsilon_1$  :

$$\epsilon_1 = \frac{p+q}{2pq} \cdot \epsilon_A \quad (I.27)$$

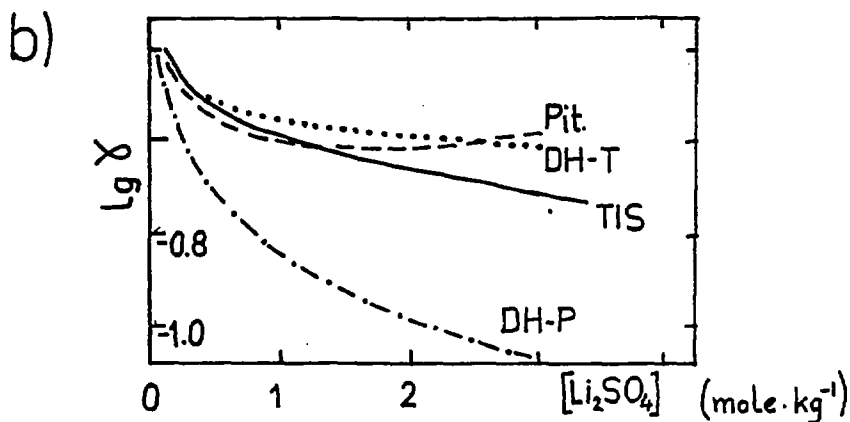
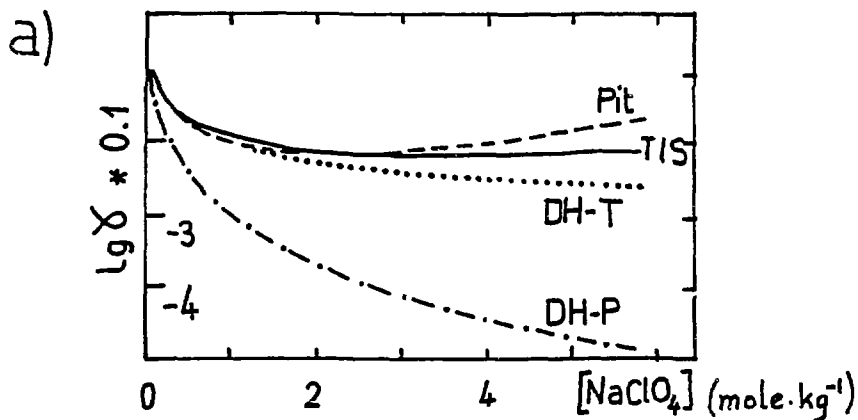
où p et q sont des coefficients stoechiométriques de l'électrolyte considéré. Les valeurs de  $\epsilon_1$  ainsi calculées sont comparées avec celles de la littérature [3] (tableau I.1).

Sachant que :

- le calcul du coefficient d'interaction spécifique ( $\epsilon_1$ ) est effectué à partir de paramètres de PITZER [4] (obtenus expérimentalement), et que,
- les valeurs de la littérature sont des résultats d'autres expériences,

Figure I.4 : Comparaison des expressions de Pitzer (I.9) (Pit.) et de Guggenheim et Scatchard (I.6) (TIS), en milieu  $\text{NaClO}_4$  (a) et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (b).

Bien que les termes de "Debye-Hückel" respectifs (DH-P et DH-T) diffèrent de façon importante, un bon accord existe entre les deux modes de calcul du coefficient d'activité (Pit et TIS) sur un large domaine de molalité.



un accord entre ces deux données, avec un écart de 0,02 unité est tout à fait satisfaisant. Le tableau I.2 présente d'autres coefficients  $\epsilon_1$  donnés dans la littérature.

#### I.5.4 - Comparaison des théories présentées

On a vu que, pour le calcul de  $\gamma$ , l'expression de PITZER est semblable à celle de BAES-MESMER. Afin de comparer deux autres modèles de calcul (Pitzer et T.I.S) nous avons :

a) calculé  $\lg \gamma_A$  suivant les expressions (I.9) et (I.6).

b) tracé les courbes représentant la variation de  $\lg \gamma_A$  en fonction de la molalité (figure I.4) ( Pit. et TIS ,  $\gamma$  calculés suivant les expressions (I.9) et (I.6) )

La théorie de Guggenheim et Scatchard (T.I.S) et celle de Pitzer sont des développements de la théorie de Debye-Hückel, tenant compte des interactions non électrostatiques à courte distance. C'est pourquoi nous superposons aux deux courbes précédentes les termes "Debye-Hückel" respectifs (DH-P et DH-T), où :

$$DH-T = - z_m \cdot z_x \cdot D \quad (I.28)$$

D et DH-P sont définis précédemment.

Bien que les termes "Debye-Hückel" (DH-P ; DH-T) diffèrent entre eux de manière significative, nous constatons un bon accord entre la théorie de PITZER et la T.I.S., sur un large domaine de molalité.

Ayant constaté que les trois modèles de calcul donnent des résultats concordants et satisfaisants, nous allons utiliser par la suite le modèle le plus simple : la Théorie d'Interaction Spécifique ; elle ne dépend en effet que d'un paramètre, le coefficient d'interaction spécifique, qui lui peut être facilement estimé à partir des valeurs correspondantes d'ions ayant la même charge et une taille voisine.

Tableau 1-4 Activite de l'eau,  $a(\text{H}_2\text{O})$ , coefficient osmotique,  $\varphi$ , et coefficient d'activite moyen,  $\gamma$ , en milieu NaCl .

Comparaisons des valeurs calculees suivant le modele de Pitzer [4] , avec celles de la litterature [6] .

[NaCl]= I (mole/kg)	$a(\text{H}_2\text{O})$		$\varphi$		$\gamma$	
	Calculé	[6]	Calculé	[6]	Calculé	[6]
0,2	0,99338	0,99360	0,9261	0,9245	0,7418	0,7347
0,4	0,98684	0,98682	0,9206	0,9203	0,6930	0,6928
0,6	0,98026	0,98025	0,9233	0,9230	0,6719	0,6727
0,8	0,97361	0,97359	0,9287	0,9288	0,6609	0,6624
1,0	0,96687	0,96686	0,9358	0,9355	0,6554	0,6569
1,6	0,9460	0,9461	0,9628	0,9616	0,6567	0,6574
2,0	0,9316	0,9316	0,9841	0,9833	0,6667	0,6676
2,6	0,9090	0,9089	1,0197	1,0192	0,6911	0,6921
3,0	0,8932	0,8932	1,0454	1,0453	0,7123	0,7137
3,6	0,8636	0,8686	1,0865	1,0867	0,7510	0,7527
4,0	0,8516	0,8515	1,1153	1,1158	0,7812	0,7832
4,6	0,8252	0,8250	1,1603	1,1608	0,8330	0,8352
5,0	0,8070	0,8068	1,1915	1,1916	0,8720	0,8740
5,6	0,7788	0,7788	1,2398	1,2309	<b>0,9377</b>	0,9389
5,8	0,7693	0,7693	1,2563	1,2548	0,9616	0,9623

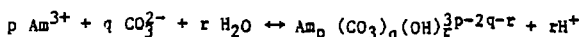
Tableau 1-5 Influence de la force ionique sur les constantes de formation des complexes  $\text{Am}_p(\text{CO}_3)_q(\text{OH})_r$  ,  $\beta_{pqr}$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  :

$$\log \beta_{pqr}(I) = \log \beta_{pqr}(0) + \Delta Z_1^2 \cdot D - \Delta \epsilon \cdot m + r \cdot \log a\text{H}_2\text{O}.$$

p	q	r	i	1	2	3
1	0	1	$\Delta Z_1^2$	- 4	- 6	- 6
			$\Delta \epsilon_1$	0,05	- 0,01	- 0,02
1	1	0	$\Delta Z_1^2$	- 12	- 16	- 12
			$\Delta \epsilon_1$	- 0,24	- 0,33	- 0,40

### I.6 - Application : influence de la force ionique sur les constantes de formation

Pour prévoir le comportement des actinides en milieu "eaux souterraines", il faut connaître la nature des espèces chimiques en solution.  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont deux ligands minéraux susceptibles d'imposer la forme chimique des espèces solubles ; en présence de ces deux ions, on a l'équilibre suivant :



dont la constante d'équilibre ( $\beta_{pqr}$ ) déterminée à force ionique donnée est :

$$\beta_{pqr} = [\text{Am}_p (\text{CO}_3)_q (\text{OH})_r] [\text{H}^+]^r / [\text{Am}^{3+}]^p \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^q \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^r \quad (\text{I.29})$$

En appliquant la Théorie d'Interaction Spécifique (I.7) et en remplaçant (I.2) dans (I.29) on obtient :

$$\lg \beta_{pqr}(\text{I}) = \lg \beta_{pqr}(\text{O}) + \Delta Z_1^2 \cdot D - \Delta \epsilon_{\text{e.m}} \quad (\text{I.30})$$

$$\text{où} \quad \Delta Z_1^2 = (3p-2q-r)^2 + r - 9p - 4q \quad (\text{I.31})$$

$$\text{et} \quad \Delta \epsilon_1 = \epsilon(pqr, \text{N ou X}) \cdot (\text{NN ou NX}) + r \cdot \epsilon(\text{H}^+, \text{X}) \cdot \text{NX} \\ - q \cdot \epsilon(\text{N}, \text{CO}_3^{2-}) \cdot \text{NN} - p \cdot \epsilon(\text{Am}^{3+}, \text{X}) \cdot \text{NX} - r \cdot s \quad (\text{I.32})$$

Les calculs de  $\Delta \epsilon$  sont effectués pour un électrolyte  $\text{N}_{\text{NN}} \text{X}_{\text{NX}}$  où NN et NX sont les coefficients stoechiométriques. D est calculé suivant l'équation (I.7).

Le cas que nous avons envisagé décrit l'hydrolyse et la carbonatation de l'Am(III). Etant donné que la plupart des résultats de la littérature sont obtenus en milieu  $\text{NaClO}_4$ , nous effectuerons les calculs de  $\Delta \epsilon$  (I.31) dans cet électrolyte ( $\text{N}_{\text{NN}} \text{X}_{\text{NX}} = \text{Na}(\text{ClO}_4)$ ).

Nous considérerons les cas suivants :

- a) L'hydrolyse de l'Am(III) ne s'accompagne pas de polymérisation ( $p = 1$  et  $q = 0$ ) ;

b) il n'y a que des complexes simplement carbonatés monomères  
( $p = 1$  et  $r = 0$ ) ;

c)  $s = -0,0165$  (tableau 1-3)  
en milieu  $\text{NaClO}_4$  ;

d) les valeurs des coefficients d'interaction spécifiques que nous utilisons sont estimées :

- soit à partir de la littérature [3] :

$$\epsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{Y}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0,49$$

$$\epsilon(\text{Am}(\text{OH})^{2+}, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{YHCO}_3^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0,38$$

$$\epsilon(\text{Am}(\text{CO}_3)^+, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{Am}(\text{OH})_2^+, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{YCO}_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0,17$$

$$\epsilon(\text{Am}(\text{OH})_3^0, \text{ClO}_4^-) = 0$$

$$\epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14$$

$$\epsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}) = -0,08$$

- soit à partir de leur charge :

$$\epsilon(\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-, \text{Na}^+) = 0$$

$$\epsilon(\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}, \text{Na}^+) = -0,15$$

On obtient alors les valeurs numériques des coefficients  $\Delta z_i^2$  (I.30) et  $\Delta \epsilon_i$  (I.31) de l'expression (I.29). Ces valeurs sont données dans le tableau I.5.

## CONCLUSION

Nous avons présenté trois méthodes de calcul du coefficient d'activité :

- i) Guggenheim-Scatchard ou Théorie d'Interaction Spécifique ;
- ii) Pitzer ; iii) Baes-Mesmer.

L'expression de Pitzer donne le coefficient d'activité de nombreux électrolytes purs avec une bonne précision, sur un large domaine de concentration. Mais ce modèle, dépendant de trois paramètres ( $\beta_{MX}^0$ ,  $\beta_{MX}^1$ ,  $C_{MX}^{\phi}$ ), peut être simplifié en négligeant  $C_{MX}^{\phi}$ , ce qui nous ramène à une expression semblable à celle de Baes et Mesmer.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il y avait un accord satisfaisant entre la théorie de Pitzer et la Théorie d'Interaction Spécifique. Celle-ci présente l'avantage d'être plus pratique : en effet, le coefficient d'interaction spécifique ( $\epsilon$ ) des complexes peut être estimé en fonction de la taille et de la charge de l'ion considéré alors qu'il est difficile, sinon impossible, d'obtenir suffisamment de données pour déterminer ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $C^{\phi}$ ) ou ( $B^0$ ,  $B^m$ ) permettant le calcul des coefficients d'activité d'ions complexes. Nous pouvons ainsi extrapoler, à l'aide de T.I.S., les valeurs de constantes d'équilibre standards (à force ionique nulle) et comparer entre eux les résultats de la littérature, obtenus dans des conditions expérimentales diverses.

**II - HYDROLYSE DE L'AMERICIUM TRIVALENT**



## INTRODUCTION

Les réactions d'hydrolyse des ions actinides ont été largement étudiées, notamment pour prévoir la migration de ces ions dans les eaux souterraines. Deux méthodes d'études expérimentales, entre autres, ont été utilisées pour déterminer les espèces chimiques présentes en solution : extraction liquide-liquide et mesures de solubilité.

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique sur l'hydrolyse de l'américium trivalent. Dans une première partie, nous présentons et analysons les différentes publications. Après en avoir sélectionné certaines, selon des critères que l'on précisera plus loin, nous comparons entre elles les valeurs expérimentales des constantes retenues, en tenant compte de l'influence de la force ionique. La théorie d'interaction spécifique (T.I.S.), présentée précédemment, permet de calculer les valeurs standards ( $I = 0$ ) du produit de solubilité ( $K_s$ ) et des constantes de formation ( $\beta_{101}$ ).

### II.1 - Résultats de la littérature

Nous avons regroupé dans le tableau II.1, les valeurs de la littérature ( $K_s$  et  $\beta_{101}$ ) ; nous y mentionnons les conditions d'obtention (méthode expérimentale, milieu et force ionique utilisés).

Les valeurs numériques obtenues par électrophorèse [8] et électromigration [9] sont très différentes de celles mesurées par ailleurs. Les écarts observés peuvent avoir pour origine des phénomènes autres que l'hydrolyse (adsorption, par exemple) liés au support solide (papier, fritté) : ils peuvent modifier la migration des ions au point de masquer complètement leur charge ; nous ne prendrons pas ces valeurs en considération.

DESIRE [17] a mesuré le coefficient de partage,  $D_p$ , de l'Am(III) entre une phase organique (solution benzénique tenoyltrifluoroacétone, TTA) et une phase aqueuse ( $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$ ) à force ionique  $I = 0,1$  M. Cette étude montre que la variation de  $\log D_p$  en fonction du pH (figure II.1) est une droite de pente + 3. Or la formation en phase aqueuse de l'espèce hydrolysée ( $\text{AmOH}^{2+}$ ) non extractible, proposée par l'auteur, devrait provoquer une diminution de cette pente. Compte tenu de la précision des mesures et du

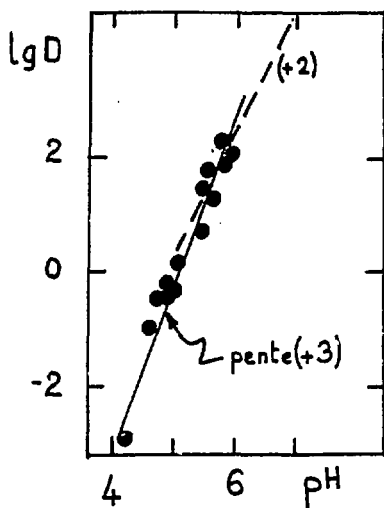


Figure II.1 : Partage de l'Am(III) entre une solution benzenique de TTA et une phase aqueuse ( $I = 0,1 \text{ M ClO}_4^-$ ) en fonction du pH [17].

Ces résultats ne prouvent pas l'existence du complexe  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$  mais montrent simplement que l'hydrolyse commence à  $\text{pH} > 6$ , en milieu  $I = 0,1 \text{ M ClO}_4^-$ .

TABLEAU II-1.  
Hydrolyse de l'Am(III) : constantes d'équilibre et produit de solubilité

$$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am(OH)}_3^{3-} + 3\text{H}^+$$

$$\beta_{101} = \frac{[\text{Am(OH)}_3] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Am}^{3+}]}$$

et  $K_S = [\text{Am}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$

1	Référence	[5]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[8]	[9]
1	Am(OH) <sup>2+</sup>	- 5,80	- 6	- 8,0	< - 8,04	- 7,7	- 6,56	- 7,56	- 8,15	- 5,92	- 7,03		- 7,54		- 7,5		
2	Am(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	- 13,0	- 13	- 16,9	- 17,06	- 16	- 14,08	- 14,20	- 15,21			- 15,2		- 15,15		- 3,05	- 3,3
3	Am(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	- 21	- 21	- 26,5	< - 27,5	- 24,3	- 23,56	- 24,14	- 25,31								
4	Am(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 30	- 31	- 37,5	< - 40,5	< - 34,5	-	-	-								
5	Am(OH) <sub>3</sub> (s)	12	14	18,6	17,5	15,9	14,84	13,11	14,51								
	milieu I(M)	/ 0 (a)	/ 0 (a)	/ 0 (a)	CaCl <sub>2</sub> 0,003 (b)	NaClO <sub>4</sub> 0,1 (b)	NaClO <sub>4</sub> 0,1-0,3 (b)	/ 0 (b)	NaClO <sub>4</sub> 0,1-0,3 (b)	HClO <sub>4</sub> LiClO <sub>4</sub> 0,1 (c)	NaClO <sub>4</sub> 1 (d)	NaClO <sub>4</sub> 0,2 (c)	NaCl 0,7 (d)	NaClO <sub>4</sub> 0,2 (d)	NaClO <sub>4</sub> 1 (d)	HCl 0,005 (e)	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 0,005 (r)

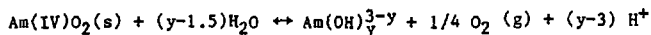
Méthode expérimentale : a) revue bibliographique / b) solubilité  
c) partage / d) potentiométrie  
e) électrophorèse / f) électromigration

domaine de pH étudié ( $\text{pH} < 6$ ), cette diminution de la pente n'est pas mise en évidence. Ainsi, les résultats présentés ne prouvent pas l'existence du premier complexe  $\text{Am}(\text{OH})_2^{2+}$  ; ils montrent simplement que l'hydrolyse commence à  $\text{pH} > 6$ , pour  $[\text{Am}(\text{III})]_{\text{total}} = 3.10^{-7} \text{ M}$ , dans le milieu I = 0,1 M ( $\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$ ).

BAES et MESMER [5], ALLARD [10] et PHILIPS [11] ont proposé d'interpréter l'hydrolyse de l'américium trivalent par analogie avec les lanthanides. Bien que les valeurs qu'ils donnent divergent, les courbes de solubilité en fonction du pH,  $\lg S = f(\text{pH})$ , ont des allures analogues (figure II.2). Tous ces auteurs s'accordent à supposer l'existence de l'espace anionique  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ , à  $\text{pH} > 10$  ; c'est cette espèce qui conduit, alors, à l'augmentation de la solubilité en milieu basique.

A partir de résultats de solubilité, RAI et STRICKERT [12], (figure II.3), SILVA [13] (figure II.4) et KIM et al. [14,15,16] (figure II.5) s'accordent pour infirmer l'existence de l'espace  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$  à  $\text{pH} < 13$ . Du point de vue expérimental, il est assez difficile de mesurer la solubilité de l' $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s), il faut être, en effet, à l'abri du  $\text{CO}_2$  de l'air afin d'éviter la formation de  $\text{CO}_3^{2-}$  qui pourrait réagir avec l' $\text{Am}(\text{III})$  et modifier sa solubilité.

KIM et al. ont mesuré la solubilité (S) de l'hydroxyde  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) et de l'oxyde  $\text{AmO}_2$  (s) en milieu  $\text{NaClO}_4$  (I = 0,1 M), exempt de  $\text{CO}_2$ , à pH compris entre 3 et 13. La solubilité décroît en fonction du pH, puis se stabilise à  $\lg [\text{Am}(\text{III})]_{\text{e}} = -9$ , pour  $\text{pH} > 10$  (figure II.5). Les auteurs interprètent ces résultats par la précipitation de  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) et la formation des complexes  $\text{Am}(\text{OH})_2^{2+}$  ;  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$  ;  $\text{Am}(\text{OH})_3^0$ . Ils ont également étudié la dissolution de l'oxyde  $\text{AmO}_2$  (s) en solution aqueuse, il s'établit l'équilibre suivant :



Cet équilibre dépend du pH et de la pression partielle d'oxygène,  $\text{pO}_2$  ; la connaissance de ces deux paramètres est donc nécessaire pour le calcul des constantes d'hydrolyse. De plus, cet équilibre est très lent à s'établir, car il fait intervenir explicitement l'oxydant  $\text{O}_2$  ; il n'est pas exclu que l'oxyde solide  $\text{AmO}_2$  soit transformé (au moins partiellement) en  $\text{Am}(\text{OH})_3$  solide.

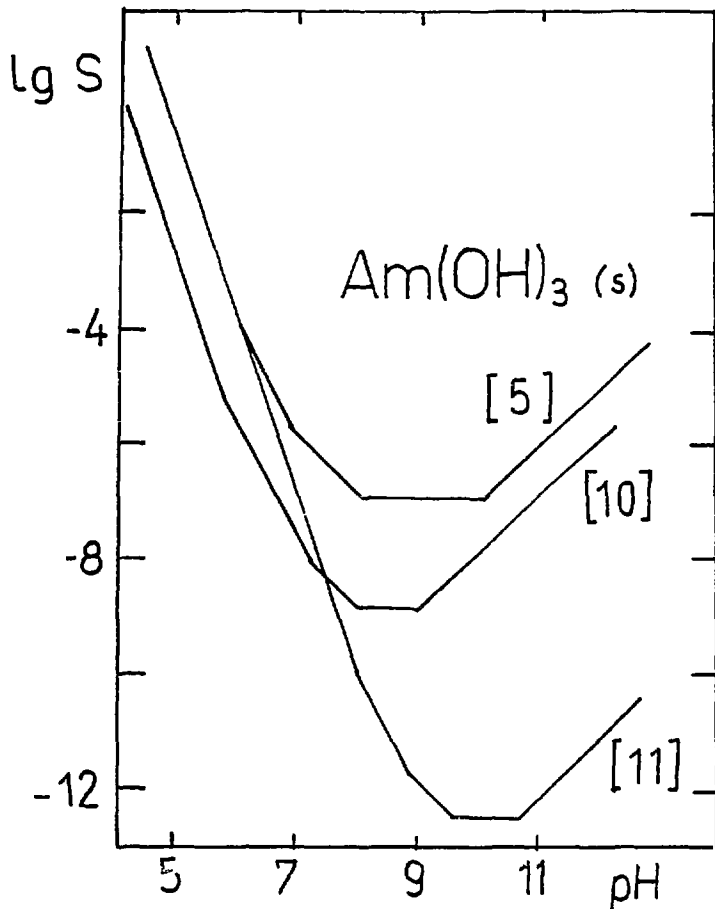


Figure II.2 : Solubilité de  $\text{Am}(\text{OH})_3 (\text{s})$  d'après les données de la littérature estimées par analogie avec les lanthanides (tableau II.1).

Tous ces auteurs s'accordent à supposer l'existence de l'espèce anionique  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ .

Figure II.3 : Solubilité de l' $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) mesurée par RAI et al. [12] pour l'isotope  $^{243}\text{Am}$  (a) et  $^{241}\text{Am}$  (b) (à très faible force ionique,  $I = 0,003 \text{ M CaCl}_2$ ).

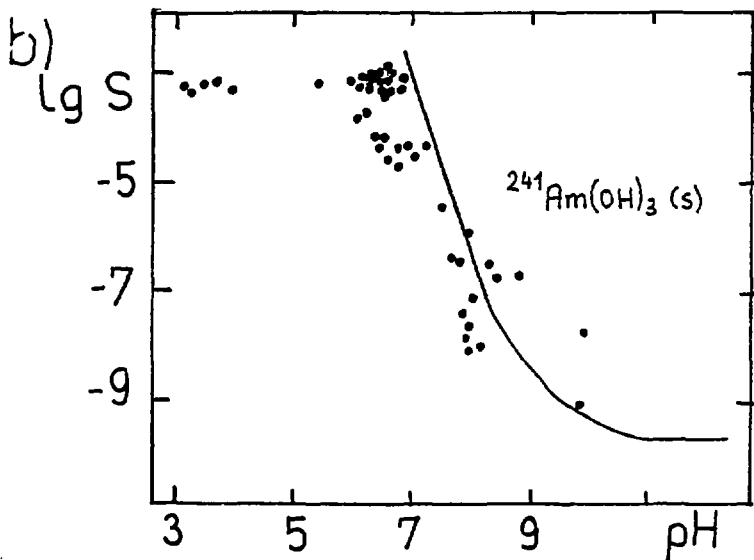
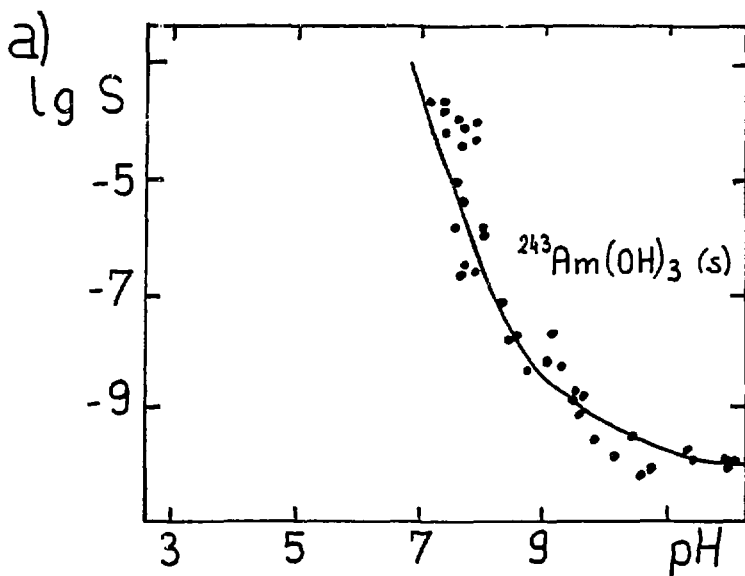


Figure II.4 : Solubilité de l' $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) mesurée par SILVA [13] à  $I = 0,1 \text{ M}$   
 $\text{NaClO}_4$ .

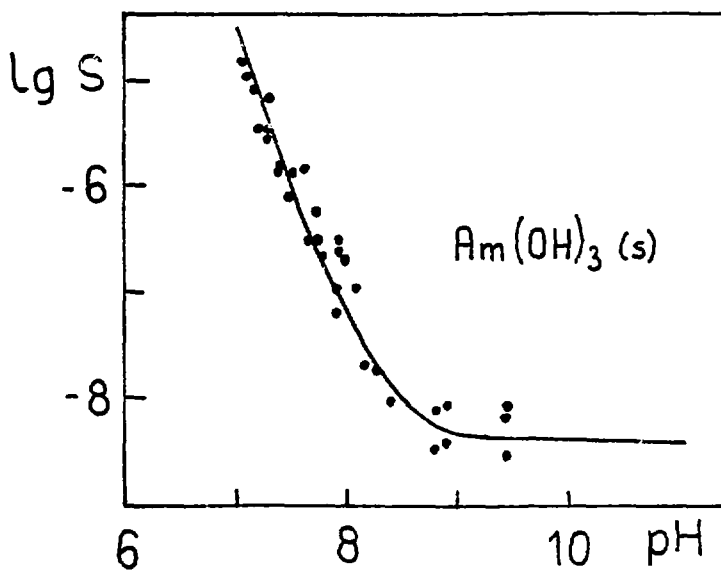
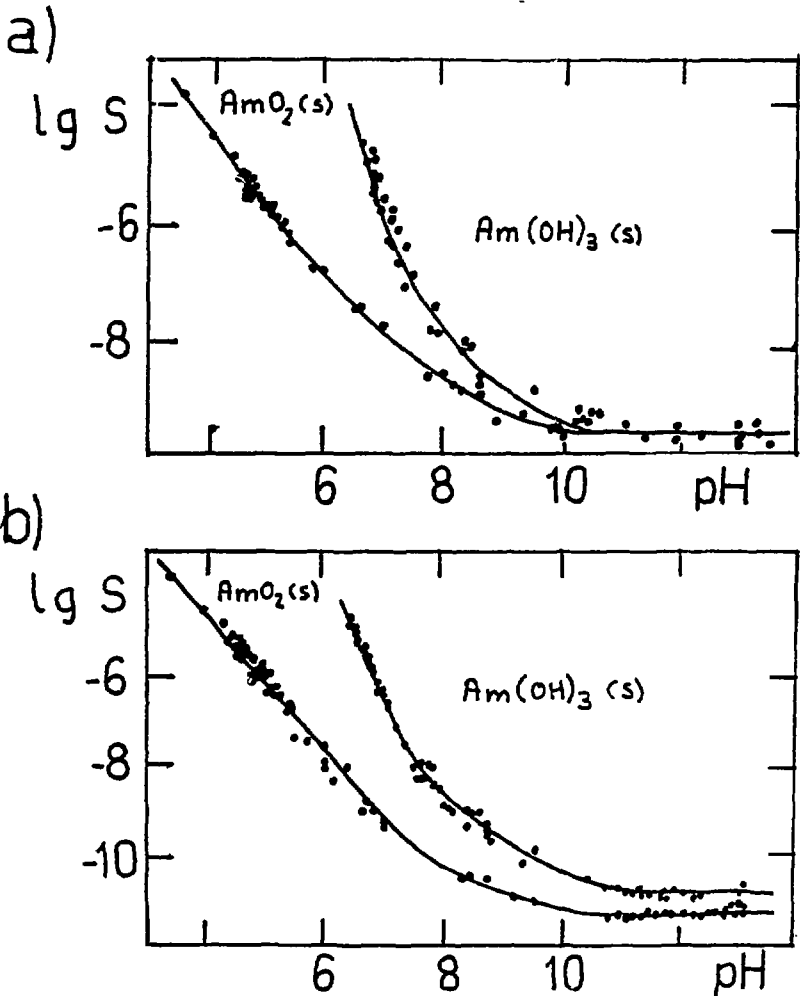


Figure II.5 : Solubilité de  $\text{AmO}_2$  (s) et  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) étudiée par KIM et al. [14] (a) ; [16] (b).



L'allure générale des courbes est la même bien que le produit de solubilité semble différent.



Il nous paraît donc très hasardeux de chercher à tirer des renseignements sur l'hydrolyse de l'Am(III) en solution, dans ces conditions.

Avant de traiter l'influence de la force ionique sur les constantes thermodynamiques (afin de comparer les résultats de la littérature), nous allons présenter des remarques d'ordre général, concernant :

- la mesure du pH ;
- l'interprétation des résultats de solubilité ;
- l'existence éventuelle de polymères,  $\text{Am}_p(\text{OH})_q^{3p-q}$  ;

## II.2 - Remarques générales

### II.2.1 - Mesure du pH

Il est très fréquent que les renseignements, concernant le mode opératoire (utilisé par les différents auteurs) pour la standardisation du pH mètre soient partiels ou inexistant. Ce manque de rigueur peut introduire un écart de pH important, ce qui peut expliquer la dispersion des résultats donnés dans la littérature.

Si la solution de remplissage (de l'électrode de référence, utilisée pour mesurer le pH) est à une force ionique différente de celle de la solution où l'on cherche à mesurer le pH, un potentiel de jonction  $E_j$  s'ensuit. On introduit, ainsi, un écart supplémentaire, constant, entre le "pH lu" et le "vrai pH" de la solution. L'ordre de grandeur de  $E_j$  est, en général, de quelques dizaines de millivolts (1 unité pH = 60 mV).

Ainsi, avant toute mesure de pH, les appareils doivent être étalonnés avec des solutions étalons de même force ionique que celle du milieu dans lequel on souhaite mesurer le pH.

Si après cet étalonnage, on travaille dans un milieu à force ionique élevée, imposée par un électrolyte ( $\text{NaClO}_4$ , par exemple), le coefficient d'activité de  $\text{H}^+$  est constant ; on peut alors étalonner l'électrode de verre soit en activité, soit en concentration, afin d'utiliser  $[\text{H}^+]$  directement dans les équations de bilan de matière. La constante d'équilibre est alors obtenue dans le milieu étudié.

### II.2.2 - Précision des résultats de solubilité

Admettons que les mesures de pH soient obtenues correctement, suite à une bonne standardisation avec un potentiel de jonction constant et nul. Une autre source d'erreur peut être due à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les valeurs numériques des constantes calculées par les auteurs et celles que nous avons déterminées (figures II.3, II.4, II.5) sont présentées tableau II.2. Il y a un bon accord pour les résultats de SILVA [13] ; un écart de 0,5 unité log subsiste pour les valeurs de KIM [14] et RAI [12]. Ceci peut être dû à l'importance plus ou moins grande que l'on donne aux domaines de prédominance des complexes  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ .

### II.2.3 - Y a-t-il des polymères ?

L'étude effectuée par LUNDQUIST [22] sur l'hydrolyse par extraction liquide-liquide (phase organique : TPB 100 % ; phase aqueuse :  $\text{NaClO}_4$  (1 M)) montre que :

- les mesures effectuées avec  $1 \cdot 241\text{Am}$  en trace ne sont pas rigoureusement reproductibles,
- l'utilisation de l'Eu entraineur diminue le coefficient de partage ( $[\text{Eu}]_{\text{total}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

Ceci peut être dû soit à la formation de polymère, peu probable avec de l'Américium à l'état de trace, soit à la copolymérisation de l'Am(III) avec l'europlum

D'autre part, RAI et STRICKERT [12], SILVA [13] et KIM [14], [15], [16], s'accordent pour interpréter leurs résultats en omettant la formation de polymères. Seul KIM [14] présente un début d'étude expérimentale ; il analyse, en effet, par spectrophotométrie, toutes les solutions dont la concentration totale en américium était supérieure à  $10^{-6} \text{ M}$ . Il constate que le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ , mesuré à 503 nm, reste constant :  $\epsilon = 390 \pm 5$ , pour toutes les solutions dont le pH est compris entre 3 et 5. Le spectre enregistré jusqu'à 850 nm, dans le domaine de pH considéré,

Tableau II-2 Comparaisons de constantes d'hydrolyse d'Am(III)  
 (a) valeurs de la littérature  
 (b) notre reinterprétation

Réf.	$\lg \beta_{101}$		$\lg \beta_{102}$		$\lg \beta_{103}$		$\lg K_S$		I(M)
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	
[14]	- 6,56	- 6,8	- 14,08	- 14,6	- 23,56	- 24,2	14,84	14,7	0,1
[12]	- 8,04	- 8,25	- 17,06	- 17,0	- 27,49	- 25,5	17,54	17,2	0
[13]	- 7,7	- 7,70	- 16,00	- 15,9	- 24,03	- 24,67	15,9	16	0,1

Tableau II-3 Constantes d'hydrolyse corrigees du terme de  
 " Debye - Hückel "

i	Référence Tableaux II.1 et II.2	$\lg \beta_{10i}$	I(M)(NaClO <sub>4</sub> )	Ai (équ. II-1)
1	[14]	- 6,84	0,1	- 6,36
	[12]	- 8,25	0 (CaCl <sub>2</sub> )	- 8,25
	[13]	- 7,70	0,1	- 7,26
	[18]	- 7,03	1	- 6,22
	[17]	- 5,92	0,1	- 5,48
	[20]	- 7,54	0,7 (NaCl)	- 6,78
	[16]	- 8,15	0,1	- 7,71
	[22]	- 7,50	1	- 6,68
2	[14]	- 14,60	0,1	- 13,94
	[12]	- 17,00	0 (CaCl <sub>2</sub> )	- 17,00
	[13]	- 15,90	0,1	- 15,24
	[19]	- 15,20	0,2	- 14,40
	[21]	- 15,15	0,2	- 14,32
	[16]	- 15,21	0,1	- 14,55
3	[14]	- 24,20	0,1	- 23,54
	[12]	- 25,50	0 (CaCl <sub>2</sub> )	- 25,50
	[13]	- 24,67	0,1	- 24,01
	[16]	- 25,31	0,1	- 24,71

montre le pic d'absorption caractéristique de l'ion  $\text{Am}^{3+}$ , semblable à celui observé dans des solutions diluées de  $\text{HClO}_4$ . Ceci est une bonne indication de l'existence de l'ion  $\text{Am}^{3+}$  dans ces conditions. Il n'est pas exclu, a priori, que la formation d'hydroxyde soluble s'accompagne de polymérisation juste avant la précipitation. Toutefois, la solubilité de l'hydroxyde d' $\text{Am(III)}$  à  $\text{pH} > 6$ , est très faible ; nous supposons donc que les complexes solubles hydrolysés d' $\text{Am(III)}$  sont monomères.

### II.3 - Discussion

Nous avons présenté précédemment, l'influence de la force ionique sur les constantes ( $\beta_{\text{pqr}}$ ) selon la T.I.S. En considérant que l'hydrolyse ne s'accompagne pas de formation de polymère, cette relation devient, en milieu  $\text{NaClO}_4$  :

$$A_1 = \log \beta_{101}(\text{I}) - \Delta Z^2 \cdot D = \log \beta_{101}(0) - \Delta \epsilon_1 [\text{NaClO}_4] \quad (\text{II.1})$$

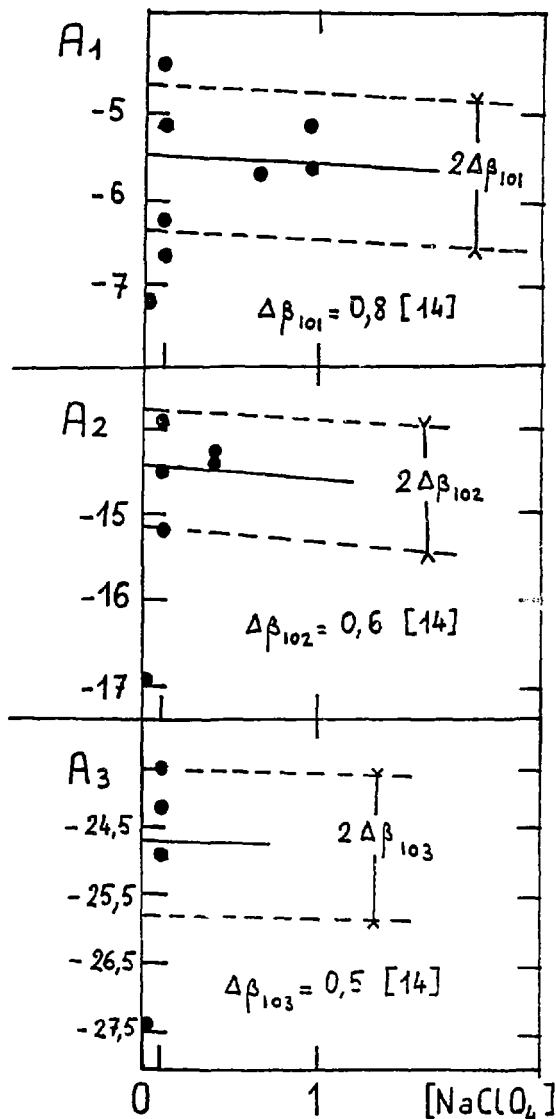
$$\text{avec : } \beta_{101} = [\text{Am}(\text{OH})_1^{3-}] \cdot [\text{H}^+]^1 / [\text{Am}^{3+}] \quad (\text{II.2})$$

La courbe représentative des variations de  $A_1$  en fonction de  $[\text{NaClO}_4]$  est une droite de pente "  $-\Delta \epsilon_1$  " et d'ordonnée à l'origine "  $\log \beta_{101}(0)$  ". Ainsi la correction de force ionique appliquée aux différentes valeurs de la littérature (tableau II.3) nous permet d'obtenir, par extrapolation, les constantes thermodynamiques standards (à force ionique nulle).

La valeur de DESIRE [17] sera comparée aux autres avec les réserves énoncées précédemment. Un point d'interrogation subsistera sur la valeur de BIDGLIO [21] qui met en évidence l'espèce majoritaire  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  (la concentration de l'espèce hydrolysée  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$  est toujours inférieure à 10 % de la concentration totale en  $\text{Am(III)}$ ).

On observe (figure II.6) une certaine dispersion de l'ensemble des résultats ; celle-ci peut être due soit à un mauvais étalonnage de pH mètre, soit à un contrôle insuffisant des paramètres expérimentaux (force ionique, par exemple). En particulier, les valeurs de RAI et al. obtenues à partir de mesures de solubilité à faible force ionique,  $I = 0,003 \text{ M}$ , (force ionique difficilement contrôlable) sont systématiquement inférieures aux autres.

Figure II.6 : Hydrolyse de l'Am(III) : comparaison des constantes de formation (données au tableau II.1), corrigée du terme "Debye-Hückel" (équa. II.1).



Bien qu'il y ait une certaine dispersion des points, l'extrapolation à force ionique proposée, donne les constantes de formation standard ( $\lambda I = 0$ ).

En tenant compte des incertitudes proposées par KIM [14] :

$$(\Delta \log \beta_{101} = 0,8 ; \Delta \log \beta_{102} = 0,6 ; \Delta \log \beta_{103} = 0,5 \text{ et } \Delta \log K_s = 0,5)$$

nous pouvons extrapoler à force ionique nulle les constantes suivantes :

$$\log \beta_{101}(0) = -6,6 \pm 0,8$$

$$\log \beta_{102}(0) = -14,6 \pm 0,6$$

$$\log \beta_{103}(0) = -24,6 \pm 0,5$$

$$\log K_s(0) = +15,0 \pm 0,5$$

### CONCLUSION

Contrairement aux prévisions obtenues par analogie avec les lanthanides, les mesures de solubilité de l' $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) prouvent l'absence de l'espèce  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$  jusqu'à  $\text{pH} < 13$ .

L'exploitation des données de la littérature nous permet, tenant compte de la correction de force ionique, de proposer le produit de solubilité et les constantes d'hydrolyse à force ionique nulle. Les incertitudes attachées à ces valeurs sont, à notre avis, juste suffisantes pour les prévisions de migration, mais trop grandes pour étudier les réactions concurrentes de complexation avec d'autres ligands, tel que  $\text{CO}_3^{2-}$  ou les substances humiques.

La méthode expérimentale d'extraction liquide-liquide pourrait donner des informations concernant :

- l'existence de polymères  $\text{Am}_i(\text{OH})_j$ ,
- la précision et la valeur de la première constante d'hydrolyse ( $\beta_{101}$ ).

Il faudrait, pour cela, effectuer les mesures à  $\text{pH} > 6$  en étudiant l'influence de  $[\text{Am}]_t$ , en introduisant l'américium en phase organique, pour éviter la précipitation locale de  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (s) en phase aqueuse.

### III. COMPLEXATION DE L'Am(III) EN MILIEU CARBONATE

## INTRODUCTION

Afin de compléter la connaissance du comportement de l'américium trivalent en milieu "eau souterraine", nous nous proposons d'effectuer l'étude du système Am(III) - carbonate.

Lors d'une étude préliminaire, qui a duré deux mois, nous avons mesuré la solubilité d'un solide américium - carbonate en fonction de la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  :

- soit en saturant la solution de  $\text{CO}_2$ , dont on contrôle la pression partielle ( $p\text{CO}_2$ ),
- soit en tamponnant le milieu avec  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .

Nous avons interprété les résultats, par analogie avec les lanthanides, par la formation des complexes monomères,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ , et des solides  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  et  $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ . Les clichés de diffraction de rayons X montraient que les solides n'étaient pas bien cristallisés ; les résultats obtenus n'étaient donc qu'indicatifs.

Le système Am(III) -  $\text{H}_2\text{O}$  - carbonate est assez controversé ; plusieurs interprétations contradictoires ont été proposées dans la littérature. Afin de connaître les espèces effectivement existantes en solution, nous avons entrepris une étude systématique de solubilité, à force ionique contrôlée : ( $I = 3 \text{ M NaClO}_4$ ) :

- a) en milieu  $\text{HCO}_3^-/p\text{CO}_2$ , à  $\text{pH} < 7$  (en variant  $p\text{CO}_2 = 0,1$  ou  $0,3$  ou  $1 \text{ atm}$ ) ;
- b) en milieu  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , à  $7 < \text{pH} < 10,5$  (en maintenant constante la concentration totale en carbonate).

Cette étude a fait l'objet d'une publication (en anglais) qui a été proposée à *Radiochimica Acta* (1987). Le texte intégral, ci-joint, décrit les résultats obtenus et l'interprétation qui en découle.

Ainsi, le modèle proposé est comparé de façon critique aux autres données de la littérature (sans omettre d'effectuer les corrections de force ionique nécessaires). Nous constatons que l'hypothèse de l'existence des complexes carbonates permet de réinterpréter tous les résultats de la littérature et aboutit à un accord satisfaisant.



CEA

IRDI/DERDCA/DRDD/SESU/SCPCS

III-1 AMERICIUM CHEMISTRY IN CARBONATE MEDIA

- $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  solubility
- Am(III) oxydation

P. ROBOUCH - P. VITORGE

**Keywords :** Americium (III, IV, V, VI), hydrolysis,  
carbonate, stability constants, solubility, activity coefficients,  
oxidation, nuclear waste

## ABSTRACT

Contradictory interpretations of the  $\text{Am(III)-H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$  system are proposed in the literature. In order to know what are the existing complexes in solution, the solubility of solid americium carbonate  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  is studied at a high ionic strength ( $I = 3\text{M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ). Two sets of experiments were performed: the first one with known total carbonate concentration ( $10^{-4} < [\text{CO}_3]_{\text{t}} < 1\text{M}$  and  $7.5 < \text{pH} < 10.4$ ); the second one under controlled  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $p\text{CO}_2 = 0.1$  or  $0.3$  or  $1.0$  atm) and  $5.1 < \text{pH} < 7.8$ . Only carbonate complexes ( $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ ;  $i = 1; 2; 3$ ) were found. The values of the equilibrium constants at  $I = 3\text{M}$ , at  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  are:  $\lg K_s (\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3) = -15.08 \pm 0.15$ ;  $\lg \beta_1 = 5.45 \pm 0.12$ ;  $\lg \beta_2 = 8.92 \pm 0.15$ ;  $\lg \beta_3 = 11.44 \pm 0.12$ ; ionic strength corrections are proposed on the basis of these results. No evidence of  $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$  formation was found by spectrophotometry in the  $0.1$  to  $3\text{M}$  carbonate concentration range. All the published results on  $\text{Am(III)}$  in carbonate media can be interpreted with our set of equilibrium constants.

Bourges' results proving the coexistence of the four americium valences in a concentrated carbonate medium, are used to determine the formal redox potentials at  $\text{pH} = 9.4$  ( $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 2\text{M}$ ) and to calculate the standard formation constants:  $\lg[\beta_3(\text{V})/\beta_3(\text{VI})] = 14 \pm 2$  and  $\lg[\beta_3(\text{III})/\beta_3(\text{IV})] = -24 \pm 2$ , at zero ionic strength. These values are used to draw a redox potential stability diagram in carbonate media, and to discuss americium speciation in groundwater.

## INTRODUCTION

Americium is one of the long-lived actinide waste products of the nuclear energy industry. In order to be able to assess the effects of a release of this long-lived element into the environment, it is necessary to understand the chemistry of this actinide under the conditions encountered in the environment (e.g. in oceans, groundwaters, soils and interstitial waters of materials used to build waste repositories). One has to know the total concentration of the radioisotope and its various chemical forms in order to model its migration behaviour.

Among the different species that exist in underground water;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$  [1], Bidoglio [2] noticed that the hydroxyl and carbonate ions formed the strongest complexes with trivalent actinides.

Many different interpretations of the Am(III)- $\text{H}_2\text{O}$ - carbonate system exist. Shiloh (1968) [3] performed some solubility measurements and interpreted them by assuming the presence of  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3^{4-}$  in 0.1 - 0.6M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solutions. Lundqvist's solvent extraction experiment (1981) [4], done under controlled  $\text{CO}_2$  partial pressure, showed the formation of the mononuclear species:  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ . Bidoglio's liquid-liquid extraction (1982) [2] demonstrated that the  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  was the most important complex in 0.2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ionic strength, at pH around 8. The author suggested also the possible existence of a mixed species  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$  or bicarbonate complexes like  $\text{Am}(\text{HCO}_3)_3^{3-}$ . Recently, Kim (1986) [5] interpreted his solubility results of  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  in carbonate media by assuming the formation of  $\text{AmOH}^{2+}$ ;  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ;  $\text{AmCO}_3^+$ ;  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ;  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ;  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)(\text{aq})$ ;  $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ ;  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

We attempted to use the species proposed by Kim to reinterpret Lundqvist's measurements with very poor results. We concluded that the different interpretations proposed by the two authors are contradictory. In order to determine the complexes formed in carbonate media, we decided to study the behaviour of Am(III) in such a media.

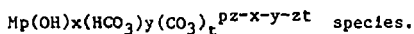
Bourges [6] clearly demonstrated the coexistence of the four oxidation states of americium (III; IV; V; VI) in concentrated carbonate media. We used his experimental results to calculate all the formal redox potentials. We will use these values to draw a redox potential stability diagram, and to discuss americium speciation in ground waters.

#### METHODOLOGY

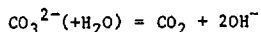
The carbonate ion is a base in equilibrium with  $\text{CO}_2$  gas:

$$\text{CO}_3^{2-} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{\text{H}^+} (\text{H}_2\text{CO}_3) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2)_{\text{g}}$$

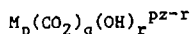
A cation,  $\text{M}^{z+}$ , can be complexed, in a carbonate medium by  $\text{OH}^-$  and/or  $\text{HCO}_3^-$  and/or  $\text{CO}_3^{2-}$  ions to form:



The stoichiometric coefficients  $x, y, t$  are not unique, since:



We then use the unambiguous notation [7]



where  $q = t + y$  (1) and  $r = x + y + 2t$  (2).

This method of describing the equilibrium shows that it is impossible to determine the stoichiometric coefficient  $q$  of a complex in a  $\text{OH}^- - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  medium, when the data are obtained in an equilibrium experiment, where  $p\text{CO}_2$  is roughly constant, (e.g. in air with  $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm). Two different sets of experiments can be performed in carbonate solutions:

- 1) in closed batches, in a basic buffered solution of known  $[\text{CO}_3]_t$ . The closed vessel was used to avoid  $\text{CO}_2$  absorption from air.
- 2) The less basic solutions were saturated with  $\text{CO}_2$ -Ar mixture of known  $\text{CO}_2$  partial pressure [8].

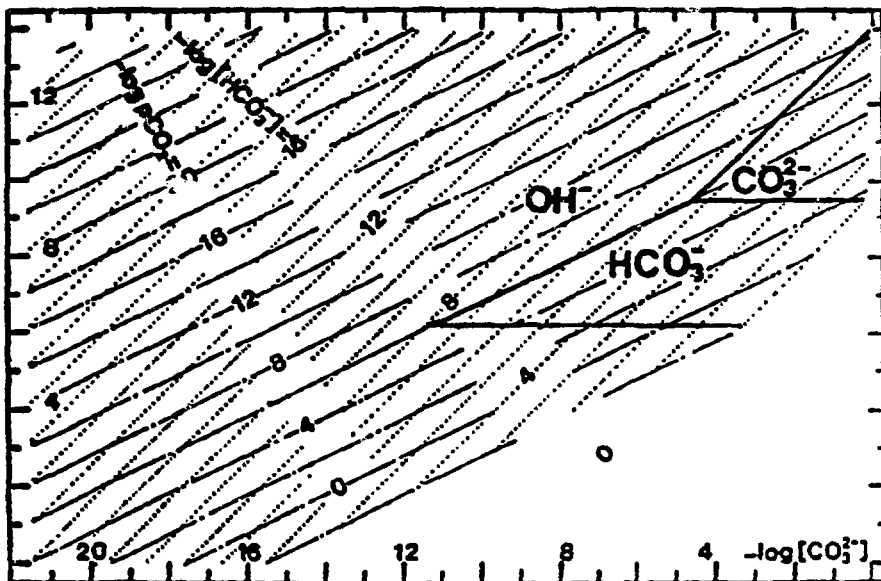
In both cases  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  and  $[\text{HCO}_3^-]$  are deduced from the pH measurements (Figure 1).

## EXPERIMENTAL SECTION

### - Reagents and analysis

The Am(III) solubility study was carried with the  $^{241}\text{Am}$  isotope stock solution ( $[\text{Am}] = 0.15\text{M}$ ;  $[\text{HNO}_3] = 0.1\text{M}$ ). The total concentration of americium was determined by acidifying a sample with  $\text{HNO}_3(4\text{N})$  and measuring the light absorption at 503 nm (molar absorptivity  $\epsilon = 320 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [9]).

Figure 1:  $p\text{CO}_2$  and  $[\text{HCO}_3^-]$  as function of pH and  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ , calculated at  $22^\circ\text{C}$ , for  $I = 3\text{M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



We started all our solubility experiments with freshly prepared solids:

- the  $\text{Am-OH(s)}$ , americium precipitated by  $\text{OH}^-$ , was prepared by adding 2 ml of  $\text{NaOH(M)}$  to 1 ml of the  $\text{Am(III)}$  stock solution.
- the  $\text{Am-CO}_3\text{(s)}$ , americium precipitated by  $\text{CO}_3^{2-}$ , was prepared by adding 2 ml of  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(M)}$  to 1 ml of the  $\text{Am(III)}$  stock solution.

These two solids precipitated quite rapidly ; we filtered them on 0.22  $\mu$  Millipore filters, washed them with bidistilled water and left them to dry in the air for 24 hours.

Merck's sodium perchlorate and perchloric acid, and Prolabo's sodium bicarbonate were all of analytical grade. The solutions were prepared and analysed using standard methods. Prolabo's sodium hydroxide ( $1 \pm 0.2\%$  Normadose) was used to prepare sodium carbonate solutions from sodium bicarbonate solutions.

$$\text{CO}_2\text{-Ar(g)} \text{ mixtures with } \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2+\text{Ar}} = 100 \pm 0.6\%, 30 \pm 0.2\% \text{ and } 10 \pm 0.2\%$$

were obtained from Air Liquide and analysed by them.

#### - Measurements

All pH measurements were made in gloveboxes at room temperature ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The spectrophotometric measurements of the  $\text{Am(III)}$  stock solution concentration were made using a CARY 17D instrument. All the experimental americium concentrations were measured by  $\gamma$  spectrophotometry using a Germanium diode (Ortec) connected to an IN96 (Intertechnique) analyser. The Am 60 keV peak of our samples is measured using the same physical parameters each time (e.g. same volume and same flasks) ; we estimated the error to be about 5%.

The free hydrogen ion concentration was determined potentiometrically by using a combined glass electrode (Tacussel TCBC 11/HS/SM, with an Ag-AgCl reference half-cell). The original reference solution was replaced by a solution of the composition 0.01 M Na Cl + 2.99M Na ClO<sub>4</sub> to avoid large junction potential. The glass electrode was calibrated in concentration units by using 3 solutions of known hydrogen ion concentrations:

- 1) 0.01M  $\text{HClO}_4$  + 2.99M  $\text{NaClO}_4$  solutions ( $-\lg[\text{H}^+] = 2.00$ ).
- 2) 0.1M  $\text{NaHCO}_3$  + 2.9M  $\text{NaClO}_4$  solutions in which we bubbled 100%  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $-\lg[\text{H}^+] = 7.00$ ).
- 3) 0.05M  $\text{NaHCO}_3$  + 0.05M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 2.85M  $\text{NaClO}_4$  solution ( $-\lg[\text{H}^+] = 9.62$ ).

The e.m.f. (or pH) was measured by using a Tacussel ISIS 2000-pH meter. We estimate the precision of the emf measurements to be about 1 mV. The glass electrode was standardized every day and controlled after each measurement ; the calibration values were generally constant within 3 mV.

As we mentioned earlier, we made two sets of experiments:

1) Batch experiments by adding 1 mg of  $\text{Am-OH}(s)$  to different ( $\text{HCO}_3^-$  or  $\text{CO}_3^{2-}$ , in  $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$ ) solutions. The closed batches were shaken (2 weeks to 4 months). We then measured  $\lg[\text{H}^+]$ , filtered the samples, and measured the total metal concentration in the solution by  $\gamma$  counting.

2) Cell experiments [8] made as titrations: an initial solution of known total concentration of Am(III) and bicarbonate (3 mg of  $\text{Am-OH}(s)$  in 50 ml of 0.1M  $\text{NaHCO}_3$  + 2.9M  $\text{NaClO}_4$  solution) was titrated with a 3M  $\text{HClO}_4$  or 1M  $\text{NaHCO}_3$  solution. All titrations were made at known  $p\text{CO}_2$ . The  $\text{CO}_2(\text{g})$  was pre-equilibrated in a 3M  $\text{NaClO}_4$  solution, before entering the cell.

In order to characterize the solid in equilibrium with the solution, we recorded its X-ray diffraction pattern in a Debye Scherer camera. 1.5 ml of solution (of known  $[\text{Am(III)}]_t$ , pH and  $p\text{CO}_2$ ) was filtered ; the solid obtained was washed with bidistilled water, dried for 24 hours in contact with air, and then sealed into a glass capillary tube under vacuum.

### TREATMENT OF DATA

#### - Free carbonate concentration

The total carbonate concentration is:

$$[\text{CO}_3]_t = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + ([\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]) \quad (3)$$

$$\text{since } K_1 = [\text{HCO}_3^-] / ([\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]) \quad (4)$$

$$\text{and } K_{1,2} = ([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]) / ([\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]) \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3]_t / (1 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_{1,2} [\text{H}^+]^2) \quad (6)$$

- In basic media  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]$  is negligible ;

- In acidic media, where  $p\text{CO}_2$  is controlled:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (K_{p1}/K_1) \cdot p\text{CO}_2 / [\text{H}^+]^2 \quad (7)$$

$$\text{since } K_{p1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / p\text{CO}_2 \quad (8)$$

$K_{p1}$  and  $K_1$  are the equilibrium constants of the  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$  system. Since we worked under controlled ionic strength ( $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$ ), we used the following values:  $\lg K_{p1} = -7.99$  [10] and  $\lg K_1 = 9.62$  [10], which we verified experimentally (c.f. pH calibration) :  $\lg K_{1,2} = 6.41$  [10].

#### - Solubility and stability constant determination

In our experimental conditions, Am(III) solubility depends only on the concentration of free carbonate,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . The freshly prepared Am-OH(s) changes with time ; after two months of agitation it transforms into another solid, that we have determined by its X-ray diffraction pattern to be  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ . We can then deduce that all the soluble complexes formed, under the conditions studied, are of the type:  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ . If no polynuclear species are formed ( $\lg [\text{Am(III)}]_t < -4$ ) the solubility S is:

$$S = [\text{Am(III)}]_t = [\text{Am}^{3+}] + \dots + [\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}] + \dots \quad (9)$$

As the solid phase is  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  the solubility product is:

$$K_s = [\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^{1.5} \quad (10)$$

The formation constant of the  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$  complex is:

$$\beta_i = [\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}] / ([\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^i) \quad (11)$$



From (9), (10) and (11) we obtain:

$$S = \sum_{i>0} K_s \cdot \beta_i [\text{CO}_3^{2-}]^{i-1.5} ; (\beta_0 = 1) \quad (12)$$

When  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$  is the predominant species, the solubility is:

$$\lg S \approx \lg (K_s \cdot \beta_i) + (i - 1.5) \lg [\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

As a first approach, the experimental solubility curve (Figure 2) can be approximated by a set of straight lines, having the slope (i-1.5). From these, values of  $K_s$  and  $\beta_i$  were obtained which were introduced into a program that adjusts  $K_{s1} = K_s \cdot \beta_i$  using the following iterative procedure:  $K_{sj}$  is fixed (for  $j \neq i$ ) and  $K_{s1}(k)$  is calculated for each experimental point  $k$  ( $S_k, [\text{CO}_3^{2-}]_k$ ).  $K_{s1}$  is then the mean value of  $K_{s1}(k)$  with its weighting factor.

#### - The ionic strength influence

To compare our results with published data, measured in other media, we calculated ionic strength corrections for the equilibrium constants from activity coefficients ( $\gamma$ ), using the Specific Ion Interaction Theory (SIT) [11]. For an ion  $i$ , charged  $z_i$ :

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 \cdot D + \sum_k \epsilon(i,k) \cdot n_k \quad (14)$$

$D$  is the Debye-Hückel (electrostatic, long range interaction) term:

$$D = 0.5107 \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I}) \quad (15)$$

$I$  is the ionic strength, expressed in mol/kg.

$\epsilon(i,k)$  is the interaction coefficient of  $i$  with the species  $k$ , and the summation is extended over all species present at the molality  $m_k$ .

If we substitute (14) into (10) or (11) we obtain:

TABLE 1

SURVEY OF INTERACTION COEFFICIENTS,  $\epsilon(i,k)$ , BETWEEN  $i$  and  $K$ 

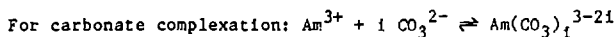
$i,K$	$j,L^*$	$\epsilon(\text{kg/mol})$	Ref.
$\text{Am}^{3+}, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	$\text{Y}^{3+}, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	0.49	[12]
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	$\text{YHCO}_3^{2+}, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	0.38	[12]
$\text{Am}(\text{OH})_2^+, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	$\text{YCO}_3^+, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	0.17	[12]
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	$\text{YCO}_3^+, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$	0.17	[12]
$\text{Am}(\text{OH})_3^0$	{(uncharged species)}	0	[11]
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-, \text{Na}^+$	est.	- 0.03	p.w.
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}, \text{Na}^+$	est.	- 0.10	p.w.
$\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+$	$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}, \text{K}^+$	- 0.15	[13]
$\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}, \text{Na}^+$	est.	- 0.20	[14]
$\text{Am}(\text{CO}_3)_5^{6-}, \text{Na}^+$	est.	- 0.25	p.w.
$\text{H}^+, \text{C}\lambda\text{O}_4^-$		+ 0.14	[12]
$\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$		- 0.08	[12]
$\text{Na}^+, \text{OH}^-$		0.04	[12]
$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$		0.00	[12]

\* Unknown  $\epsilon(i,k)$  values have been approximated with the interaction coefficient between the ions  $j$  and  $L$  in the second column.

$$\lg K_i(I) = \lg K_i(0) + \Delta z_i^2 \cdot D - \Delta \epsilon_i m \quad (16)$$

where  $K_i(0)$  is the equilibrium constant at  $I = 0$  ( $K_i = \beta_i$  or  $K_s$ ) ;  $m$  is the molality (mol/kg) of the electrolyte used (in our case  $m = [\text{NaClO}_4]$ ).

- Carbonate complexation



$$\Delta z_i^2 = (3 - 2i)^2 - 4i - 9 = 4i(i - 4) \quad (17)$$

and:

$$\Delta \epsilon_i = \epsilon(\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}, \text{Na}^+ \text{ or } \text{ClO}_4^-) - i\epsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) - \epsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \quad (18)$$

Similar expressions can be obtained for hydrolysis:



$$*\beta_i = [\text{Am}(\text{OH})_i][\text{H}^+]^i / [\text{Am}^{3+}] \quad (19)$$

$$*\Delta z_i^2 = i(i - 5) \quad (20)$$

and:

$$*\Delta \epsilon_i = \epsilon(\text{Am}(\text{OH})_i^{3-i}, \text{Na}^+) + i \epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) + 0.0165 \cdot i \quad (21)$$

$$\text{since, in NaClO}_4 \text{ media: } \lg a_{\text{H}_2\text{O}} \neq -0.0165 \cdot m \quad (22)$$

In order to determine the different parameters of relation (16), we have used the specific interaction coefficient  $\epsilon_i$ , estimated in Table 1, assuming that species of similar composition and equal charge must have close  $\epsilon$  values. The obtained values of  $\Delta \epsilon_i$  (or  $*\Delta \epsilon_i$ ) and  $\Delta z_i^2$  (or  $*\Delta z_i^2$ ) will be used to determine the standard equilibrium and solubility constants (Tables 3 and 4).

### - Redox reactions

Bourges [6] demonstrated the coexistence of the four oxidation states of americium (III, IV, V, VI) in concentrated carbonate media -  $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 2M$  - varying the ionic strength:

$$I = 2(1 + [\text{CO}_3^{2-}]) \quad (22)$$

In this first experiment, he measured the redox potentials of the  $(\text{Am(VI)}/\text{Am(V)})$  and  $(\text{Am(IV)}/\text{Am(III)})$  redox couples. The Nernst equation, of a given  $(\text{Am(Y)}/\text{Am(X)})$  system ( $(Y,X) = (6,5)$  or  $(4,3)$ ) in carbonate medium is:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}(Y,X) + 0.06 \lg \left( \frac{[\text{Am(Y)}(\text{CO}_3)_j]}{[\text{Am(X)}(\text{CO}_3)_i]} [\text{CO}_3^{2-}]^{1-j} \right) + 0.06 \lg \frac{\beta_i(X)}{\beta_j(Y)} \quad (23)$$

The potential of the cell,  $E_{\pm}$ , measured by the authors (when  $[\text{Am(Y)}(\text{CO}_3)_j] = [\text{Am(X)}(\text{CO}_3)_i]$ ), the value of the standard potential  $E^{\circ}(Y,X)$  taken from the literature and the ionic strength corrections,  $(F(I))$ , lead to the determination of the stability constant ratio:

$$\lg \frac{\beta_i(X)}{\beta_j(Y)} = \frac{E_{\pm} - E^{\circ}(Y,X)}{0.06} - (1-j) \lg [\text{CO}_3^{2-}] - F(I) \quad (24)$$

$$\text{where } F(I) = \Delta Z^2 \cdot D - \Delta \epsilon \cdot \tau \quad (25)$$

## RESULTS

### - Determination of the solid in equilibrium with the solution

We made a preliminary experiment in order to determine the time needed to reach equilibrium. We introduced some freshly prepared  $\text{Am-OH}(s)$  or  $\text{Am-CO}_3(s)$  into a 10 ml molar  $\text{NaHCO}_3$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution. Every 15 days, we sampled 1 ml of the solution and performed an X-ray analysis on the filtered solid. After two months of agitation, all the samples showed similar X-ray diffraction patterns. By analogy with the lanthanides [15] we identified the solid to be:  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)(s)$ . No evidence supporting the existence of  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(s)$  was found. The  $\text{Am-CO}_3(s)$  which was introduced in 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and agitated for 8 months was transformed into another solid ; in fact, this new

solid had an X-ray diffraction pattern similar to that of  $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$  [15]. However, this result must be reproduced and confirmed experimentally.

Some freshly prepared  $\text{Am-OH}(\text{s})$  was introduced into a 0.1M  $\text{NaHCO}_3$  + 2.9M  $\text{NaClO}_4$  solution into which we bubbled a  $\text{CO}_2$ -Ar (g) mixture of known composition. During the first month, the Am solubility decreased regularly. One month later, the solubility reached a stable value ( $\lg[\text{Am}(\text{III})]_{\text{t}} = -7.5$ ) the X-ray diffraction pattern indicated the presence of a well crystallized  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ . Then, most of the other cell measurements were obtained decreasing pH ( $\text{pH} < 7.8$ , corresponding to a dissolution of the solid). It was necessary to wait more than two days after a small pH change (0.2 pH units produced by a  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{HClO}_4^-$  solution addition) before a stable solubility was reached.

We also prepared closed batches containing 1 mg of  $\text{Am-OH}(\text{s})$  in  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  buffers ( $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$ ). X-ray analysis showed that  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  is well crystallized after 2 weeks of agitation at  $\lg[\text{CO}_3^{2-}] > -1.5$ , while more than 5 weeks are needed to achieve equilibria at  $\lg[\text{CO}_3^{2-}] < -1.5$ .

#### Solubility results

The experiment performed in the cell (under controlled  $\text{pCO}_2$ ) lasted 8 months, while those done in closed batches lasted 5 months. All our experimental points are presented in Table 2 and in Figure 2. Since the solutions in which  $[\text{HCO}_3^-]$  or  $[\text{CO}_3^{2-}]$  is less than 0.001M were not buffered, the pH was neither reproducible nor stable enough to obtain precise measurements. These points have therefore been excluded when interpreting the data.

The cell experiments run at different pH and  $\text{pCO}_2$  gave a single solubility curve versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \text{pH}}\right)_{[\text{CO}_3^{2-}]} = \left(\frac{\partial S}{\partial \text{pCO}_2}\right)_{[\text{CO}_3^{2-}]} = \left(\frac{\partial S}{\partial [\text{HCO}_3^-]}\right)_{[\text{CO}_3^{2-}]} = 0$$

This shows that the only reactions taking place are:

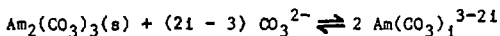


TABLE 2

SOLUBILITY EXPERIMENTAL RESULTS, AT  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$ ,  $\text{CaO}_4^-$

Table 2a : Results obtained for the "cell experiment"

Controlled $\text{pCO}_2$ (atm)	Measured pH	Calculated $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (eq. (6))	Measured $\lg S$
1	6.74	- 4.12	- 7.59
1	6.84	- 3.92	- 7.65
0.1	7.82	- 2.96	- 7.65
1	6.34	- 4.92	- 7.04
0.1	7.34	- 3.92	- 7.56
0.3	6.93	- 4.26	- 7.47
0.3	6.77	- 4.58	- 7.32
1	6.20	- 5.20	- 6.80
1	6.10	- 5.40	- 6.72
1	6.14	- 5.32	- 6.63
1	6.14	- 5.32	- 6.55
1	5.88	- 5.84	- 6.05
1	5.86	- 5.88	- 6.13
1	5.67	- 6.26	- 5.93
1	5.78	- 6.04	- 5.96
1	5.49	- 6.62	- 5.19
1	5.60	- 6.40	- 5.66
0.3	6.15	- 5.82	- 6.20
1	5.63	- 6.34	- 5.92
1	5.12	- 7.36	- 4.25
1	5.28	- 7.05	- 4.8.

Table 2b : Results obtained in the "Batch experiment"

Weeks of agitation:		2		10		20			
Known $[\text{CO}_3]_t$ (M) prepared with	Measured pH	Calculated $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (eq. (8))	Measured $\lg S$	Measured pH	Calculated $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (eq. (8))	Measured $\lg S$	Measured pH	Calculated $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ (eq. (8))	Measured $\lg S$
$10^{-4}$				6.34	- 7.27	- 4.74 b	3.73	- 9.88	- 4.35 b
$3 \cdot 10^{-4}$				6.50	- 6.63	- 6.85 b	7.03	- 6.10	- 5.04 b
$10^{-3}$				7.20	- 5.41	- 6.74 b	7.48	- 5.13	- 6.67 b
$3 \cdot 10^{-3}$				7.90	- 4.24	- 7.65 b	7.69	- 4.45	- 6.97 b
$10^{-2}$				8.12	- 3.50	- 7.56	8.47	- 3.17	- 7.54
$3 \cdot 10^{-2}$				8.15	- 3.00	- 7.34	8.45	- 2.71	- 7.23
$10^{-1}$				8.20	- 2.43	- 6.78	8.49	- 2.15	- 6.70
$3 \cdot 10^{-4}$	8.40	- 4.76	- 6.68 b	7.40	- 5.74	- 5.22 b	2.75	- 10.38	- 4.60 b
$10^{-3}$	8.46	- 4.18	- 6.73 b	8.10	- 4.52	- 7.65 b	7.75	- 4.87	- 6.82 b
$3 \cdot 10^{-3}$	8.45	- 3.71	- 7.25 b	8.48	- 3.68	- 6.89 b	8.15	- 4.00	- 8.22 b
$10^{-2}$	8.87	- 2.81	- 6.89 b	9.10	- 2.63	- 7.31	9.58	- 2.32	- 6.88
$2 \cdot 10^{-2}$	9.10	- 2.33	- 6.11 b	9.45	- 2.09	- 6.55	9.81	- 1.91	- 6.33
$5 \cdot 10^{-2}$	9.35	- 1.75	- 5.09 b	9.65	- 1.58	- 6.20	9.94	- 1.47	- 6.11
$10^{-1}$	9.59	- 1.31	- 5.63	9.70	- 1.26	- 5.60	10.14	- 1.11	- 5.61
$10^{-1}$	9.69	- 1.26	- 5.31						
0.2	9.73	- 0.94	- 5.00	9.70	- 0.96	- 5.07	10.12	- 0.82	- 5.15
0.5	10.09	- 0.43	- 4.21	9.79	- 0.52	- 4.11	10.23	- 0.39	- 4.35
1	10.30	- 0.08	- 3.93	9.92	- 0.17	- 4.07	10.37	- 0.07	- 4.18
1	10.14	- 0.11	- 3.60						
2	10.29	+ 0.22	- 3.51	9.95	+ 0.14	- 4.13	10.44	+ 0.24	- 4.22
3	10.18	+ 0.37	- 3.62	9.85	+ 0.28	- 4.19	10.38	+ 0.41	- 4.24

b:  $[\text{CO}_3]_t$  is too low to buffer pH. Hence these experimental results have been excluded when interpreting the data.

i: samples where  $[\text{Na}^+] > 3M$ .

FIGURE 2

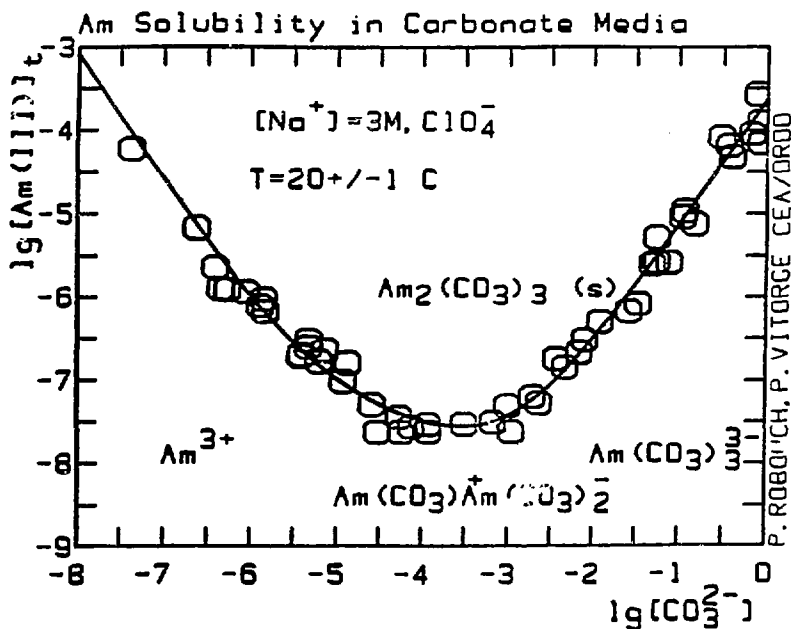


Figure 2: Americium solubility in carbonate media. The experimental points (Table 2) are measured varying pH: i) either under controlled  $\text{pCO}_2$  (0.1 ; 0.3 ; 1 atm); ii) or in closed batches ( $10^{-3} < [\text{CO}_3]_t < 1\text{M}$ )

The full drawn curve is calculated using the formation constants given in Table 4.



FIGURE 3

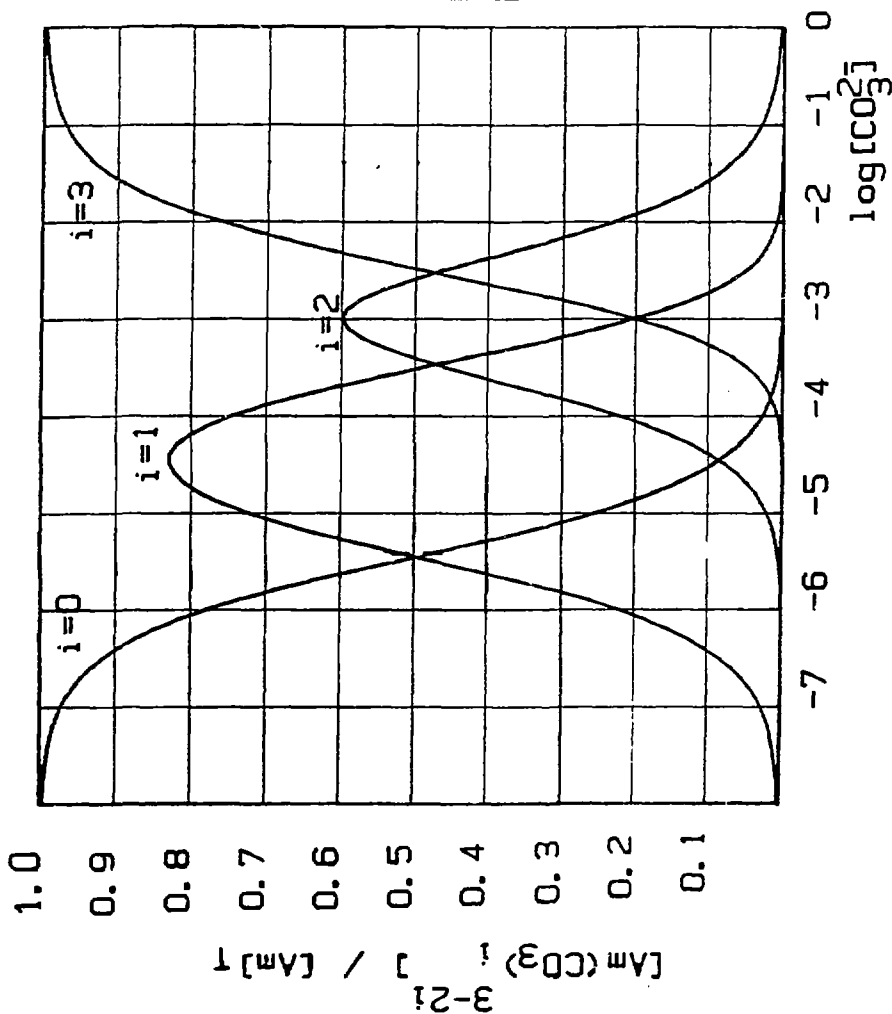


Figure 3: Predominance diagram of the Am(III)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system at I = 3M (NaClO<sub>4</sub>) and T = 20 ± 1°C (The formation constants are given in Table 4).

The batch experiment confirms this conclusion, in a more basic medium, at a lower  $p\text{CO}_2$ .

The values of the solubility and stability constant we obtained using the program described earlier are, for  $[\text{Na}^+] = 3 \text{ mol/l}$  (or  $3.5 \text{ mol/kg}$ ) medium:

$$\lg \beta_1 = 5.45 \pm 0.12$$

$$\lg \beta_2 = 8.92 \pm 0.15$$

$$\lg \beta_3 = 11.44 \pm 0.12$$

$$\lg K_s = -15.08 \pm 0.15 \quad (\text{for } \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})).$$

From these results, we construct the predominance area diagram of the americium carbonate complexes (Figure 3). As we had no evidence of the existence of the  $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$  complex below  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1\text{M}$ , we did a spectrophotometric study up to  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3\text{M}$ . The spectra were no different from the one obtained at  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5\text{M}$  for the limiting complex ( $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ). If a new complex should exist, its formation constant should be:  $\lg \beta_4 < 10$  (in  $[\text{Na}^+] = 3\text{M}$  medium).

## DISCUSSION

These data are convenient when predicting the behavior of americium in natural media. Hydroxide and bicarbonate are other important ligands in these systems and equilibrium data for these species are therefore reviewed in the following paragraphs.

### - Hydrolysis

Americium hydrolysis has been studied primarily by liquid-liquid extraction [2,4,20,24] and solubility measurement [19,21,22,23].

Table 3 is a review of the data found in the literature on hydrolysis. Here, we present the different species proposed by the authors, the stability or solubility constants measured, and the experimental conditions. From these informations we have deduced the following constants valid at  $I = 0$ :

TABLE 3

Am(III) HYDROLYSIS, ACCORDING TO THE LITERATURE

	Ref.	16	17	18	4	20	2	21	22	23	p.w	
	$\Delta\epsilon$	$\Delta Z^2$	$I(\text{mol/kg})$	0	0	0			0.0015	0.1, 0.2	0.1-0.3	0
$\text{Am}(\text{OH})_2^{2+}$	0.05	- 4	$\log^* \beta_1$	- 5.80	- 6	- 8	- 7.5	- 7.54	< - 8.04	- 7.7	- 6.56	- 6.6
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	0.01	- 6	$\log^* \beta_2$	- 13.0	- 13	- 16.9		- 15.15	- 17.06	- 16	- 14.08	- 14.6
$\text{Am}(\text{OH})_3^0$	0.02	- 6	$\log^* \beta_3$	- 21	- 21	- 26.5			< -27.49	- 24.3	- 23.56	- 24.6
$\text{Am}(\text{OH})_4^-$			$\log^* \beta_4$	- 30	- 31	- 37.1			< -40.5	< -34.5		< - 39.4
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$	- 0.02	6	$\log^* K_B$	12	14	18.6			17.54	15.9	14.84	15.0
				Estimations			liquid-liquid extraction		Solubility			

where  $\log^* \beta_1 = \log \{ \text{Am}(\text{OH})_2^{2+} \} / \{ \text{Am}^{3+} \} \cdot \{ \text{H}^+ \}^2$  and  $\log^* K_B = \log \{ \text{Am}^{3+} \} / \{ \text{H}^+ \}^3$ .

$$\lg^* \beta_1(0) = - 6.6 \pm 0.8$$

$$\lg^* \beta_2(0) = - 14.6 \pm 0.5$$

$$\lg^* \beta_3(0) = - 25.6 \pm 0.5$$

$$\lg^* \beta_4(0) < 39.4$$

$$\lg^* K_s(0) = 15.0 \pm 0.5$$

The uncertainties in the constants are fairly large, which may be due to pH errors in the measurements (it is seldom clear whether the different authors measured  $[H^+]$  or  $a_{H^+}$ , or whether they took into account liquid junction potentials), errors in the chemical model used (e.g. neglect of an important species) or errors in the procedure used for extrapolation to  $I = 0$ . Nevertheless, this level of precision is quite sufficient for some migration predictions, but it is not good enough to compare the relative importance of hydroxide complexes and complexes formed by other ligands such as  $CO_3^{2-}$  or humic acids.

Up to pH = 13, solubility measurements [21,22,23] show that, with a 10% precision, no anionic species is formed:

$$\frac{[Am(OH)_4^-]}{[Am(OH)_3^0]} = \frac{* \beta_4}{* \beta_3 [H^+]} < 0.10 \quad (24)$$

$$\text{i.e. } \lg^* \beta_4(0) < - 39.4$$

The same kind of calculation has been performed for the mixed and carbonate complexes (Table 4).

#### - Carbonate complexation

Many authors propose that different carbonate and hydroxide complexes, some mixed, are formed in Am(III)-H<sub>2</sub>O-carbonate system; for example  $Am(HCO_3)_i^{3-i}$  [2];  $Am(CO_3)_j^{3-2j}$  [2,4,5,17];  $Am(OH)_x(CO_3)_y^{3-x-2y}$  [2, 3,5,17].

Table 4 is a review of the literature on carbonate complexation. As we did for hydrolysis, we present the different species proposed by the authors, the values of the equilibrium constants, and the experimental conditions. As our experiment has demonstrated that no mixed  $OH^-/CO_3^{2-}$  complexes are formed, we here reinterpreted all the publications to see if

TABLE 4

Am(III)-OH-CO<sub>2</sub> SYSTEM, ACCORDING TO THE LITERATURE

Ref.	[2]	[4]	[17]	[5] 0.1-0.3M KIM	our reinter- pretation	p.w 3.5	Calculated values (eq. (16))						
	I(mol/kg)NaC#O <sub>4</sub> 0.2	1	0				-Δε	ΔZ <sup>2</sup>	1.05	0.5	0.3	0.1	0
Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>		5.81	6.5	4.84	6.5	5.45	0.24	- 12	5.40	5.64	5.85	6.35	7.62
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	11.45	9.72	11.0	10.58	11.8	8.92	0.33	- 16	8.92	9.22	9.42	10.12	11.82
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>			14.5	12.91	13.4	11.44	0.40	- 12	11.04	11.14	11.34	11.74	13.04
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>5-</sup>						< 10							
Am <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (s)			- 31		- 17.5	-15.08	-0.37	15	-14.98	-15.38	-15.68	-16.48	-17.58
Am(OH)(CO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup>				12.20		<10.3*							
Am(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>				18.3		<15.4*							
Am(OH)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	15.57		12.5	16.2		<12.5*							
Am(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4.79					< 1.9*							
Am(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8.15					< 3.8*							
Am(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>0</sup>						< 4.7*							
Am(OH)(CO <sub>3</sub> )(s)				-21.03		>-16.6*							
		liquid liquid extraction	esti- mation	solubility									

\*. estimated values from  
experimental results  
(10<sup>-4</sup> < pCO<sub>2</sub> < 1 atm.)

they are compatible with our proposed chemical model. The recalculation of the values of  $\beta_1$  and  $K_s$  at different ionic strength was made using S.I.T.

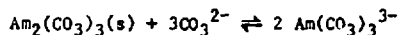
Lundqvist [4] measured the distribution coefficient  $D$  of  $^{241}\text{Am}$  between 100% TBP and 1M  $\text{NaClO}_4$  saturated with  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2 = 0.1$  or  $1.0$  atm) at different pH. He showed that the complexation depends on  $[\text{CO}_3^{2-}]$  only, and that the maximum slope of  $\lg(D/D_0)$  versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  is 2.0. This finding suggests the existence of  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ , in agreement with our model. Since  $[\text{Am}]_t$  is lower than the americium solubility, this indicates that the carbonate complexes are monomeric.

Bidoglio [2] performed a similar solvent extraction experiment at a 0.2M  $\text{NaClO}_4$  ionic strength. The aqueous phase was a  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  mixture and the range of pH and  $[\text{CO}_3]_t$  were:

$$8 < \text{pH} < 9 \quad \text{and} \quad 1 < [\text{CO}_3]_t < 5.6 \text{ M.}$$

The slopes of the curves  $\ll \lg K_d \text{ v.s. pH} \gg$  and  $\ll \lg K_d \text{ v.s. } \lg [\text{HCO}_3^-] \gg$  indicate that the predominant species is  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ .

In a previous study, Shiloh [3] described the solubility of  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  using a solubility technique in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solutions, with concentrations between 0.12 and 0.62M. The plot of  $\lg[\text{Am}(\text{III})]_t$  v.s.  $\lg[\text{K}_2\text{CO}_3]$  is linear with a slope 2.0. He concluded that a mixed complex,  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , was formed. However, Shiloh did not take into account the influence of the ionic strength (which is dramatic under his particular experimental conditions). We made a recalculation of this data, correcting for ionic strength effect using the S.I.T. This shows that the only complex that would lead to a 2.0 slope is  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Consequently, we suggest that the equilibrium Shiloh studied was:



Kim [5,19] started his solubility experiments in carbonate media ( $I = 0.1$ - $0.3\text{M}$ ) with freshly precipitated  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ . When interpreting the solubility results, he assumed the solid phase to be  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)(\text{s})$  and found mixed complexes  $\text{Am}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$  ( $x = 1$  or  $2$  and  $y = 1$  or  $2$ ). As seen earlier, one cannot distinguish two different complexes having the same

basicity ( $\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ , for example), if the solubility experiments are made at constant  $p\text{CO}_2$ . This was the case in Kim's study and we have therefore reinterpreted his data (Table 4) by using our experimental observations that no mixed complexes should form under the conditions studied by Kim, and that the stable solid phase should be  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  rather than  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$  as suggested by Kim.

The large difference between the solubility products (Table 4) obtained from Kim's reinterpreted data and the value we calculated using S.I.T. can be attributed: i) to a less soluble solid in Kim's case, due to a better crystallization and/or ii) to improper specific interaction coefficient estimation. In any event, we must note that Bidoglio [2] confirms (at varying pH and  $[\text{CO}_3]_{\text{T}}$ ) our model, even if his experiment was run under chemical conditions similar to Kim's.

The main errors - when comparing numerical results from different authors - come primarily from pH measurements as we stated earlier in the case of hydrolysis.

The ionic strength corrections show that our model and the S.I.T. describe all the different results presented in the literature very well. We obtain, at  $I = 0$ :

$$\begin{aligned} \lg\beta_1(0) &= + 7.6 \pm 0.5 \\ \lg\beta_2(0) &= + 11.8 \pm 0.5 \\ \lg\beta_3(0) &= + 13.1 \pm 0.5 \\ \lg K_s(0) &= - 17.6 \pm 0.5 \quad \text{for } \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}). \end{aligned}$$

#### - Bicarbonate and mixed complexes

We demonstrated that only  $\text{CO}_3^{2-}$  ion form complexes under the experimental conditions studied by us and the other authors. If bicarbonate or mixed complexes exist, their relative concentration is too low to be detected, considering the precision of our experimental method. Estimations of the formation constants of such complexes are presented in Table 4.

#### - Am(III) in underground water conditions

Hydroxide and carbonate complexes determine the predominant forms

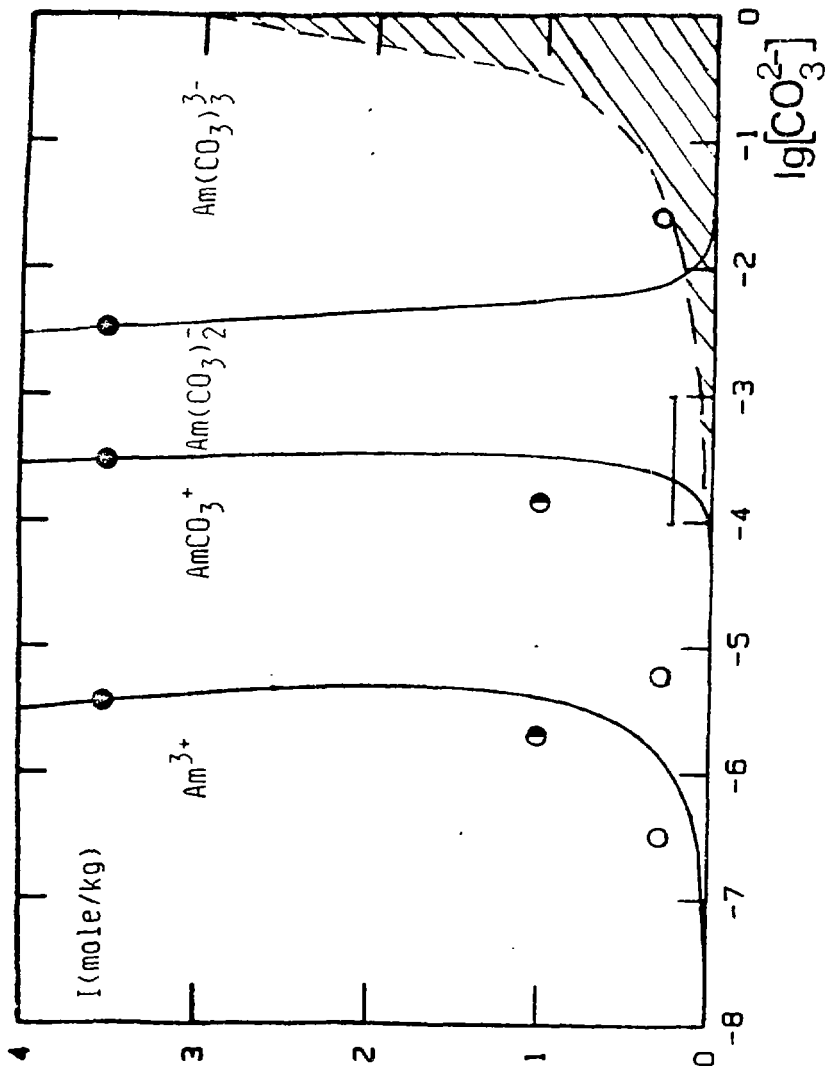


Figure 4:  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3$  stability domain versus  $I$  comparison of the complexing constants from the literature, obtained at different ionic strength

● present work ; ○ Ref. [4] ; ○ Ref. [5] reinterpreted by us (Table 4) ; --- Domain where  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  is the predominant species, as pointed in [2].



I = 3M (NaClO<sub>4</sub>)

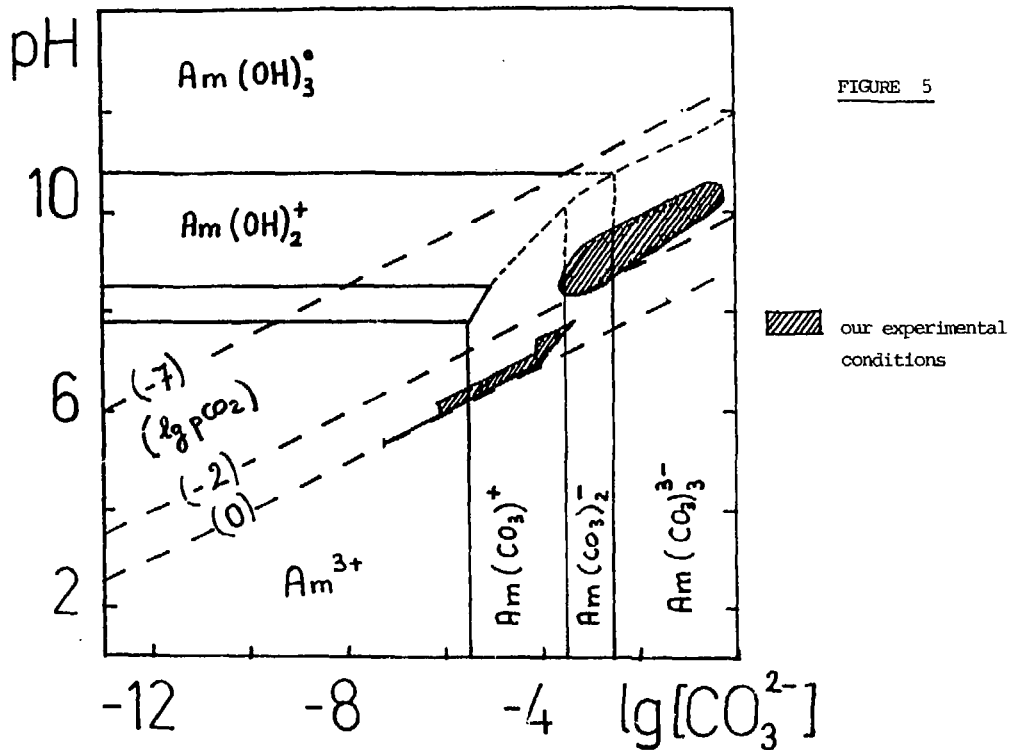


FIGURE 5

Figure 5: Hydrolyzed species and carbonate complexes as a function of pH and  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ .

of Am(III) in the  $\text{OH}^- - \text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  medium. We have summarized the predominant species in Figure 5: a) hydroxide complexes versus pH and b) carbonate complexes versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ . We conclude that the only existing Am(III) complexes are  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$  at  $-3.5 < \lg p\text{CO}_2 < 0$ . At very low  $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2 < 10^{-7}$  atm), only hydrolysis will occur [25]. As no experimental results are available at the intermediate  $p\text{CO}_2$  ( $-7 < \lg p\text{CO}_2 < -3.5$ ), we extrapolated the diagram assuming the existence of hydrolyzed species only. This hypothesis must be confirmed experimentally, in order to determine whether new  $\text{Am}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y^{3-x-2y}$  complexes can be formed under these  $p\text{CO}_2$  conditions.

As underground water conditions ( $p\text{CO}_2 > 10^{-3}$  atm and  $\text{pH} = 8.5 \pm 1$  [1]) are similar to those we studied, the soluble americium species present should be:  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  [25]. In the interstitial water of concrete ( $p\text{CO}_2 = 10^{-13}$  atm and  $\text{pH} = 12 \pm 1$ ) the only Am(III) species present should be:  $\text{Am}(\text{OH})_3^0$ ; solubility is then very low ( $\lg [\text{Am(III)}]_t < -9$ ).

#### - AMERICIUM III OXIDATION

In aqueous solution, it is quite difficult to oxidize  $\text{Am}^{3+}$  to the valence state V ( $\text{AmO}_2^+$ ) or VI ( $\text{AmO}_2^{2+}$ );  $\text{Am}^{4+}$  usually disproportionates. Bourges [6] measured the redox potentials of the (Am(VI)/Am(V)) and (Am(IV)/Am(III)) redox system in concentrated carbonate media.

The  $\text{Am(VI)/Am(V)}$  potential is found to be independent of pH. Consequently, Am(V) and Am(VI) complexes have the same stoichiometry in this media. By comparison with the limiting complexes of other actinides, we assume that the soluble species are:  $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{5+}$  and  $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{4+}$ . The plot of the experimental values ( $E_{\frac{1}{2}}$ ) versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  fits closely the curve obtained from equation (25) (where  $\Delta Z^2 = 9$  and  $\Delta \epsilon = +0.05$ ) (Figure 6). As the standard potential is  $E^0(\text{AmO}_2^{2+}, \text{AmO}_2^+) = 1.61$  V/NHE [26] we deduce, from equation (24):

$$\lg(\beta_3(\text{V})/\beta_3(\text{VI})) = -14 \pm 2 \quad \text{at } I = 0$$

TABLE 5

DETERMINATION OF THE FORMAL REDOX POTENTIALS USING BOURGES' EXPERIMENTAL DATA [6]

$$E^{\circ'}(VI/V) = 0.964 \text{ V/NHE and } E^{\circ'}(IV/III) = 0.916 \text{ V/NHE}$$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(VI) (*10 <sup>4</sup> )	(III) (*10 <sup>3</sup> )	(III) (*10 <sup>3</sup> )	(V)=(IV) (*10 <sup>4</sup> )	(VI) (*10 <sup>6</sup> )	E (V/NHE)	lgL	L(M)	I	pH	E <sup>o'</sup> (V/IV)	E <sup>o'</sup> (V/III)	E <sup>o'</sup> (VI/IV)	K
3.100	3.100	0.672	2.428	0.672	0.9305	-0.158	0.694	3.389	9.346	3.193	2.048	1.678	1.432
3.381	2.819	0.511	2.308	1.073	0.9440	-0.094	0.805	3.610	9.448	3.223	2.058	1.693	1.176
2.755	3.445	1.086	2.359	0.396	0.9175	-0.156	0.698	3.397	9.350	3.180	2.039	1.674	1.424
2.657	3.543	1.278	2.265	0.392	0.9183	-0.105	0.785	3.570	9.431	3.194	2.042	1.683	1.220
2.480	3.720	1.534	2.186	0.294	0.9117	-0.113	0.771	3.543	9.418	3.186	2.037	1.679	1.250
average								3.5 ± 0.1	9.40 ± 0.05	3.200 ± 0.020	2.045 ± 0.010	1.680 ± 0.007	1.30 ± 0.15

\* List of necessary equations:

$$[Am]_c = (III)_o + (VI)_o = 6.2 \cdot 10^{-4} M$$

$$1-2-3 \quad ((VI)_o, (III)_o, (IV)) = ([Am(VI)]_o, [Am(III)]_o, [Am(III)]) [6]$$

$$4 \quad (IV) = (V) = (III)_o - (III) = \Delta$$

$$5 \quad (VI) = (VI)_o - \Delta$$

$$6 \quad E = E^{\circ'}(V/V) + 0.06 \lg(VI)/(V)$$

$$7-8 \quad \lg L = [E^{\circ'}(IV/III) - E + 0.06 \lg((IV)/(III))]/0.12$$

$$L = [CO_3^{2-}] \quad (HL = [HCO_3^-])$$

$$9 \quad I = 2(1+L) \text{ since } L + HL = 2M$$

$$10 \quad pH = -\lg(HL/K_1 L) \text{ where } \lg K_1 = 9.62 \text{ (at } I = 3M)$$

$$11 \quad E^{\circ'}(V/IV) = E - 0.12(\lg L - 2pH)$$

$$12 \quad E^{\circ'}(V/III) = E + 0.12 pH - 0.03 \lg((V)/(III))$$

$$13 \quad E^{\circ'}(VI/III) = E + 0.08 pH - 0.02 \lg((VI)/(III))$$

$$14 \quad K = \frac{(IV) \cdot (V)}{(III) \cdot (VI) \cdot L^2}$$

The  $\text{Am(IV)/Am(III)}$  potential is found to decrease regularly with  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . This can be explained if we assume the presence of the limiting complexes:  $\text{Am}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ . As previously, the plot of the experimental values  $E_1$ , versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  (Figure 6) is in good agreement with the theoretical curve obtained from equation (25) (where  $\Delta Z^2 = -19$  and  $\Delta \epsilon = +0.01$ ). As  $E^\circ(\text{Am}^{4+}, \text{Am}^{3+}) = 2.62 \text{ V/NHE}$  [27], we obtain:

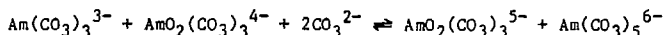
$$\lg \beta_3(\text{III})/\beta_3(\text{IV}) = -23 \pm 2 \quad \text{at } I = 0$$

As we already calculated  $\lg \beta_3(\text{III})$  from our solubility data, we obtain:

$$\lg \beta_5(\text{IV}) = 40 \pm 2 \quad \text{at } I = 0 \text{ M}$$

This estimated value is in fair agreement with those obtained for U(IV) [28] and Pu(IV) [29] ( $\lg \beta_5(\text{IV}) = 40$  and  $44$  respectively). From the redox data, it is obvious that Am(IV) should disproportionate when  $[\text{CO}_3^{2-}]$  decreases, because the extrapolation of  $E_1(\text{IV/III})$  (dashed line, Figure 6) indicates that Am(IV) becomes a stronger oxidant than Am(VI) at lower  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ .

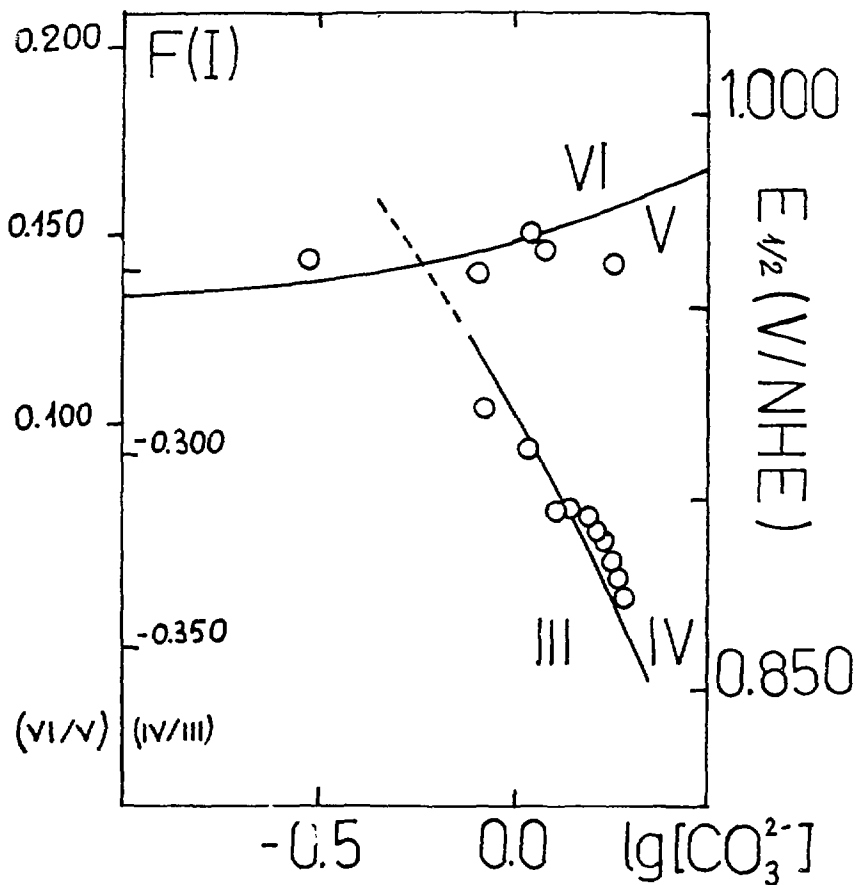
The measured formal potential give an information on the equilibrium constant  $K$ , of the following reaction:



in fact,  $\lg K = (E^\circ(\text{VI/V}) - E^\circ(\text{IV/III}))/0.06 = 0.8$ .

To study this reaction, Bourges [6] performed another redox experiment using rapid spectrophotometry. He mixed Am(III) and Am(VI) carbonate solutions (of known initial concentration  $(\text{III})_0$  and  $(\text{VI})_0$ ), and measured Am(III) concentration (III), when equilibrium was reached. From mass balance equations, he deduced the concentration of the other oxidation states (IV, V, VI). We used Bourges' experimental measurements to estimate the formal redox potentials of the non reversible systems ((VI/III) or (VI/IV) or (V/III)). Using the procedure indicated in Table 5 (where all the formulas are given) we will first calculate the potential of the solution,  $E$ ,

Figure 6: Redox potentials ( $E_1$ ) of the (Am(VI)/Am(V)) and (Am(IV)/Am(III)) systems, in carbonate media. The experimental points have been measured by Bourges [6]. The full drawn curve has been calculated taking into account the existing complexes and ionic strength corrections (F(I): equ. (25)).



using  $E^{\circ}(VI/V)$  determined previously ; we will then determine the free carbonate concentration (using  $E^{\circ}(IV/III)$ ). This is enough to calculate all the other parameters of the solution: ionic strength, pH,  $E^{\circ}(V/IV)$ ,  $E^{\circ}(V/III)$ ,  $E^{\circ}(VI/III)$  and the equilibrium constant  $K$ , as defined earlier.

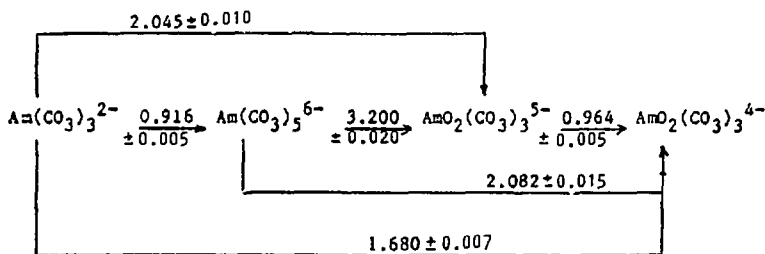
Assuming an error of 2% on  $III_0$ ,  $III_0$  and  $IV_0$ , we have evaluated the expected error on the different constants ( $E^{\circ}(Y,X)$  and  $K$ ) determined from the five experimental points. The standard deviation is of the same order of magnitude as the experimental error.

The quite small discrepancy between the two values of  $\lg K$  (0.8 and 1.3) can be due to the following reasons:

- some experimental parameters have been calculated and not measured (pH for example),
- rapid spectrophotometric technique does not give enough time for the reaction to reach equilibrium.

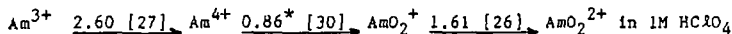
Still a good estimate of such a constant can be  $\lg K = 1.1 \pm 0.3$ .

We now present the redox potential diagram of americium in carbonate medium ( $[NaHCO_3] + [Na_2CO_3] = 2M$ ):



(pH = 9.4 ;  $[NaHCO_3] + [Na_2CO_3] = 2M$  ;  $[CO_3^{2-}] = 0.75 \pm 0.05$ )

we compare it to a similar americium diagram, obtained from the literature, in acidic solutions (1 M HClO<sub>4</sub>) :



all the potentials are given in V/NHE.

\* This value seems too low; it would lead to  $\lg\beta_3(\text{IV}) = -3$  (at  $I = 0 \text{ M}$ ) which is 9 order of magnitude lower than the  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  formation constant [31]; we would rather suggest  $E^\circ(\text{AmO}_2^+, \text{Am}^{4+}) = 1.4 \pm 0.2 \text{ V/NHE}$ .

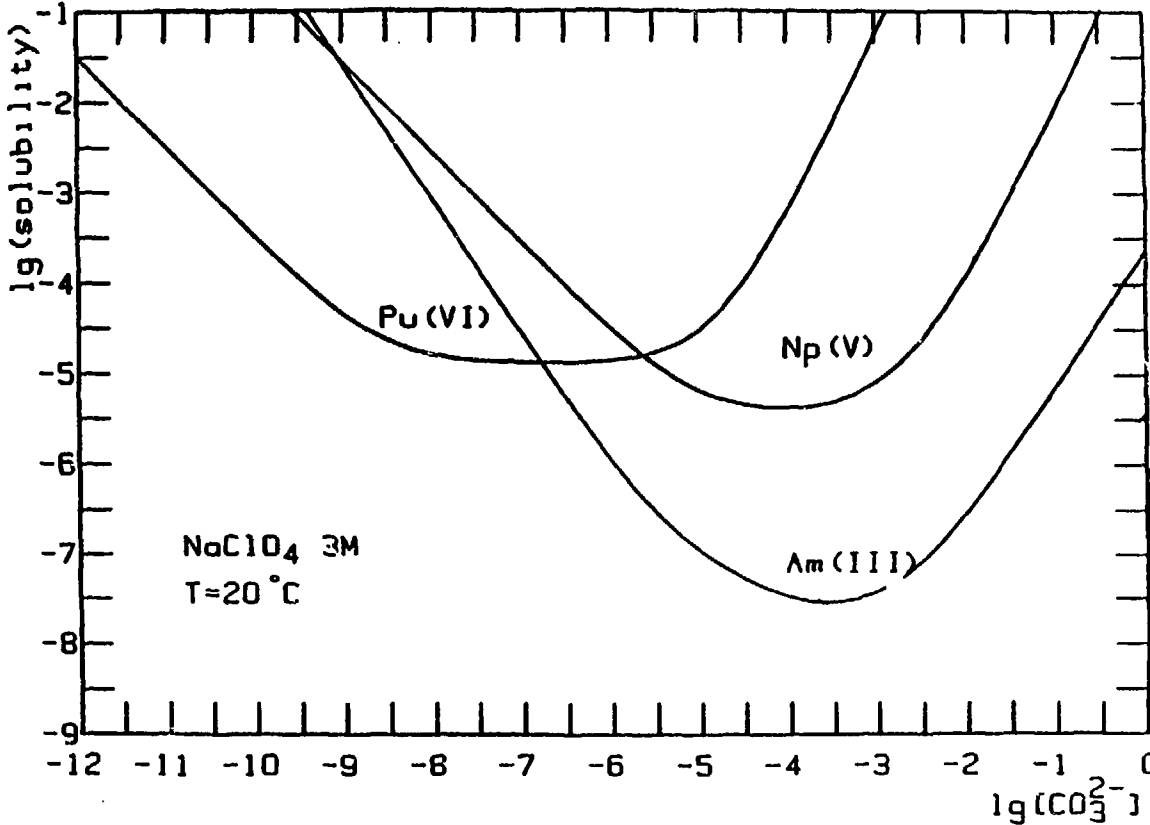
To draw the americium Pourbaix diagram in carbonate media, we use: i) the redox potential diagram obtained at  $\text{pH} = 9.4$ , ii) our  $\text{Am}(\text{III})$  carbonate complexing constants and those estimated for  $\text{Am}(\text{V})$  and  $\text{Am}(\text{VI})$  carbonate complexes (by analogy to  $\text{Np}(\text{V})$  [31] and  $\text{Pu}(\text{VI})$  [32],  $\text{U}(\text{VI})$  [10], [33]) (Figure 7).

We present a  $E \text{ v.s. } \lg[\text{CO}_3^{2-}]$  diagram, in which we show the influence of the  $\text{CO}_2$  partial pressure (Figure 8). Even if the four oxidation states of americium coexist under the conditions studied by Bourges, the III and VI valences are the major ones present at lower pH. Still the V valence has a narrow domain of existence at  $1.2 < E < 1.6 \text{ V/NHE}$  and  $-12 < \lg[\text{CO}_3^{2-}] < -5$

Figure 8 shows that the only species present in the water electroactive domain are the  $\text{Am}(\text{III})$  carbonate complexes; this result confirms that it is quite difficult to oxidize this valence; Magirius [34] observed spontaneous oxidation of  $\text{Am}(\text{III})$  to  $\text{Am}(\text{V})$  due to  $\text{Cl}^-$  radiolysis during an americium solubility study in  $5\text{M NaCl}$  [34]. This study was connected with a program of waste disposal in salt. The stability domain of  $\text{Am}(\text{V})$  due to spontaneous oxidation is represented by the dashed region in figure 8.

This diagram is valid for low americium concentrations; in fact, we did not take into account the formation of precipitate. When the americium concentration is increased, americium III and VI are stabilized by the formation of  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  and  $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$ ; as a result,  $\text{Am}(\text{V})$  disproportionates.

# Solubilities of Actinides in Carbonate Media



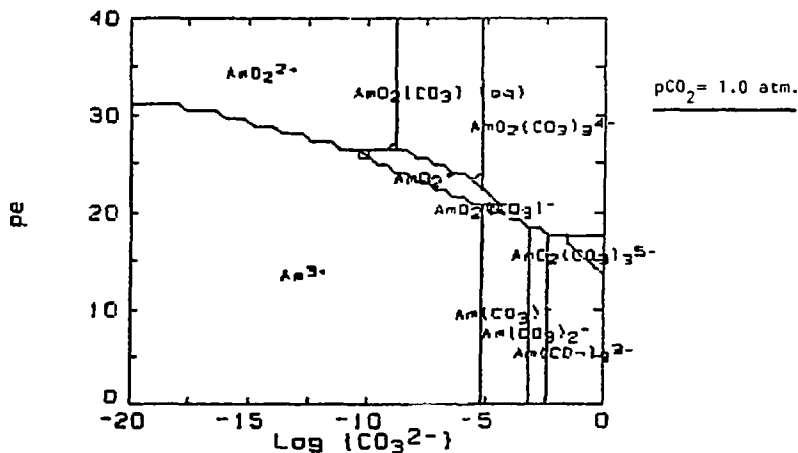
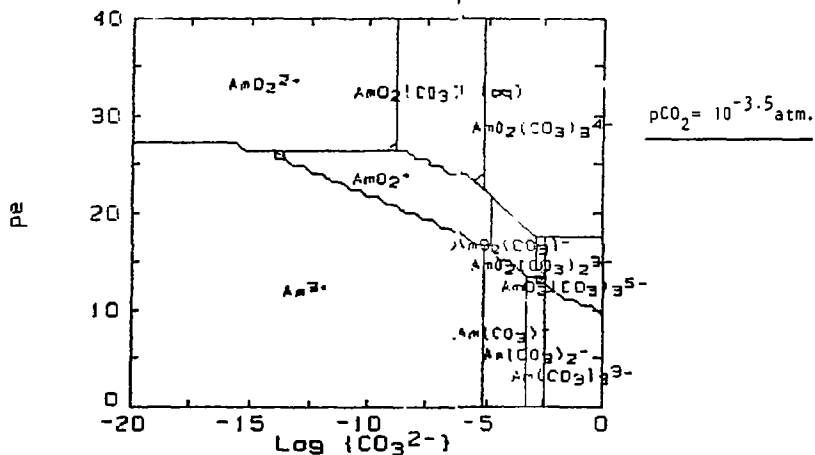
P. Vitorge, P. Robouch CEA DRDD

Figure 7: Comparison of the solubilities of different actinides at different valences, in 3M NaClO<sub>4</sub>:

Pu(VI): PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s) [32] ; Np(V): NaNp<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s) [31] ;  
Am(III): Am<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(s) (present work).



Figure 8: Pourbaix diagram for americium in carbonate media:  $[Am]_t$  is very low (trace level); no polynuclear species, no mixed complexes, no solid and no colloid formation have been considered.



The diagram shows the influence of  $p\text{CO}_2$ : a reasonable decrease of  $p\text{CO}_2$  stabilizes Am(V). Of course, if  $p\text{CO}_2$  is too low (as in concrete interstitial waters, for example), this diagram is not valid, because hydrolysis is then the predominant phenomenon in solution.

In conclusion, for diffusion and migration calculations in usual groundwater conditions, the only species to be considered are the trivalent americium hydroxy or carbonate complexes ( $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ). In strongly oxidizing media, like those found in salt waste repositories, the Am(V) complexes should also be taken into account, due to radiolysis; Am(V) does not disproportionate rapidly and is usually much more soluble than Am(III) (Figure 7).

#### ACKNOWLEDGMENT

This work received some financial support from CCE contract WAS 83 and 85.361.7 (Ss) and FI 1W.0035. It has been performed within the framework of cooperation between CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) - FRANCE, and SKB (Swedish Nuclear Fuel Supply Co) - SWEDEN.

We wish to thank Mrs. O. MICHAU and Mr. Ch. DAUTEL for their assistance and Mr. J. MASSE (CEA.DGR/SEP/SCPCR) who sampled the solids and obtained the X-ray diffraction patterns. We also thank J. BOURGES for useful discussion on Am-CO<sub>3</sub> chemistry.

We would especially like to acknowledge the assistance of Professor I. GRENTHE, whose constant advice and support were invaluable for the completion of our work and manuscript.

REFERENCES

- [1] B. SKYTTE JENSEN  
Report: RISO-R-430 (1980).
- [2] G. BIDOGLIO  
Radiochem. Radioanal. Lett. 53 (1982) 101.
- [3] M. SHILOH ; M. GIVON ; Y. MARCUS  
J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 1807.
- [4] R. LUNDQVIST  
Acta Chem. Scand. A36 (1982) 741.
- [5] M. BERNKOPF ; J.I. KIM  
Thesis: Institut für Radiochemie Technische Universität München -  
RCM - 02884 (1984).
- [6] J.Y. BOURGES ; B. GUILLAUME ; G. KOEHLI ; D.E. HOBART ; J.R. PETERSON  
Inorg. Chem. 22 (1983) 1179
- [7] L.G. SILLEN ; E. MARTEL  
in "Stability Constants of Metal Ion Complexes" The Chem. Soc. Special  
Publication N.17, London (1964).
- [8] D. FERRI ; I. GRENTHE ; S. HIETANEN ; F. SALVATORE  
Acta Chem. Scand. A37 (1983) 359.
- [9] Ph. CAUCHETIER ; C. GUICHARD  
in "Americium and Curium Chemistry and Technology" (N.M. Edelstein et  
al. Eds. ) (1985) p. 115.
- [10] I. GRENTHE ; D. FERRI ; F. SALVATORE ; F. RICCIO  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 2439.
- [11] a) E.A. GUGGENHEIM - Application of Statistical Mechanics, Clarendon  
Press, Oxford (1966).  
b) G. SCATCHARD - Chem. Rev. 19 (1936) 309.

- [12] L. CIAVATA  
Am. Chim. (Rome) 70 (1980) 551.
- [13] G. BIEDERMANN ; J. BRUNO ; D. FERRI ; I. GRENTHE ; F. SALVATORE ;  
K. SPAHIU  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 12 (1982) 791.
- [14] D. FERRI ; I. GRENTHE ; F. SALVATORE  
Inorg. Ch'm 22 (1983) 3162.
- [15] M. LESKELA ; L. NIINISTO  
in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth (K.A.  
Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Eds.), North Holland (1986), Vol. 3,  
Chap. 56.
- [16] C.F. BAES ; R.E. MESMER  
The Hydrolysis of Cations, (John Wiley and Sons Eds.) New York (1976).
- [17] B. ALLARD  
in Actinides in Perspective, (N.M. Edelstein, Ed.) Pergamon Press  
(1982), p. 553.
- [18] S.L. PHILIPS  
Report: LBL - 14313 (1982).
- [19] J.I. KIM  
in Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides (A.J. Freeman ;  
C. Keller, Eds.) Amsterdam (1986), Vol. 4, Chap. 8.
- [20] M.S. CACECI ; G.R. CHOPPIN  
Radiochimica Acta 33 (1983) 101.
- [21] D. RAI ; R.G. STRICKET ; D.A. MOORE ; J.L. RYAN  
Radiochimica Acta 33 (1983) 201.
- [22] R.J. SILVA  
Report: LBL - 15150 (1982).

- [23] J.I. KIM ; M. BERNKOPF ; Ch. LIERSE ; F. KOPPOLD  
in Geochimical Behavior of Disposed Radioactive Waste (S. Barney ;  
J.D. Navratil ; W.W. Schultz ; ACS Symp. Ser. 246, Am. Chem. Soc.)  
(1984) p. 115.
- [24] B. DESIRE ; M. HUSSONNOIS ; R. GUILLAUMONT  
C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C269 (1969) 448.
- [25] V. MOULIN ; P. ROBOUCH ; P. VITORGE ; B. ALLARD  
to be published in Radiochimica Acta, and presented at MIGRATION'87,  
Munich (September, 1987).
- [26] Ch. RIGLET ; I. GRENTHE ; P. VITORGE  
to be published in Inorg. Chim. Acta 133 (1987).
- [27] L.R. MORSS ; J. FUGER  
J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (1981) 2059.
- [28] L. CIAVATTA ; D. FERRI ; I. GRENTHE ; F. SAVALTORE ; K. SPAHIU  
Inorg. Chem. 22 (1983) 2088.
- [29] Ch. LIERSE ; K. BUPPELMANN ; J.I. KIM  
to be published in Radiochimica Acta, and presented at MIGRATION'87,  
Munich (September, 1987).
- [30] L. MARTINOT ; J. FUGER  
in Standard Potentials in Aqueous Solutions (A.J. Bard ; R. Parsons ;  
J. Jordan, Eds.) IUPAC, Marcel Dekker, Inc. New York (1985).
- [31] I. GRENTHE ; P. ROBOUCH ; P. VITORGE  
J. of Less Common Metals 122 (1986) 255.
- [32] P. ROBOUCH ; P. VITORGE  
to be published in Inorganica Chimica Acta 140 (1988) 239, and presen-  
ted at 2<sup>d</sup> ICLA, Lisbon (April, 1987).
- [33] I. GRENTHE ; Ch. RIGLET ; P. VITORGE  
Inorg. Chem., 25 (1986) 1679.

- [34] S. MAGIRIUS ; W.T. CARNALL ; J.I. KIM  
Radiochimica Acta 38 (1985) 29.

### III.2. L'AMERICIUM ET LES LANTHANIDES TRIVALENTS EN MILIEU CARBONATE

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus pour le système américium - carbonate, aux données de la littérature concernant le système "lanthanide trivalent -  $\text{CO}_3^{2-}$ ".

Le comportement chimique de l'yttrium ( $^{39}\text{Y}$ , élément situé au-dessus du lanthane dans le tableau périodique, appartenant au groupe de transition III) est semblable à celui du terbium ( $^{65}\text{Tb}$ ) et du dysprosium ( $^{66}\text{Dy}$ ) (tous deux appartenant à la série des lanthanides). Il apparaît que ces trois éléments ont des rayons ioniques voisins (Figure III-1).

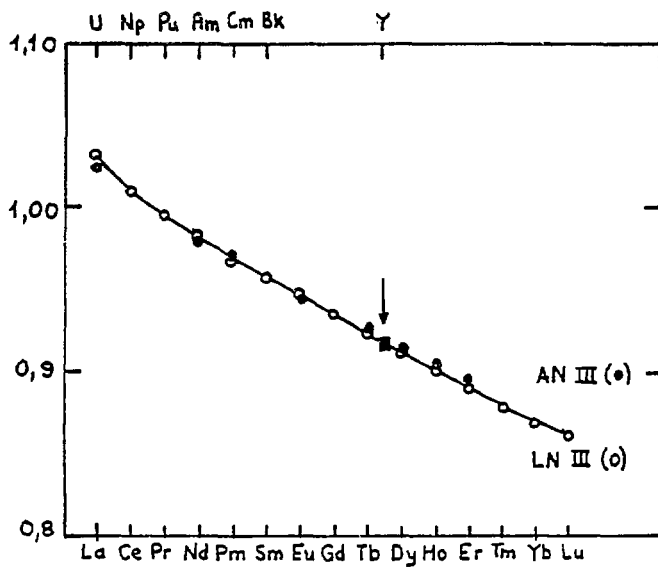
En général, les éléments analogues, ayant le même rayon ionique, ont, à la même valence, des caractéristiques thermodynamiques semblables et des structures cristallographiques similaires. Tenant compte des "contractions" lanthanidiques et actinidiques (dûes à l'écrantage partiel d'un électron par un autre électron de la même couche 4f ou 5f) qui correspondent à la diminution du rayon ionique ( $r_i$ ) avec l'accroissement du numéro atomique, nous comparons entre eux (Figure III-1) les éléments de série f (lanthanides et actinides).

Contrairement à l'analogie "numéro atomique" qui ferait correspondre l'américium trivalent ( $5f^6$ ) à l'euporium, Eu, ( $4f^6$ ), c'est le néodyme, Nd ( $4f^3$ ) qui semble avoir le même rayon ionique :  $r(\text{Nd}) = r(\text{Am})$  (Figure III-1). Il n'est cependant pas exclu que le cerium, Ce, et l'Eu aient des comportements chimiques semblables.

Nous allons présenter une revue bibliographique du système "lanthanide - carbonate" en considérant :

- a) les complexes carbonates en solution,
- b) les solides carbonatés.

Figure III-1



Rayons ioniques des actinides  
et lanthanides trivalents

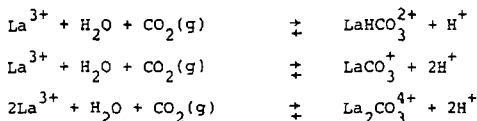


Tableau III.1 Revue bibliographique du système M(III) - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Equilibres	M :	Ce	Y	La	Eu	Am	Eu	Am	Am
$M^{3+} + iCO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_i^{3-2i}$	(i = 1)	6,32	6,1	5,67	5,94	5,81	5,9	5,7	5,45
	(i = 2)	11,1			10,72	9,72	10,6	9,5	8,92
	(i = 3)	12,6							11,44
	(i = 4)	13,7							<10
$MCO_3^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_2^-$		4,78			4,80	3,90	4,7	3,8	3,47
$M^{3+} + H_2O + CO_2(g) \rightleftharpoons M HCO_3^{2+} + H^+$			5,4	- 6,59					
$2 M^{3+} + H_2O + CO_2(g) \rightleftharpoons M_2CO_3^{4+} + 2H^+$			-10,1	-10,71					
	[NaClO <sub>4</sub> ](M)	3	3	3	1		3		3
		FERRI [26]	SPAHIU [25]	CIAVATTA [24]	LUNDQVIST [22]		Données calculées grâce au T.I.S.		notre travail

### III.2.1. Lanthanide - carbonate : la chimie en solution

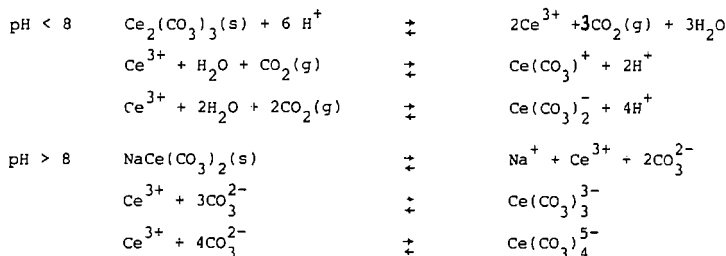
CIAVATTA et al. [24] ont étudié le système La(III) - carbonate à force ionique élevée :  $I = 3 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). Les équilibres de formation des complexes ont été étudiés à  $25^\circ\text{C}$ , en mesurant le pH des solutions de lanthane en milieu perchlorate, saturées par un mélange de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (gaz) ( $0,1 < [\text{La(III)}]_t < 1 \text{ M}$ ;  $p\text{CO}_2 = 0,1$  ou  $1 \text{ atm}$ ). Les mesures de force électromotrice peuvent être interprétées en supposant les équilibres suivants :



Les constantes d'équilibre présentées au Tableau III.1 nous permettent de tracer les domaines de prédominance (Figure III-2) des espèces  $\text{LaHCO}_3^{2+}$ ,  $\text{La}_2\text{CO}_3^{4+}$ ,  $\text{LaCO}_3^+$ , en fonction de  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ , en tenant compte de la concentration totale en métal (Mt) et de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ). On constate que l'espèce  $\text{La}_2\text{CO}_3^{4+}$  n'apparaît, de façon significative, que pour  $M_t > 0,01 \text{ M}$ , alors que l'espèce  $\text{LaHCO}_3$  ne dépasse jamais 10 % de la composition totale. Il est donc à prévoir que le lanthane, dans les conditions rencontrées dans les eaux souterraines, se trouve sous la forme  $\text{La}(\text{CO}_3)^+$  ou  $\text{La}(\text{CO}_3)_2^-$ .

SPAHU [25] a étudié le système Y(III)- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2(\text{g})$  par coulométrie, à force ionique élevée  $I = 3 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). Les mesures effectuées à  $3 < \text{pH} < 4,5$  et  $p\text{CO}_2 = 0,1$  ou  $1 \text{ atm}$  peuvent être interprétées par la même série d'équilibres que celle présentée pour le lanthane. Les constantes de formation, présentées dans le Tableau III.1, mènent aux mêmes conclusions que précédemment.

FERRI [26] a mesuré à  $25^\circ\text{C}$ , en milieu  $\text{NaClO}_4$  ( $3 \text{ M}$ ) les constantes d'équilibre du système Ce(III) - carbonate. Il interprète ses résultats par la formation des espèces  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) en présence des solides  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  et  $\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ , en supposant les équilibres suivants :



Le Tableau III.1 regroupe les constantes de formation obtenues.

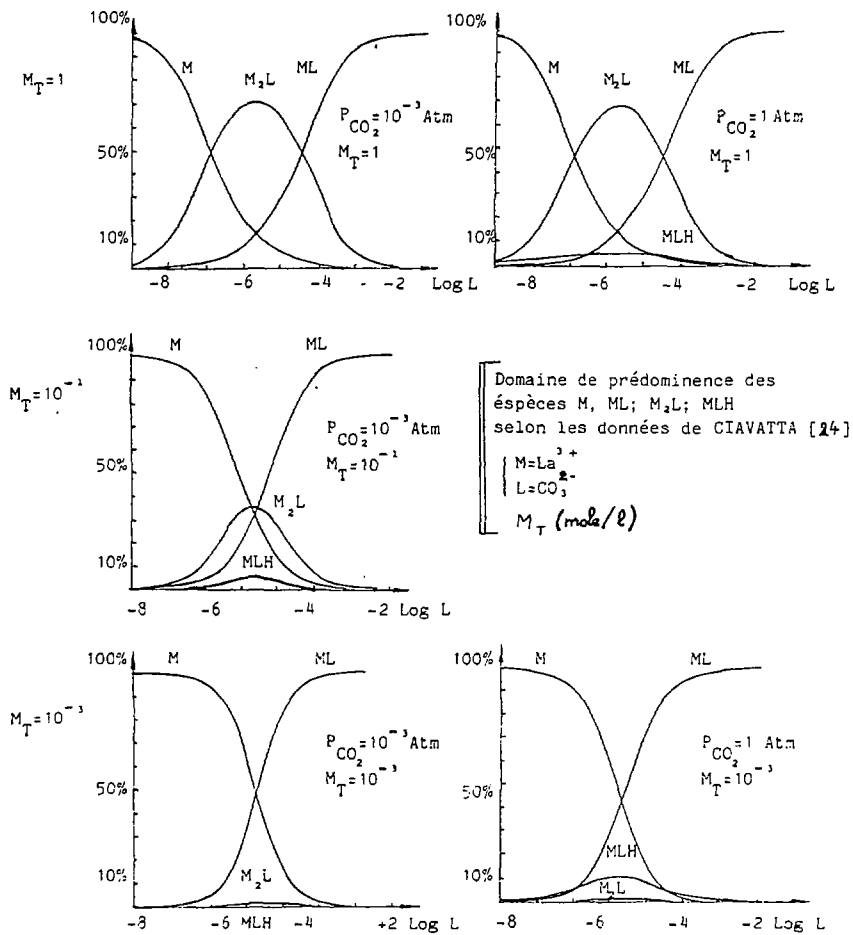
LUNDQVIST [22] a effectué des mesures d'électromigration (à  $I = 1 M (NaClO_4)$ ) pour comparer les systèmes Eu(III) ; Am(III) - carbonate. Il interprète ses résultats par la formation des complexes  $MCO_3^+$  ;  $M(CO_3)_2^-$  ( $M = Eu$  ou  $Am$ ). La Théorie d'Interaction Spécifique (T.I.S.) permet de recalculer les constantes de formation à force ionique  $I = 3 M (NaClO_4)$ , afin de pouvoir les comparer aux valeurs correspondantes des autres éléments présentés.

A partir des différentes valeurs de la constante de formation du premier complexe  $M(CO_3)^+$ ,  $\lg\beta_1 = 5,9 \pm 0,4$  semble être une bonne approximation pour les lanthanides et actinides à force ionique  $I = 3 M NaClO_4$  ; ceci équivaut, ramené à l'état standard ( $I = 0$ ), à  $\lg\beta_1 = 8,0 \pm 0,8$ . Il est actuellement impossible de faire de pareilles estimations pour les autres constantes de formation, vu l'insuffisance des résultats expérimentaux en la matière. Notons cependant la constatation de LUNDQVIST : l' $Am(CO_3)^+$  a un domaine de stabilité plus grand que  $Eu(CO_3)^+$  ( $-6 < \lg[CO_3^{2-}] < -3,8$  et  $-6 < \lg[CO_3^{2-}] < -4,8$  respectivement). Il pourrait en résulter une diminution du domaine de stabilité du complexe  $Am(CO_3)_2^-$ .

Contrairement à FERRI [26] et DUMONCEAU [27] qui prouvent l'existence du complexe  $M(CO_3)_4^{5-}$ , pour les lanthanides, nous n'avons pas mis en évidence ce complexe pour l' $Am(III)$  lors de l'étude spectrophotométrique effectuée à  $0,1 < [CO_3^{2-}] < 3 M$ . De plus, l'étude électrochimique de BOURGES [28] en milieu carbonate concentré décrit l'équilibre  $Am(III)(CO_3)_3^{3-} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Am(IV)/(CO_3)_5^{6-} + e^-$  et ne peut pas être interprétée par la présence du complexe  $Am(CO_3)_4^{5-}$ .

Cette différence de comportement entre lanthanides et actinides doit être sans grande conséquence pratique car U(III), Np(III) et Pu(III) sont vraisemblablement oxydés par l'eau en milieux carbonates (ou bicarbonates) concentrés.

Figure III-2



### III.2.2 - Lanthanide-carbonate : chimie du solide

Afin d'interpréter correctement les mesures de solubilité, il faut connaître la nature de la phase solide (en équilibre avec la solution) qu'on caractérise par son produit de solubilité. On peut alors déterminer la composition et les constantes de formation des complexes solubles.

En ce qui concerne les solides d'américium en équilibre avec des solutions aqueuses contenant des ions carbonates, leur nature est assez controversée. SHILOH a mesuré, lors de son étude de solubilité [29], le rapport  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Am}^{3+}] = 1,6$  du précipité ; il en déduit que le solide est  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ . KIM interprète ses résultats de solubilité en milieu carbonate [14] par la formation du solide  $\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ , par analogie avec  $\text{Eu}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  (identifié d'après un spectre infrarouge).

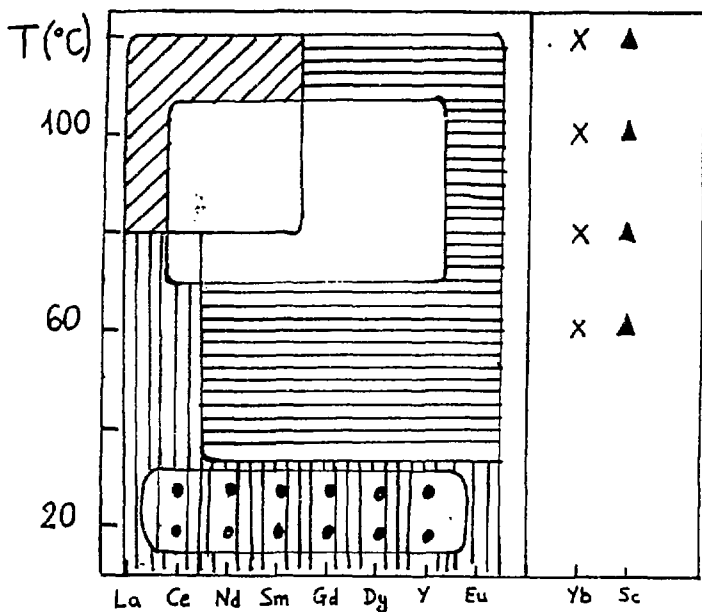
Pourtant, les résultats de NAGASHIMA [30] publiés sur les carbonates solides de lanthanides (Ln) montrent que les solides mixtes  $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  ne se forment qu'à une température d'environ  $60^\circ\text{C}$ , alors que à température ambiante ( $25-30^\circ\text{C}$ ) seuls les solides  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$  sont stables et majoritaires, comme le montre la figure III.3.






Ainsi, une suspension aqueuse de l'hydroxyde de terre rare ( $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ) saturée par du  $\text{CO}_2$  (gaz) se transforme, en 48 heures, en  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ . Ce solide peut être aussi préparé en ajoutant du  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 M) à une solution décimolaire de  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ , et en faisant barbotter du  $\text{CO}_2$  dans la solution pendant 24 heures.

Mis en contact pendant deux jours avec une solution concentrée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ce solide se transforme en  $\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$ , alors qu'il peut s'hydrolyser en solution tiède ( $40 - 50^\circ\text{C}$ ) pour donner le solide mixte  $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$ .

L'obtention de ces solides de lanthanides nécessite deux ou trois jours au maximum. Dans le cas de l'américium, nous avons constaté que la cinétique d'obtention des phases solides bien cristallisées est beaucoup plus lente. Lors d'une expérience préliminaire, nous avons préparé deux solides (A et B) ; le solide A a été précipité en milieu  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 M), en saturant la solution avec du  $\text{CO}_2$  (1 atm), alors que B a été préparé en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M). Bien que les solides ne soient pas parfaitement

Figure III-3 : Domaines de stabilité de différentes phases solides du système  $\text{Ln(III)}-\text{CO}_3^{2-}$  en fonction de la température



- |   |   |
|---|---|
|  | $\text{Ln(OH)(CO}_3)$                             |
|  | $\text{Ln}_2\text{O(CO}_3)_2$                     |
|  | $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ |
|  | $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ |
|  | $\text{Na Ln(CO}_3)_2$                            |

X amorphe

▲  $\text{Sc(OH)}_3$

orthorombique hexagonal

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

crystallisés, nous présentons les clichés de diffraction de rayon X obtenus :

solide A :  $2\theta = 10,22/19,00/19,63/20,62/21,75/24,68/26,30/28,40/32,03/33,05$

solide B :  $2\theta = 6/22,34/25,20/30,08/37,53$ .

Pendant l'étude de solubilité que nous avons effectuée par la suite, nous avons prélevé des échantillons solides à différents pH ; tous les clichés obtenus étaient semblables à celui du solide A.

Afin de déterminer à quelle phase américium-carbonate A et B correspondaient, nous avons rassemblé les données cristallographiques des solides de lanthanides existants :

$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (tableau III.2.a) ;  $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  (tableau III.2.b)

$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (tableau III.2.c) ;  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  (tableau III.2.d)

(la liste des fiches ASTM est indiquée au tableau III.3).

En parcourant les valeurs  $2\theta$ , on constate que les deux premières raies sont caractéristiques de chaque phase solide :

Solide		$\text{Ln}(\text{OH})_3$	$\text{NaLn}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$	$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$
2 $\theta$	1 <sup>ère</sup> raie	16	6 - 7	17 - 18	10 - 11
	2 <sup>ème</sup> raie	28	13 - 14	24 - 26	19 - 21

Nous en déduisons que le solide A (mis en évidence au cours de notre étude de solubilité) correspond à  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , alors que B est le double carbonate  $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ . Cette conclusion est en accord avec les résultats de NAGASHIMA [30] (figure III.3) ; ils confirment également ceux de FERRI qui a mis en évidence les solides  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  ;  $\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2$  et  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , lors de l'étude des systèmes lanthanides-carbonates.

Tableau 111-2a

$\text{Ln}_2 (\text{CO}_3)_3$

$\text{La}_2 (\text{CO}_3)_3 , 8\text{H}_2\text{O}$	10,26 (X)	18,15 (2)	19,71 (1)	20,78 (5)	21,24 (2)	22,32 (1)	27,08 (2)	29,06 (2)
$(\text{Ce},\text{La})_2 (\text{CO}_3)_3 , 8\text{H}_2\text{O}$	10,53 (X)	18,55 (4)	19,76 (4)	27,25 (5)	30,48 (3)	42,40 (3)	42,61 (3)	43,69 (3)
$\text{Pr}_2 (\text{CO}_3)_3 , 8\text{H}_2\text{O}$	10,43 (X)	18,82 (1)	19,93 (1)	20,98 (3)	23,08 (2)	23,26 (2)	27,50 (2)	29,55 (2)
$\text{Nd}_2 (\text{CO}_3)_3 , 8\text{H}_2\text{O}$	10,51 (X)	21,39 (2)	27,59 (2)	29,55 (3)	29,96 (2)	34,88 (2)	43,91 (2)	68,42 (3)
$(\text{La},\text{Nd})_2 (\text{CO}_3)_3 , 8\text{H}_2\text{O}$	10,46 (X)	18,70 (3)	19,89 (3)	20,98 (3)	21,50 (3)	22,49 (3)	27,42 (4)	29,45 (4)
$\text{Ce}_2 (\text{CO}_3)_3 , 6\text{H}_2\text{O}$	10,43 (X)	20,88 (5)	27,42 (1)	29,75 (2)	31,70 (2)	33,15 (2)	42,61 (1)	43,69 (2)
$\text{Y}_2 (\text{CO}_3)_3 , 3\text{H}_2\text{O}$	11,69 (6)	15,70 (9)	19,36 (X)	22,96 (8)	24,99 (6)	30,17 (5)	35,45 (4)	46,03 (4)
$\text{Gd}_2 (\text{CO}_3)_3 , 3\text{H}_2\text{O}$	11,63 (4)	15,37 (4)	18,99 (7)	22,60 (X)	24,71 (4)	29,75 (6)	35,02 (6)	/
$\text{Ce}_2 (\text{CO}_3)_3 , 2,85 \text{H}_2\text{O}$	11,48 (X)	15,42 (2)	22,49 (7)	23,02 (8)	28,87 (1)	34,88 (4)	43,69 (3)	46,03 (1)
$\text{Gd}_2 (\text{CO}_3)_3 , 2,5 \text{H}_2\text{O}$	11,56 (6)	15,56 (2)	22,66 (X)	23,26 (6)	35,16 (4)	43,91 (5)	46,28 (2)	50,37 (1)
$\text{Nd}_2 (\text{CO}_3)_3 , \text{H}_2\text{O}$	14,18 (9)	20,88 (X)	24,23 (6)	26,91 (5)	29,55 (9)	30,91 (6)	38,78 (6)	43,03 (6)
$\text{Y}_2 (\text{CO}_3)_3 , x\text{H}_2\text{O}$	11,63 (9)	15,61 (7)	19,32 (X)	22,84 (7)	23,51 (3)	24,92 (5)	30,06 (4)	35,45 (3)



Tableau III-2b

Ln (OH)(CO<sub>3</sub>)

La (CO <sub>3</sub> )(OH)	17,62 (6)	24,37 (8)	30,27 (X)	43,04 (5)	43,91 (7)	46,79 (5)	53,54 (3)	57,16 (3)
La (OH)(CO <sub>3</sub> )	17,65 (8)	24,37 (8)	30,27 (X)	35,74 (6)	42,82 (6)	43,69 (8)	46,79 (8)	50,08 (2)
Ce (CO <sub>3</sub> )(OH)	18,59 (7)	24,57 (9)	30,48 (X)	36,04 (2)	43,25 (3)	44,14 (5)	47,04 (3)	53,88 (2)
Pr (CO <sub>3</sub> )(OH)	20,59 (X)	30,38 (8)	33,79 (8)	35,89 (8)	38,44 (9)	43,91 (9)	45,30 (9)	49,49 (8)
Pr (OH)(CO <sub>3</sub> )	17,80 (7)	24,78 (8)	30,70 (X)	36,04 (5)	44,14 (8)	47,57 (5)	57,95 (5)	61,34 (7)
Gd (OH)(CO <sub>3</sub> )	18,24 (1)	25,58 (X)	31,59 (X)	36,96 (4)	45,07 (6)	45,54 (6)	48,93 (6)	/
Nd (CO <sub>3</sub> )(OH)	17,87 (6)	24,92 (8)	30,81 (X)	43,91 (5)	44,37 (7)	47,83 (5)	54,58 (3)	73,32 (3)
Nd (OH)(CO <sub>3</sub> )	16,10 (3)	20,74 (X)	24,16 (4)	26,83 (4)	30,70 (5)	38,78 (4)	44,14 (4)	45,79 (4)

Les huit raies les plus intenses classées suivant les 2 $\theta$  croissants des spectres de diffraction RX.  
Les chiffres entre parenthèses étant les intensités (X est une intensité supérieure à 10).

- a) pour Ln<sub>2</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- b) pour Ln (OH) CO<sub>3</sub>
- c) pour Na Ln (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- d) pour Ln (OH)<sub>3</sub>

Tableau III-2c

Na Ln (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , 6H<sub>2</sub>O

Na Sm (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,69 (X)	13,49 (8)	20,40 (X)	27,33 (2)	34,33 (6)	41,58 (2)	48,93 (1)	/
Na Dy (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,79 (X)	13,67 (7)	20,59 (5)	27,68 (1)	34,74 (3)	41,99 (1)	49,49 (1)	/
Na Y (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,79 (X)	13,74 (7)	20,64 (5)	27,77 (1)	34,88 (3)	41,99 (2)	49,49 (1)	/
Na Gd (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,74 (X)	13,55 (8)	20,49 (9)	27,51 (1)	34,47 (6)	41,78 (3)	49,21 (1)	/
Na Nd (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	6,64 (X)	13,38 (8)	20,30 (8)	27,16 (1)	34,19 (6)	41,38 (4)	48,65 (1)	/

Tableau III-2d

M(OH)<sub>3</sub>↓

Nd (OH) <sub>3</sub>	15,90 (8)	27,86 (7)	28,96 (9)	40,60 (X)	43,25 (1)	49,21 (5)	49,49 (X)	57,16 (3)	67,30 (1)
Am (OH) <sub>3</sub>	15,90 (4)	27,77 (X)	28,60 (X)	40,22 (7)	43,04 (3)	48,93 (8)	49,78 (7)	56,78 (1)	66,76 (5)

Tableau III-3

## Listes des fiches ASTM consultées

$\text{Ln}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ASTM	
$\text{La}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25 - 1400	
$(\text{Ce-La})_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6 - 76	
$\text{Pr}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	31 - 1143	
$\text{Nd}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29 - 918	
	31 - 877	
$(\text{La, Nd})_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30 - 678	
$\text{Ce}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 - 295	
$\text{Y}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25 - 1010	
$\text{Gd}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30 - 548	
$\text{Sm}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 2,85 \text{H}_2\text{O}$	31 - 1201	
$\text{Gd}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	31 - 525	
$\text{Nd}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28 - 670	
$\text{Y}_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	24 - 1419	
$\text{Na Ln} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na Sm} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 - 1240	
$\text{Na Dy} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31 - 1788	
$\text{Na Y} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 - 162	
$\text{Na Gd} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31 - 1291	
$\text{Na Nd} (\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 - 1223	
$\text{Ln} (\text{OH}) \text{CO}_3$		
$\text{La} (\text{OH}) \text{CO}_3$	26 - 815	$\text{La} (\text{CO}_3) \text{OH}$
	29 - 744	$\text{La} (\text{CO}_3) \text{OH}$
$\text{Ce} (\text{OH}) \text{CO}_3$	32 - 189	
$\text{Pr} (\text{OH}) \text{CO}_3$	26 - 1349	$\text{Pr} (\text{CO}_3) \text{OH}$
	27 - 1376	$\text{Pr} (\text{OH}) \text{CO}_3$
$\text{Nd} (\text{OH}) \text{CO}_3$	27 - 1295	$\text{Nd} (\text{CO}_3) \text{OH}$
	27 - 1296	$\text{Nd} (\text{OH}) \text{CO}_3$
$\text{Gd} (\text{OH}) \text{CO}_3$	24 - 421	

IV. INTERACTION Am(III) - SUBSTANCES HUMIQUES

#### IV.1. Définitions et caractéristiques des substances humiques

Ayant étudié l'hydrolyse de l'américium et la formation de complexes carbonates, nous nous sommes intéressés à l'interaction Am(III) - substances humiques.

En effet, constituant la majeure partie des matières organiques des eaux et des sols, les substances humiques, composés macromoléculaires polyfonctionnels et acides, sont importantes en tant qu'agent complexant vis-à-vis des éléments métalliques. Il est donc nécessaire de savoir à partir de quelle concentration les acides humiques réagissent sur les complexes inorganiques des radioéléments à vie longue (tel que l'Am), issus de déchets nucléaires.

Les substances humiques, macromolécules de structure encore inconnue, résultent de la transformation chimique et/ou biochimique des résidus animaux et végétaux. Ces substances constituent un mélange hétérogène et complexe de nombreux polymères. Ne pouvant suivre leur structure, la classification s'effectue selon les différences de solubilité en milieu aqueux.

Les substances humiques se divisent en trois grandes fractions :

- a) la fraction fulvique - soluble à la fois en milieu acide et alcalin
- b) la fraction humique - soluble uniquement en milieu alcalin
- c) l'humine - insoluble à tout pH.

(Cette présentation coïncide avec le poids moléculaire croissant).

Il n'existe pas de séparation nette entre les deux premières fractions, mais une évolution graduelle des propriétés d'une classe à l'autre. Malgré leurs différences de solubilité, les acides fulvique (FA) et humique (HA) présentent des propriétés communes. Ce sont des composés :

- o présentant une structure polyaromatique avec de nombreux groupements polyfonctionnels acides (carboxylique COOH; phénolique  $\varphi\text{OH}$ ; OMe).
- o à caractère polyélectrolyte de type anionique

- o tensioactifs à propriété colloïdale
- o à fortes propriétés complexantes vis-à-vis des éléments métalliques, ce qui leur fait jouer le rôle de composé biorégulateur de cation métallique et de transporteur de métaux de trace.

L'étude de la spéciation du système matière humique (HA ou FA) -  $\text{Am(III)}$  a été effectuée par spectrophotométrie. Ce travail a fait l'objet d'une publication (en anglais) dans *Inorganica Chimica Acta* (1987), dont nous joignons la version intégrale.

Il faut cependant remarquer que l'étude des complexes métal-substances humiques soulève toute une catégorie de problèmes, concernant notamment :

- la composition des complexes ;
  - l'utilisation de constantes classiques d'équilibre (ces "constantes" varient en fonction du pH et de la force ionique de façon encore assez mal connue) ;
  - le système d'unité à utiliser (mole, équivalent, gramme) pour la concentration des acides HA et FA.
- et - la compétition avec les autres cations de l'environnement : ces derniers sont en général très abondants et ont la tendance à chasser les radionucléides des sites de complexation des substances humiques.

IV-2 SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION  
BETWEEN AMERICIUM (III) AND HUMIC MATERIALS

V. Moulin, P. Robouch and P. Vitorge

Centre d'Etudes Nucléaires, DERUA/DRDD/SESQ/SCPCS, BP n° 6, 92265  
Fontenay-aux-Roses cedex, France.

G. ALLARD

Department of Water in Environment and Society,  
Linköping University, S-58183 Linköping, Sweden.

ABSTRACT

The formation of complexes between americium and humic materials (fulvic acids from a deep groundwater and a surface water ; humic acids from a surface water, a lake sediment and from soil) has been studied by a spectrophotometric technique. Formation constants for 1:1-complexes ( $\log \beta$ ) of 6.2 and 6.0 are obtained for the two fulvic acids and of 7.0, 7.2 and 7.5 for the three humic acids, respectively (at  $I = 0.10 \text{ M NaClO}_4$ , pH 4.65,  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

## INTRODUCTION

Actinides in all oxidation states (III, IV, V and VI) would form strong complexes with natural organics like humic and fulvic acids [1]. Hydrolysis (oxidation state IV) and carbonate complexation (oxidation states V and VI) would usually dominate over the formation of organic complexes in the pH and carbonate concentration ranges of most sub-surface waters. For trivalent actinides, however, humate complexation could be predominant, and the effects on e.g. actinide transport properties in the environment would be most pronounced for this oxidation state. This has been confirmed in several studies of americium sorption and mobility in geologic systems in the presence of humic materials [2-5]. A study of the formation of americium complexes with humic and fulvic acids of various origin (groundwater, surface water, lake sediments and soil), using a spectrophotometric technique, is presented in this paper.

## EXPERIMENTAL

Absorbance spectra were recorded (at 470-530 nm, 10 cm cells, with a Cary 17D instrument) for americium solutions ( $2.48 \times 10^{-5}$  M or  $3.10 \times 10^{-5}$  M in 0.10 M NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with 0.005 M Na Ac, pH 4.65) in the presence of humic materials. Five different humates were used at concentrations between 0 and 60 mg/l :

- a - Fulvic acid from a deep groundwater (Fjällveden, Sweden) ; FA-GW [6]
- b - Fulvic acid from a surface water (Bersbö, Sweden) ; FA-SW [7]
- c - Humic acid from a surface water (Bersbö, Sweden) ; HA-SW [7]
- d - Humic acid from a lake sediment (Lake Bardford, Florida) ; HA-LB [8,9]
- e - Humic acid from a soil (available from Aldrich) ; HA-A [10].

Description of the recovery of the humic materials, their purification and characterization are given elsewhere [6-10].

All work with americium, including recording of the spectra, was performed in a glove-box at  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  and in the presence of air.



## RESULTS AND DISCUSSION

Absorbance spectra for the five systems are given in Fig. 1. The characteristic absorbance peak for americium (III) at 503.1 nm is displaced in the presence of humates, and a new peak appears at 504.8 - 505.5 nm. The presence of an isobestic point indicates that either only one new species is detected in the system or all the humate-Am complexes have the same spectra.

Conditional formation constants have been calculated under the assumption that the new peak represents a 1:1-complex (AmA) and that no other species (except  $\text{Am}^{3+}$ ) has to be considered. The absorbance A in the system would be given by:

$$A = \epsilon_0 a + \epsilon_1 b \quad (1)$$

where a and b are the concentration (mol/l) of  $\text{Am}^{3+}$  and AmA, respectively and  $\epsilon$  the corresponding molar extinction coefficients. The ratio:

$$A/(a + b) = \epsilon \quad (2)$$

would give  $\epsilon_0$  and  $\epsilon_1$  for  $b = 0$  and  $a = 0$ , respectively. The formation constant of the complex AmA is given by:

$$\beta_{11} = B/[a(mC - b)] \quad (3)$$

where m = total concentration of humate (g/l) and C = capacity of the humate (mol/g). For a given ratio of a/b and with a known value for C the corresponding value for m can be calculated as a function of  $\beta_{11}$ .

Fig. 2 gives values for  $\epsilon$  according to Eq. (2), as measured at the wavelength corresponding to the 1:1-complex of the system. Calculated formation constants (giving the best fit to experimental data, Fig. 2) are given in Table 1, as well as capacities and formation constants for americium complexes given in the literature.

The spectra indicate a formation of a single 1:1-complex. This may merely represent a certain type of bonding between americium and the humics, and no further conclusions concerning the nature of the complex can be drawn solely from the present data. However, no second type of complexes is indica-

ted, corresponding to what is denoted as a 1:2-species in the literature [9, 11, 12]. Possibly, the americium/humate concentration ratio is too high for such species to be formed.

A formation of a colloidal fraction and subsequent precipitation with time of a visible solid phase take place when the concentration of humics is above the equivalence point. This is particularly the case for the high molecular weight humic acids HA-LB (m.w. 15000) and HA-A (m.w. 50000), while the fulvic acids remain as soluble species even at concentrations far above the equivalence point. Similar coagulation phenomena have previously been reported when humics in solution encounter solutions of high americium concentrations [15]. However, the molar extinction coefficient for americium would set a lower concentration limit in spectrophotometric studies of the present type, and measurements cannot be performed at significantly lower americium concentrations. Thus, the calculated formation constants rather represent minimum values since the observed  $\epsilon_1$ -value corresponding to the 1:1-complex might be too low, due to the formation of a colloidal humic fraction (cf. HA-LB and HA-A in Fig. 2).

The calculated conditional constants are in fair agreement with previously published data, Table 1, considering the differences in experimental techniques and chemical conditions and the fact that the formation constants are not given in the same units due to different definitions of the ligand capacities. So the  $\beta_{11}$  values are recalculated in a common unit system (l/g). Table 1. In these units, a good agreement is observed for the formation constants  $\beta_{11}$  of 1:1-complex, except <sup>for</sup> the rather high value for HA-LB system obtained by solvent-extraction. In the present study, the concentrations of americium and humic materials are of the same order of magnitude, and complex formation is studied under conditions where all the added humate would be complexed by americium. Previously published studies, Table 1, have been performed with americium at trace concentration levels. This could be one reason for the significant difference between the constants for the HA-LB systems.

Spectrophotometric studies of americium-humate complexation performed at lower americium concentrations (in the wavelength range 250-320 nm) are in progress.

REFERENCES

- [1] G.R. Choppin and B. Allard, in A.J. Freeman and C. Keller (eds) "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", North-Holland, Amsterdam 1985, p. 407.
- [2] E.A. Bondietti, in "Environmental Migration of Long-lived Radionuclides", IAEA, Vienna, 1982, p. 81.
- [3] J.C. Sheppard, M.J. Campbell and J.A. Kittrick, DOE/EV/73012-2, Washington State Univ. Pullman, 1982.
- [4] T.H. Sibley, J.R. Clayton Jr, E.A. Wurtz, A.L. Sanchez and J.J. Alberts, in C.J.M. Kramer and J.C. Duinker (eds) "Complexation of Trace Metals in Natural Waters", Martinus Nijhoff/W. Junk Publ., The Hague, 1984.
- [5] B. Allard, V. Moulin, L. Basso, M.T. Tran and D. Stammose, Geoderma, (1987), submitted for publication.
- [6] N. Paxeus, B. Allard, V. Olofsson and M. Bengtsson, in L.O. Werme (ed.), "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Vol. 8, Materials Research Soc., Pittsburg, 1986, p. 525.
- [7] B. Allard, I. Arsenie, H. Boren, C. Petterson and N. Paxeus, in preparation.
- [8] G.R. Choppin and L. Kullberg, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 651 (1978).
- [9] R.A. Torres, Ph. D. Thesis, Florida State University (US-4201) (1982).
- [10] V. Lesourd-Moulin, Thesis, Rep. CEA-R-5354, CEA (1986).
- [11] E.L. Bertha and G.R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 655 (1978).
- [12] R.A. Torres and G.R. Choppin, Radiochim. Acta, 35, 143 (1984).
- [13] M. Yamamoto, T. Tani and M. Sakanoue, J. Radiat. Res., 22, 71 (1981).

- [14] M. Yamamoto and M. Sakanoue, J. Radiat. Res., 23, 261 (1982).
- [15] J.I. Kim, G. Buckau and W. Zhuang, in "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Vol. 9, Materials Research Soc., Pittsburg, 1987, in press.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The humic acid from Lake Bradford was kindly provided by Prof. G.R. Choppin, which is gratefully acknowledged. We thank Mr M. Theyssier for experimental assistance.

This work received financial support form C.E.C, contract FI1W/0068.

The project is part of a collaboration between the Commissariat à l'Energie Atomique, France, and the Swedish Nuclear Fuel Safety Project, Sweden.

TABLE 1

FORMATION CONSTANTS FOR AmA COMPLEXES  $\beta_{11}$ 

Humate	C <sup>a</sup> meq/g	log $\beta_{11}$ (l/eq)	log $\beta_{11}$	log $\beta_{11}^c$ (l/g)	Ref
FA-GW	0.88	6.2 ± 0.2	-	3.1	This work
FA-SW	1.22	6.0 ± 0.2	-	3.1	"
HA-SW	1.20	7.0 ± 0.2	-	4.1	"
HA-LB	1.03	7.0 ± 0.3	-	4.0	"
HA-A	(1.4)	(7.5)	-	(4.7)	"
HA-LB			6.83 <sup>b</sup>	4.44	[11]
HA-LB			9.26 <sup>c</sup>	6.56	[9,12]
HA(soil)			6.40 <sup>d</sup>	3.14	[13,14]

a. Capacity corresponding to a 1.1 complex ; pH 4.65, I = 0.10 M, NaClO<sub>4</sub>, [Am] = 10<sup>-5</sup> M, [HA] 0 to 60 mg/l

b. determined by Ion-Exchange ; pH 4.5, I = 0.10 M NaClO<sub>4</sub>, tracer Am, [HA] = 0 to 1 g/l ;  $\beta$  expressed in l/eq (H<sup>+</sup>)

c. determined by Solvent-Extraction ;  $\beta$  calculated at pH 4.65, I = 0.10 M NaClO<sub>4</sub>, from log  $\beta = 10.58 \alpha + 3.84$ , tracer Am, [HA] = 0 to 100 mg/l ;  $\beta$  expressed in l/eq (COOH)

d. determined by Ion-Exchange ; pH 6.5, I = 0.10 M NaClO<sub>4</sub>, tracer Am, [HA] 0 to 27 mg/l ;  $\beta$  expressed in l/mole (MW = 1800)

e.  $\beta$  expressed in l/g (common units for comparison)

Figure 1 : Absorbance spectra for americium (III) in the presence of different concentrations of humic materials

pH = 4.65 ; I = 0.10 M NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; [Am]<sub>T</sub> = 2.5 (or 3.1) 10<sup>-5</sup> M

1a : System Am<sup>3+</sup>/FA-GW (fulvic acids from groundwater)

1b : System Am<sup>3+</sup>/FA-SW (fulvic acids from surface water)

1c : System Am<sup>3+</sup>/HA-SW (humic acids from surface water)

1d : System Am<sup>3+</sup>/HA-LB (humic acids from Lake Bradford sediment)

1e : System Am<sup>3+</sup>/HA-A (humic acids from ALDRICH Company)

Figure 2 : Absorbance ( $\epsilon$ ) as a function of total humic concentration ( $m$  in mg/l) at the wavelength corresponding to the formation of an AmA-complex (pH 4.65 ; I = 0.10 M NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Am]<sub>T</sub> = 2.5 (3.1) 10<sup>-5</sup> M)

2a : System Am<sup>3+</sup>/FA-GW

2b : System Am<sup>3+</sup>/FA-SW

2c : System Am<sup>3+</sup>/HA-SW

2d : System Am<sup>3+</sup>/HA-LB

2e : System Am<sup>3+</sup>/HA-A

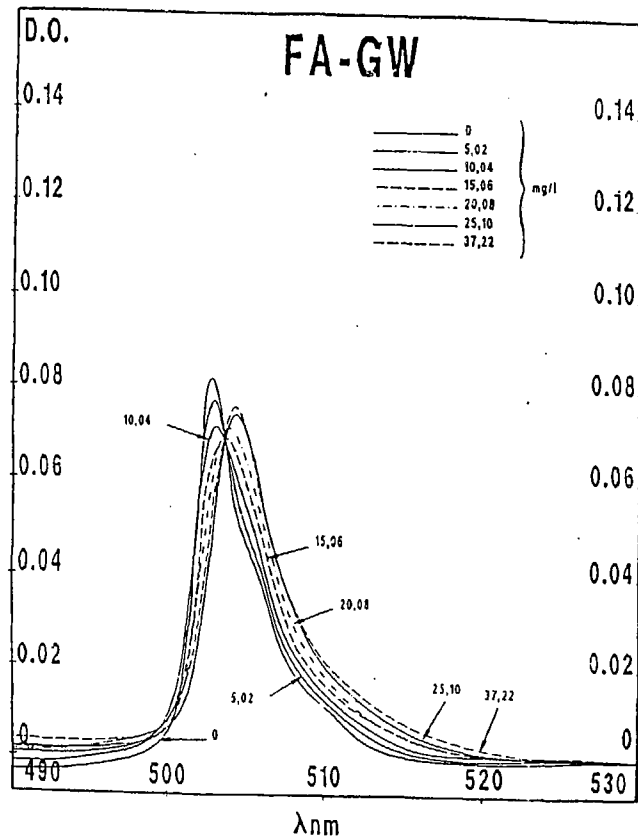
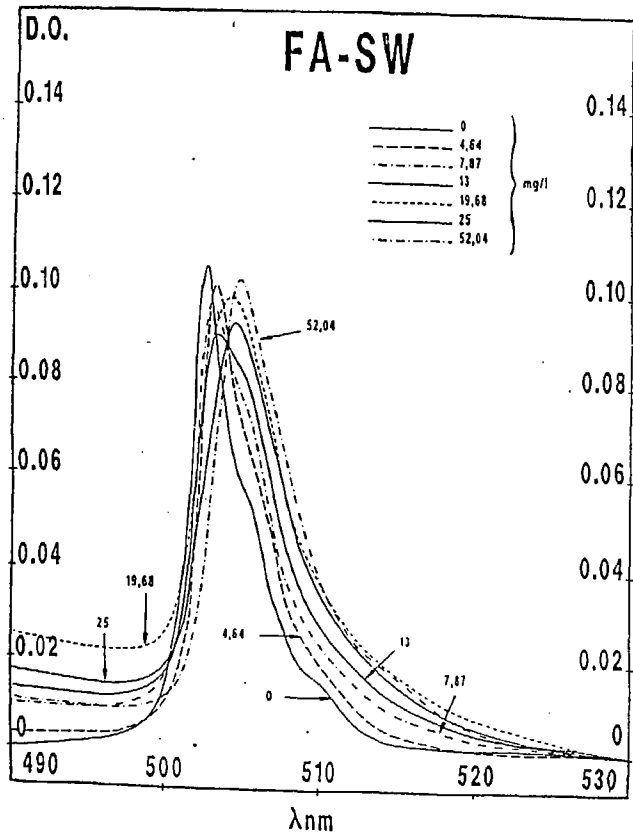


FIGURE 1

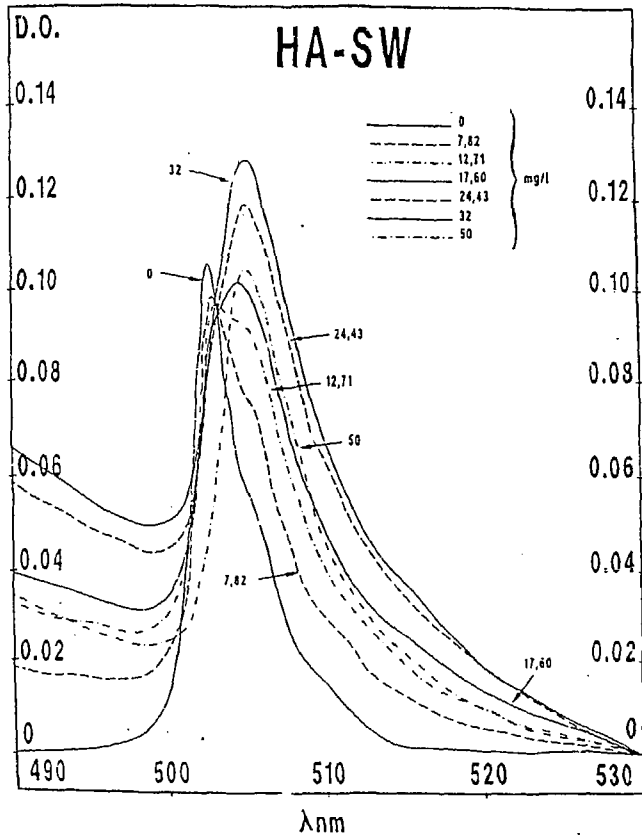
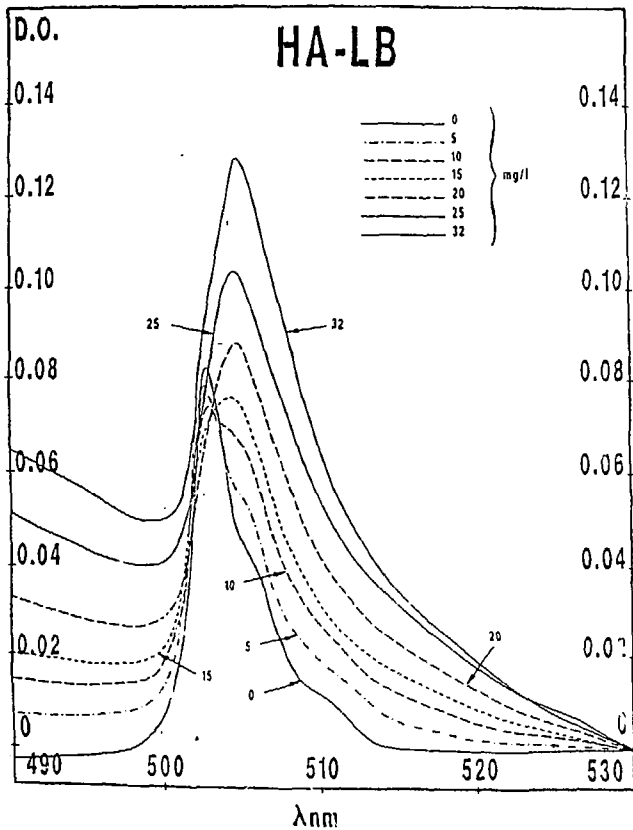


FIGURE 1



FIGURE 1

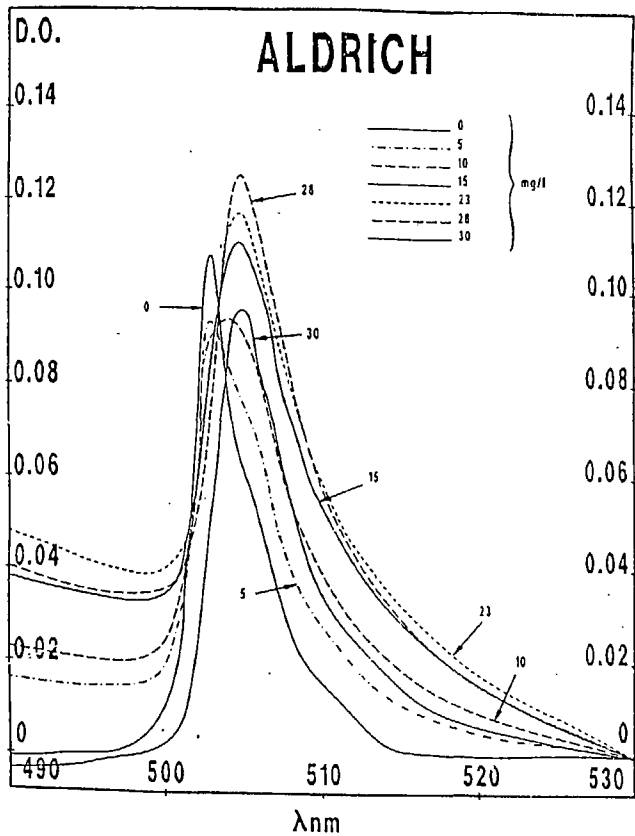


FIGURE 2

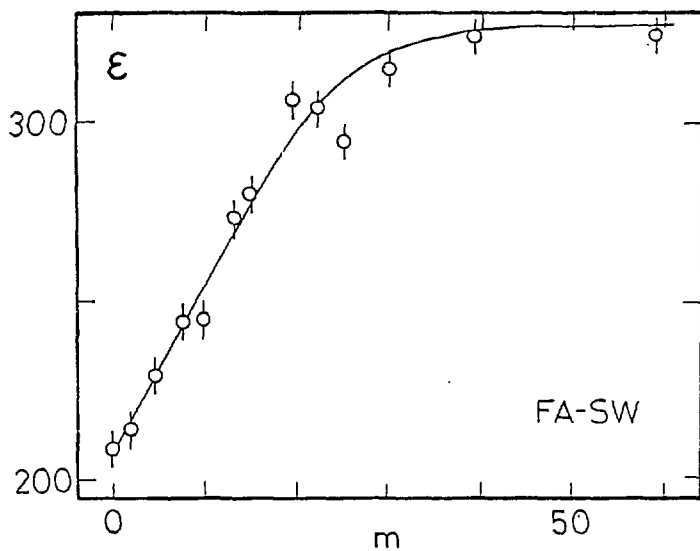
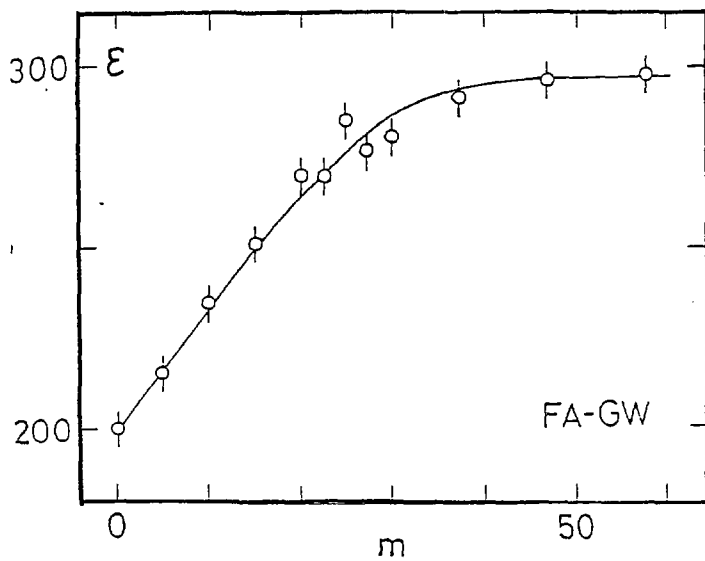
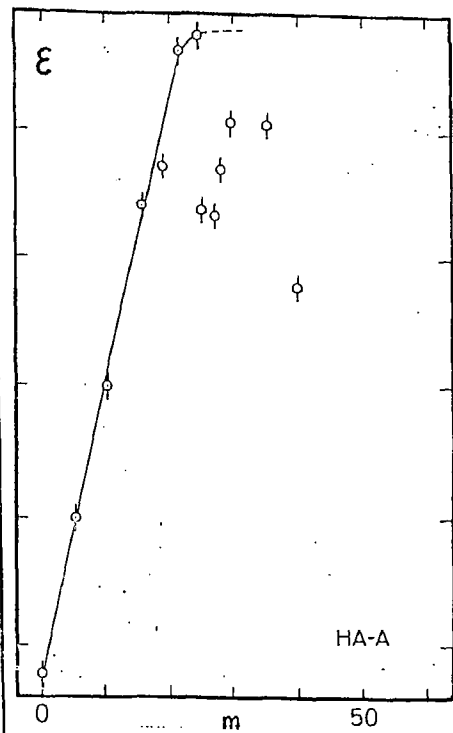
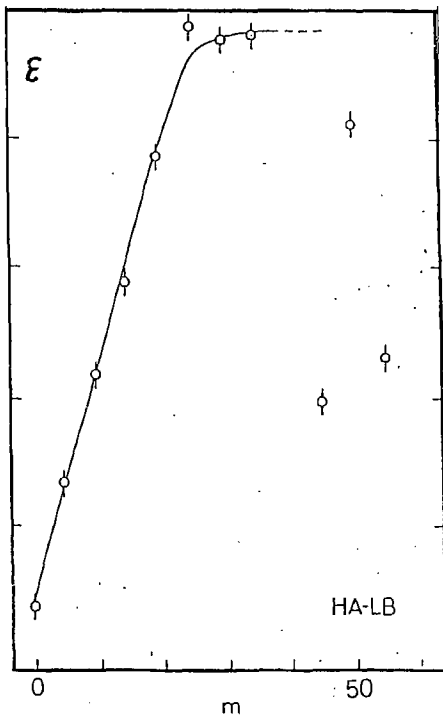
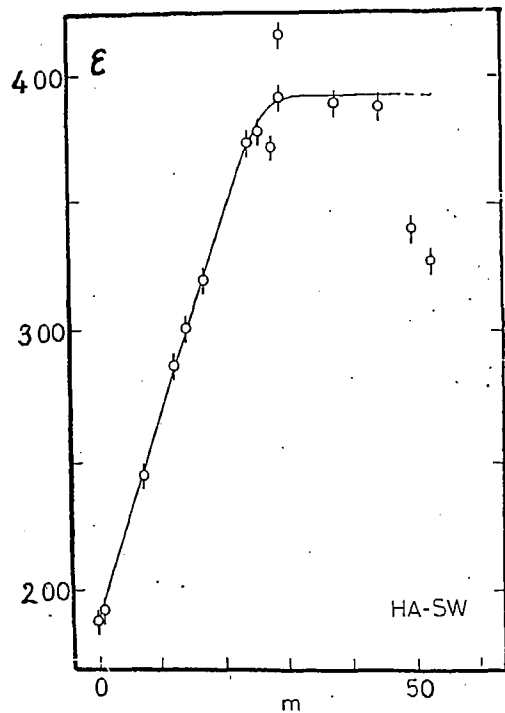


FIGURE 2



V. COMPORTEMENT DE L'AMERICIUM EN MILIEU NATUREL

### V.1. Préliminaire

Connaissant le comportement de l'américium trivalent vis-à-vis de l'hydrolyse, de la complexation par les carbonates et des substances humiques, nous avons effectué des calculs tenant compte de la coexistence de trois ligands, afin de simuler le cas réel des eaux souterraines. Ce travail a fait l'objet d'une publication (en anglais) dans Radiochimica Acta (1987) et a été présenté à la Conférence "MIGRATION 87" qui a eu lieu à Munich. Lors de la compilation des résultats, nous n'avons pas considéré la formation de complexes mixtes (dont il faut prouver l'existence), d'espèces polynucléaires, de colloïdes ou de précipités solides.

## V.2 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF AMERICIUM IN NATURAL WATERS

Valérie MOULIN, Piotr ROBOUCH, Pierre VITORGE and Bert ALLARD\*

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses,

DERDCA/DRDD/SESD/SCPCS

BP 6, F-92265 Fontenay-aux-Roses Cedex FRANCE

### ABSTRACT

The behaviour of actinides in environmental systems is of primary importance when assessing the safety of various concepts for the disposal of radioactive wastes in geological repositories.

Natural groundwaters are the main transport medium for transuranic elements in the geosphere. Among the ligands usually found in such systems,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and humic substances are of particular interest due to the stable complexes they form with americium.

The values of formation constants for the different ligands are presented and the americium (III) speciation in aqueous conditions at varying pH,  $\text{CO}_2$  partial pressure and humics concentration are discussed.

In the inorganic system at  $p\text{CO}_2=10^{-13}$  atm hydrolysis is the major phenomenon while at  $p\text{CO}_2=0.1$  atm carbonate species become predominant. In the presence of very low concentrations of humic materials (0.1 mg/l) americium would be entirely associated with humate ligands.

### KEYWORDS

AMERICIUM (III), HUMIC SUBSTANCES, HYDROLYSIS, CARBONATE, SPECIATION, COMPLEXATION, SPECIFIC INTERACTION THEORY

\* On leave from University of Linköping, Department of Water in Environment and Society, Linköping, S-581 83 SWEDEN

## INTRODUCTION

In case of accidental release of radionuclides out of a nuclear waste disposal, it is important to predict their behaviour in natural aquifer systems. As americium is one of the most toxic elements in radioactive wastes, the knowledge of its speciation in natural water conditions is required.

Complexation with natural ligands regulates the concentration of the metal ions in solution. Among the ligands usually found in groundwaters,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and humic substances (humic and fulvic acids) are of particular interest [1-3]. The aim of this work is to determine the existing americium species, taking into account hydrolysis, carbonate and humic/fulvic acids complexation in aqueous conditions (granitic waters and interstitial concrete solutions).

## PROCEDURE

### Treatment of data

In order to compare the results available in the literature which were obtained in different media, ionic strength (I) corrections on equilibrium constants,  $\beta$ , are calculated using the Specific Interaction Theory, SIT [4]:

$$\lg \beta(I) = \lg \beta(0) + \Delta z^2 D - \Delta \epsilon I \quad (1)$$

where  $\beta(0)$  is the standard formation constants at  $I=0$ ;

D is the Debye-Hückel term:

$$D = 0.5107 \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I}) \quad (2)$$

$\Delta z^2$ ,  $\Delta \epsilon$  are two parameters listed in Tables 1 and 2.

**Table 1** Parameters of SIT equation and values of  $\lg \beta_i^*$  at different ionic strengthes, I, for the Am-H<sub>2</sub>O system

Complex	i	$\Delta z_i^2$	$\Delta \epsilon_i$	$\lg \beta_i^*$	
				I=0 M	I=0.1M NaClO <sub>4</sub>
Am(OH) <sup>2+</sup>	1	- 4	- 0.05	- 6.6	- 7.0
Am(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	- 6	- 0.01	- 14.6	- 15.3
Am(OH) <sub>3</sub>	3	- 6	- 0.02	- 23.6	- 24.3

**Table 2** Parameters of SIT equation and values of  $\lg \beta_i$  at different ionic strengthes, I, for the Am-Carbonate system

Complex	i	$\Delta z_i^2$	$\Delta \epsilon_i$	$\lg \beta_i$	
				I=0 M	I=0.1M NaClO <sub>4</sub>
Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1	- 12	- 0.24	7.6	6.3
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	- 16	- 0.33	11.8	10.1
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	- 12	- 0.43	12.6	11.3

**Table 3**  $\lg \beta_1'$  values for the Am-Humate/Fulvate System at pH = 4.65, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (assuming a 1 : 1 complex)

Ligand	Equivalent capacity (meq/g)	$\lg \beta_1'$ ( $\beta_1'$ in l/eq)	$\lg \beta_1'$ ( $\beta_1'$ in l/g)
FAGW	0.88	6.2 ± 0.2	3.1
FASW	1.22	6.0 ± 0.2	3.1
HASW	1.20	7.0 ± 0.2	4.1
HALB	1.03	7.0 ± 0.3	4.0



In all computations performed, only monoligand complexes will be considered (no mixed complexes, no polynuclear species, no colloids or pseudocolloids). The knowledge of the formation constants ( $\beta = \beta_i^*$ ,  $\beta_j$ ,  $\beta_k^*$ ) for hydrolysis, carbonate, humate or fulvate complexation at  $I=0.1$  M allows the speciation calculations:

$$\% \text{ species} = 100 \frac{[\text{Am}(\text{OH})_i \text{ or } \text{Am}(\text{CO}_3)_j \text{ or } \text{Am}(\text{A})_k]}{[\text{Am}] + \sum_{i=1}^3 [\text{Am}(\text{OH})_i] + \sum_{j=1}^3 [\text{Am}(\text{CO}_3)_j] + \sum_{k=1}^2 [\text{Am}(\text{A})_k]} \quad (3)$$

where:

$$[\text{Am}(\text{OH})_i \text{ or } (\text{CO}_3)_j \text{ or } (\text{A})_k] = (\beta_i^* \text{ or } \beta_j \text{ or } \beta_k^*) \cdot [\text{Am}] \cdot (\text{H}^+)^{-i} \text{ or } [\text{CO}_3]^{j-2} \text{ or } [\text{A}]^k \quad (4)$$

and A = humate or fulvate ligand.

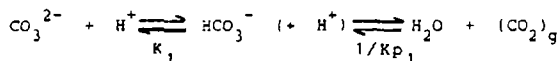
#### Am-H<sub>2</sub>O system

Hydrolysis reactions of americium have been studied by various authors using different experimental techniques. As electromigration [5] and electrophoresis [6] gave inaccurate results, only liquid-liquid extraction [7,8] and solubility experiments [9-11] shall be considered. This latter technique showed that no anionic complex,  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ , appears up to  $\text{pH}=13$ . This result contradicts a previous hypothesis [12,13] based on some analogy with lanthanide chemistry.

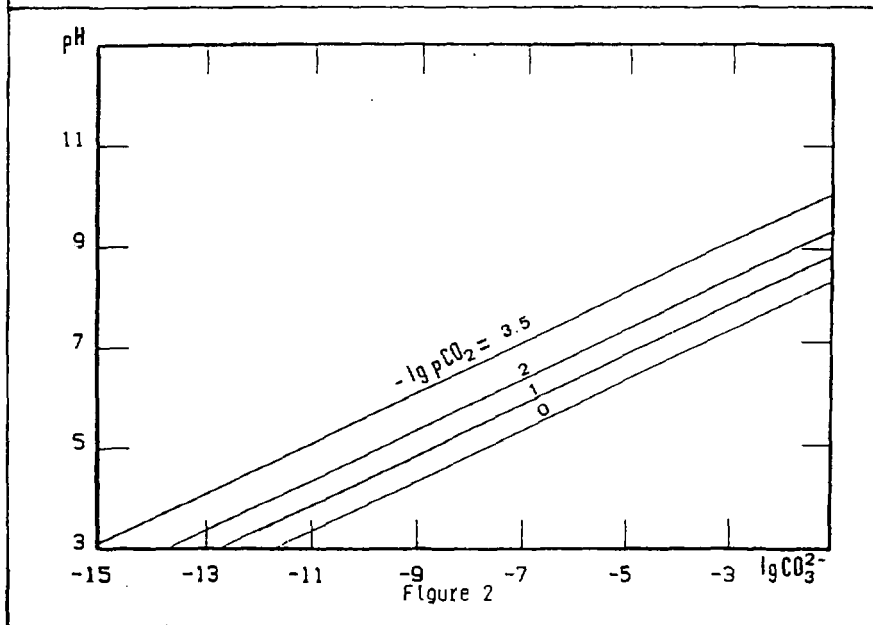
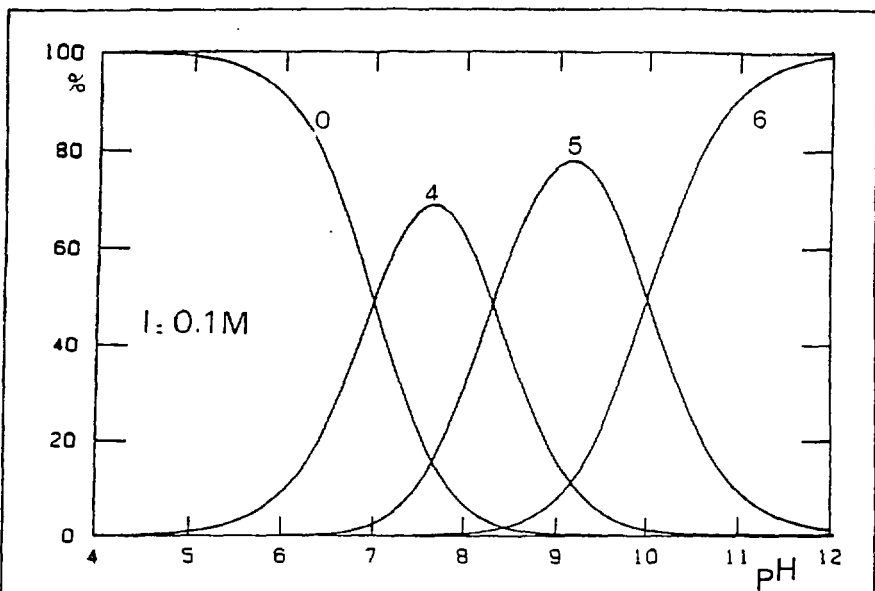
The data obtained at different ionic strengths allow us to determine, by using the SIT, the formation constants  $\beta_i^*$  at  $I=0$  and  $0.1$  M (Table 1). The predominance diagram (% species versus  $\text{pH}$ ) is then presented for the Am-H<sub>2</sub>O system at  $I=0.1$  M  $\text{NaClO}_4$  (Figure 1).

#### Am-Carbonate system

The carbonate ion is a base in equilibrium with the CO<sub>2</sub> gas:



where  $K_1$  and  $K_{p_1}$  are the equilibrium constants of the CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system.



When the  $\text{CO}_2$  partial pressure,  $p\text{CO}_2$ , is controlled (a mixture of  $\text{CO}_2$ -Ar is bubbled through the working solution), the free carbonate concentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  is deduced from pH measurements :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (K_{p1}, K_1) p\text{CO}_2 / [\text{H}^+]^2 \quad (5)$$

Figure 2 presents the  $\lg [\text{CO}_3^{2-}] = f(\text{pH})$  relation at different  $p\text{CO}_2$  values.

Contradictory interpretations of the Am(III)- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_3^{2-}$  system are proposed in the literature. The authors assumed the existence of mixed complexes ( $\text{Am}(\text{OH})_i(\text{CO}_3^{2-})_j^{3-i-2j}$ ) [14-16], bicarbonate ( $\text{Am}(\text{HCO}_3)_i^{3-i}$ ) [16] and carbonate ( $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$ ) [7,15,16] complexes.

A solubility study [17] was performed in our laboratory at high ionic strength ( $I = [\text{Na}^+] = 3 \text{ mole/l}$ ) by varying the  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $\lg p\text{CO}_2 = -3.5; -1; -0.5; 0$ ). Our results have been interpreted by formation of carbonate complexes  $\text{Am}(\text{CO}_3)_i^{3-2i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ). No  $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$  was found spectrophotometrically in the 0.1 to 3 M carbonate concentration range.

The influence of ionic strength,  $I$ , on the formation constants  $\beta_i$  of the Am- $\text{CO}_3^{2-}$  system is shown on Figure 3. The same kind of figure can be obtained for the Am- $\text{H}_2\text{O}$  system. The  $\beta_i$  values vary within two orders of magnitude at  $I < 0.1 \text{ M}$ . Thus, for speciation calculations at low  $I$  (conditions found in natural granitic waters), correct values of formation constants  $\beta_i$  are required.

As for hydrolysis, SIT gives the  $\beta_i$  values at  $I=0$  and 0.1 M (Table 2). The predominance domain diagram (3 species versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ ) is then presented for the Am- $\text{CO}_3^{2-}$  system at  $I=0.1 \text{ M NaClO}_4$  (Figure 4).

#### Am-Humic/Fulvic system

Spectrophotometric studies were made in our laboratory on the Am(III)-Humic (HA)/ Fulvic (FA) acid system at  $I=0.1 \text{ M NaClO}_4$  and  $\text{pH}=4.65$  ( $[\text{Am(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ) [18]. Humic and fulvic acids from various origins have been studied : FAGW, fulvic acids from groundwater ; HASW and FASW, humic and fulvic acids from surface water ; HALB, humic acids from Lake Bradford sediment. The results were

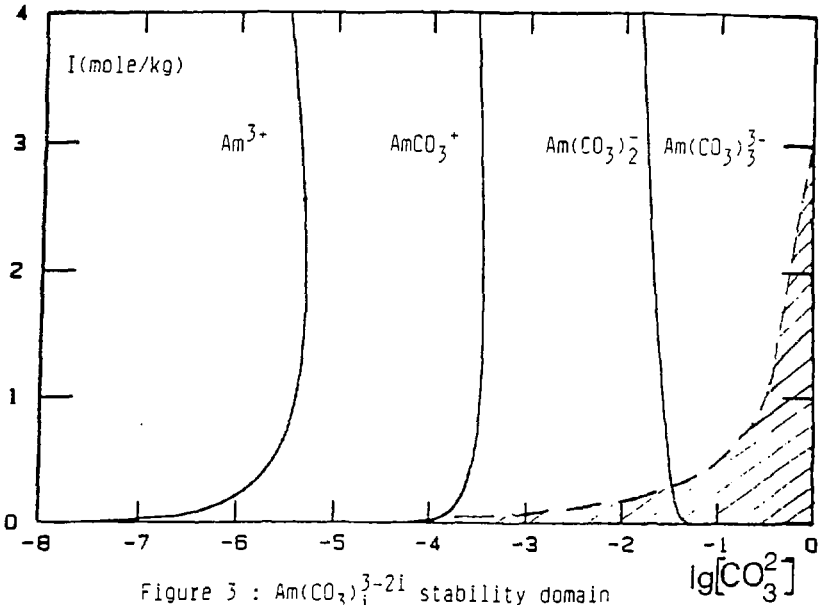
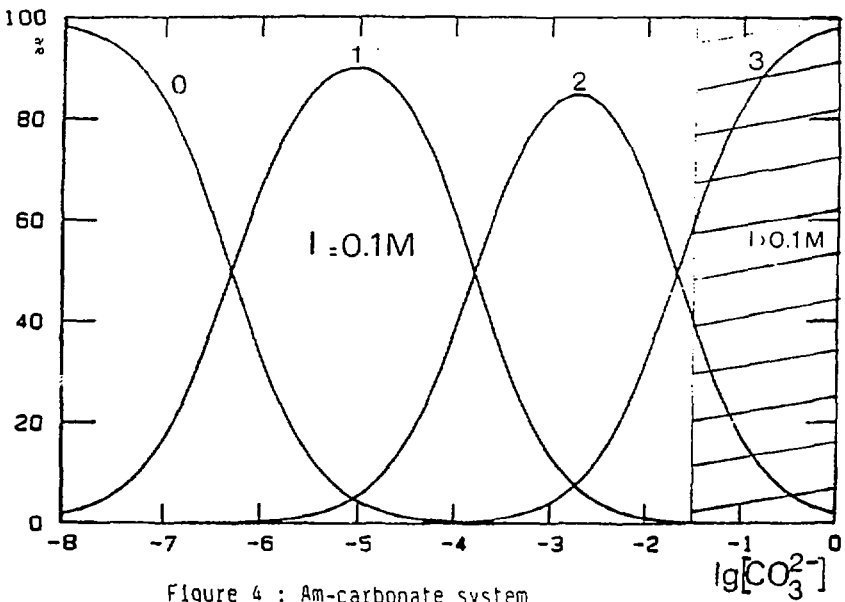
Figure 3 :  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  stability domain

Figure 4 : Am-carbonate system

interpreted by the formation of a 1:1 complex, and the conditional formation constants,  $\beta_1'$ , calculated for the different humic materials studied are presented in Table 3. Two unit systems are used for the definition of ligand capacities, namely - g/l and - eq/l ;  $[\text{HA}]_c \text{ (eq/l)} = [\text{HA}]_c \text{ (g/l)} * C \text{ (eq/g)}$  where the equivalent capacity C of the ligand towards  $\text{Am}^{3+}$  is determined experimentally.

From these data, predominance diagrams (3 species versus  $\lg[\text{HA}]_c$ , with  $[\text{HA}]_c$  in mg/l) have been plotted for two systems : FAGW (Figure 5a) and HALB (Figure 5b) at  $I=0.1 \text{ M NaClO}_4$  and  $\text{pH}=4.65$ .

Humic substances present polyelectrolyte properties [1,19] : their dissociation constant,  $\text{pK}_a$ , increases with increasing pH and with the degree of ionization  $\alpha$  :

$$\text{pK}_a = \text{pH} - n \lg \alpha / 1 - \alpha \quad (6)$$

where n is a constant  $> 1$  for a polyelectrolyte system. Hence, the  $\beta_1'$  values determined are only valid at  $\text{pH}=4.65$  and  $I=0.1 \text{ M}$ . The speciation calculations as a function of pH require assessing the influence of pH on the stability constants.

TORRES and CHOPPIN [20-21] described, at varying pH ( $3.5 < \text{pH} < 5.7$ ), the interactions of  $\text{Am(III)}$  ( $[\text{Am}^{3+}]_c = 10^{-10} \text{ M}$ ) with humic acids (HALB), at a ionic strength of  $0.1 \text{ M NaClO}_4$ . They interpreted their results by assuming the formation of  $\text{AmA}$  and  $\text{AmA}_2$  complexes where the complexing sites are supposed to be carboxylic groups. The equivalent capacity C is then  $C = \alpha * [\text{COOH}] \text{ (eq/g)}$ .

The influence of pH on  $\alpha$  and consequently on  $\beta_1'$  and  $\beta_2'$  is expressed by the following equations (where the  $\beta_k'$  are given in  $(1 \text{ eq})^k$ ) :

$$\lg \alpha / 1 - \alpha = (\text{pH} - 4.67) / 2.43 \quad (7)$$

$$\lg \beta_1' = (10.6 \alpha + 3.8) \pm (2.4 \alpha + 1.2) \quad (8)$$

$$\lg \beta_2' = (5.3 \alpha + 10.4) \pm (1.2 \alpha + 0.6) \quad (9)$$

Since we used the same humic materials than TORRES and CHOPPIN (HALB), and we worked at the same ionic strength ( $0.1 \text{ M NaClO}_4$ ), their complexation model will be used in our work.

Figure 5a :  
Am - FAGW system

$I = 0.1 \text{ M}$

$\text{pH} = 4.65$

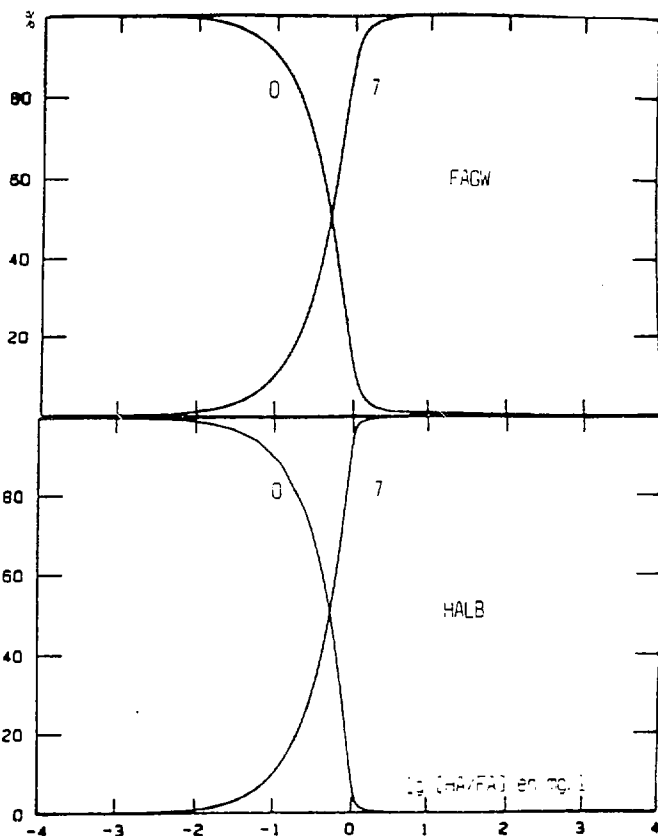


Figure 5b :  
Am - HALB system

$I = 0.1 \text{ M}$

$\text{pH} = 4.65$

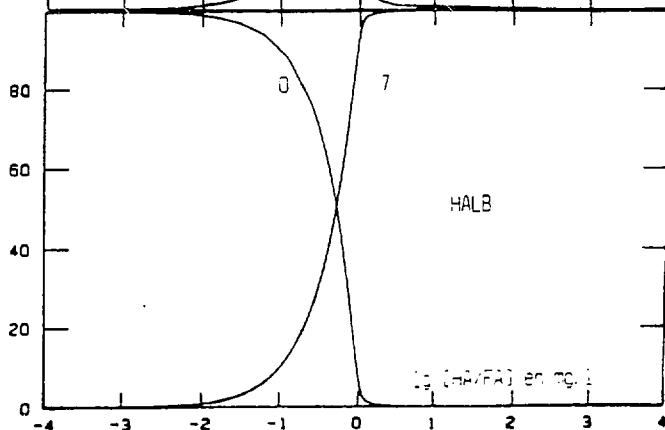
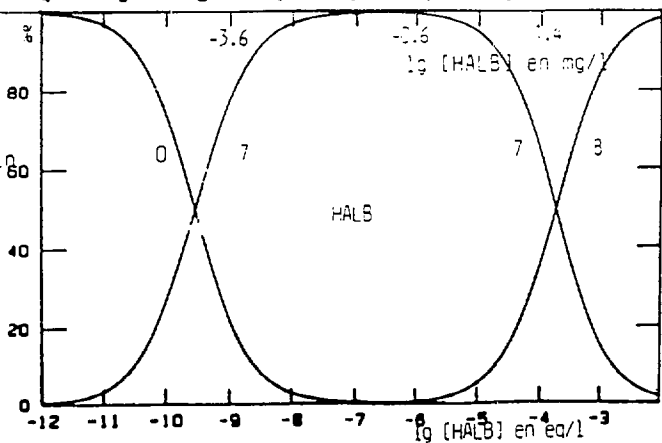


Figure 5c :  
Am - HALB system  
(Torres and Choppin  
model)

$I = 0.1 \text{ M}$

$\text{pH} = 4.65$



The predominance diagram obtained with this model (3 species versus  $\lg[\text{HA}]_c$ ) is plotted at the same pH and I values used in our experimental conditions : pH=4.65 and I=0.1 M ( $\lg \beta_1' = 9.3 \pm 2.4$  ;  $\lg \beta_2' = 13.0 \pm 1.2$ ) ; the americium trace level implies that humate complexes are negligible compared to  $[\text{HA}]_c$ .

There is a large discrepancy between the formation constants  $\beta_1'$  obtained at pH=4.65 by the two models presented. The difference may be due to either different americium concentrations ( $10^{-5}$  and  $10^{-10}$  M) in a similar humic concentration range (0.1 to 100 mg.l) or the larger uncertainty concerning the TORRES and CHOPPIN's values. Still, the speciation calculations from the ternary system OH-CO<sub>3</sub>-HALB versus pH will be performed using the latter model ; the  $\lg \beta_1'$  - pH relation will be considered as correct in a large domain of pH ( $4 < \text{pH} < 9$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

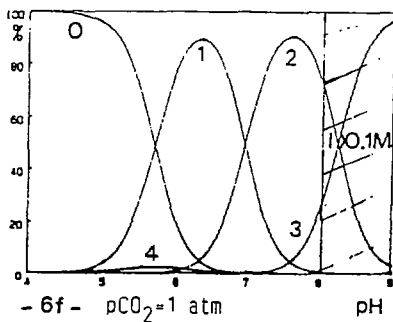
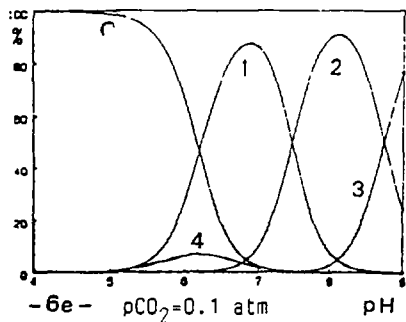
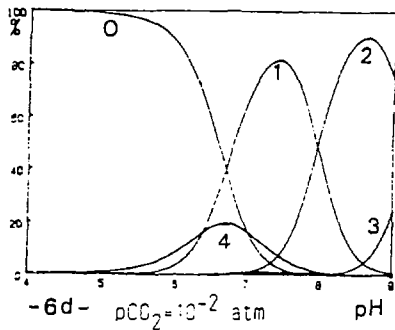
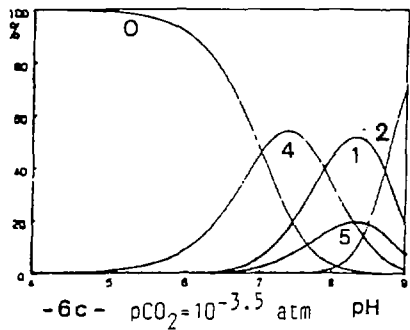
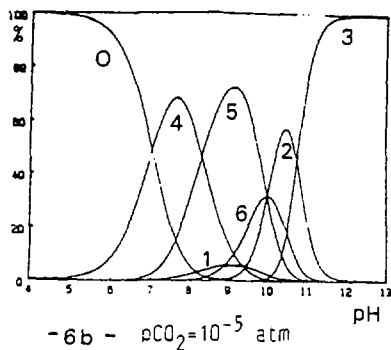
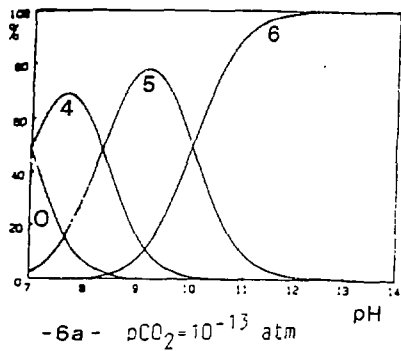
All the speciation computations for the Am-OH-CO<sub>3</sub>-HALB system will be presented at I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>.

Having presented separately the Am-L systems (L = OH, CO<sub>3</sub> or HALB), the inorganic system Am-OH-CO<sub>3</sub> ([HA]=0 mg.l) will be studied first. Then the speciation calculations in the ternary system will be discussed.

In order to plot "3 species versus pH" two factors have to be considered : the influence of pCO<sub>2</sub> (on carbonate species) and the humic concentration [HA] (for organic compounds).

Two types of waters have been simulated : i) concrete waters where CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> solids, present simultaneously, impose a pCO<sub>2</sub> =  $10^{-13}$  atm and a pH=12±1 ; ii) granitic waters where pH, pCO<sub>2</sub> and [HA] vary in a larger range :  $10^{-3.5} < \text{pCO}_2 < 0.1$  atm ;  $6 < \text{pH} < 9$  and  $0.1 < [\text{HA}] < 10$  mg/l [2,3,22].

Figure 6 : Inorganic system : Am-OH-CO<sub>3</sub> (I=0.1 M) ([HA]=0 mg/l)  
 - influence of pCO<sub>2</sub>





### Inorganic system

The competitive complexation by  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ligands ( $[\text{HA}] = 0 \text{ mg/l}$ ) will be studied at increasing  $p\text{CO}_2$  (Figures 6a to 6f).

In interstitial waters (Figure 6a) hydrolysis is the only phenomenon present in all the pH range ; thus no carbonate complex is formed. As in concrete  $\text{pH} = 12 \pm 1$ , the major species is  $\text{Am}(\text{OH})_3^0$  ; solubility is then very low ( $\lg [\text{Am}]_c = -9.5$ ) [11].

An increase of  $p\text{CO}_2$ , at constant  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , corresponds to a decrease of pH (Figure 3), and results in an increasing stability of carbonate complexes. In fact, at  $p\text{CO}_2 = 10^{-5}$  atm carbonate species are formed (Figure 6b, at  $\text{pH} > 10$ ) and become predominant at higher  $p\text{CO}_2$  (Figures 6e-6f). In atmospheric conditions (Figure 6c)  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})^+$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  are present at  $\text{pH} = 8.0 \pm 0.5$  ; still BIDOGLIO showed (at  $I = 0.2 \text{ M}$ ) that mixed complexes are negligible (less than 1%) [16]. At  $p\text{CO}_2 = 10^{-2}$  atm (Figure 6d) the only hydrolysed species present is  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$  at  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.5$  (less than 20%), all the other complexes being carbonate species.

Consequently, during hydrolysis studies, one should avoid  $\text{CO}_2(\text{g})$  in solution. These conditions are fulfilled in the different  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  solubility studies performed under a stream of Ar [9-11]. The  $\text{Am}(\text{CO}_3)^-$  formation could explain the solubility increase at  $\text{pH} > 10$  predicted in the literature [12-13]. The ideal conditions to study carbonate complexation in a  $0.1 \text{ M ClO}_4^-$  medium is at high  $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$ ) ; the determination of the  $\beta_3$  value at  $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$  imposes  $I > 0.1 \text{ M}$ .

### Ternary system

The predominance diagrams of the  $\text{Am-OH-CO}_3\text{-HALB}$  system have been drawn at very low  $[\text{HA}]$  ( $0.1 \text{ mg/l}$ ) for different  $p\text{CO}_2$  values (Figures 7a to 7d). These figures lead to the following conclusions :

- humate complexation ( $\text{AmA}$ ) is the major reaction occurring between  $\text{pH} 5$  and  $8$

Figure 7 : Ternary system : Am-DH-CO<sub>3</sub>-HALB (I=0.1 M ; [HA]=0.1 mg/l)  
Influence of pCO<sub>2</sub>

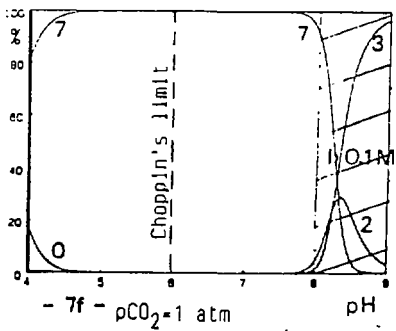
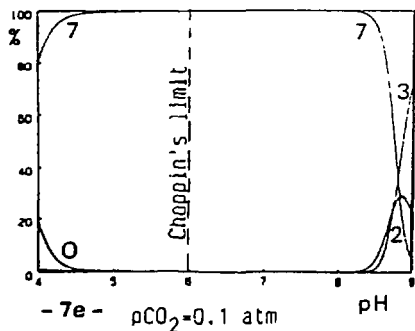
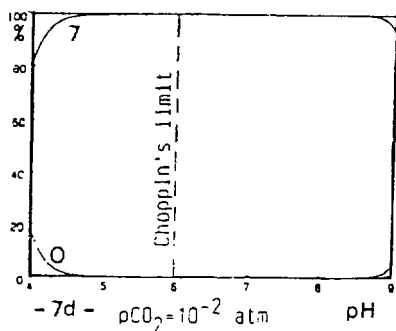
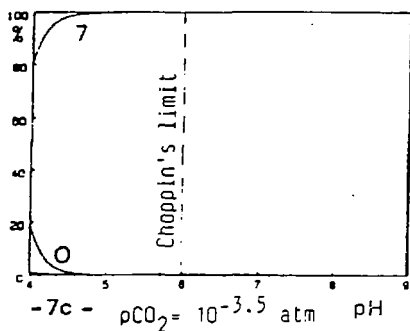
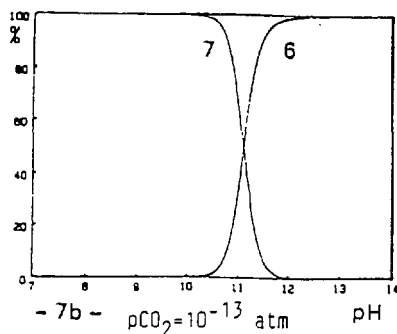
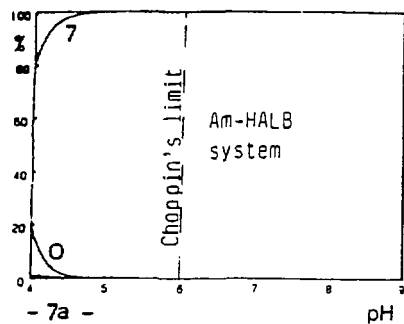
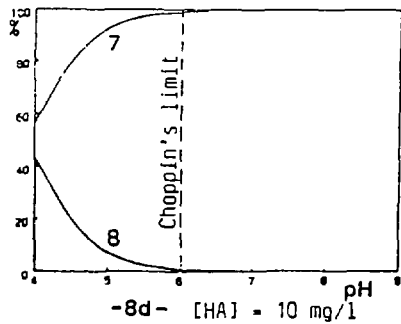
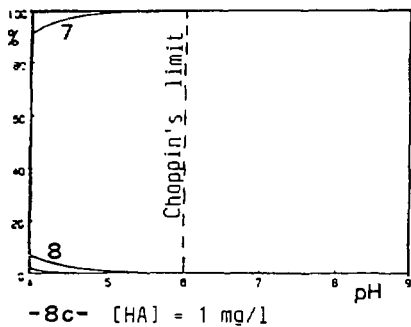
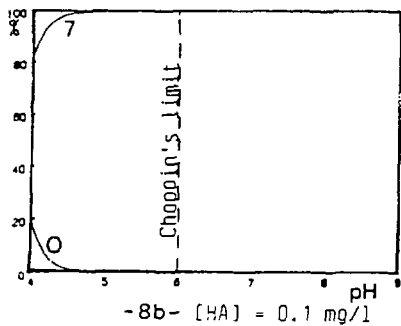
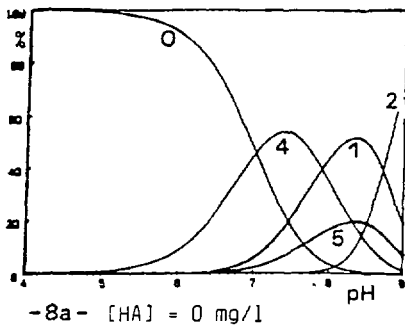


Figure 8 : Ternary system : Am-OH-CO<sub>3</sub>-HALB (1-0.1 M)  
 - influence of [HA] ( $pCO_2 = 10^{-3.5}$  atm)



for any value of  $p\text{CO}_2$  up to 1 atm,

- carbonate species such as  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  should appear to compete with humate complexes only at  $\text{pH} > 8$  and  $p\text{CO}_2 > 0.1$  atm,
- in the particular case of a concrete system ( $\text{pH}=12\pm 1$  and  $p\text{CO}_2 = 10^{-13}$  atm) americium is only present as  $\text{Am}(\text{OH})_3$ .

The influence of humic acid concentration (from 0.1 to 10 mg/l) in atmospheric conditions ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm) is shown in Figures 8a to 8d. When no humics are present,  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$  are the predominant species at  $\text{pH}=8\pm 1$ . For  $[\text{HA}] = 0.1$  mg/l,  $\text{AmA}$  appears to be the major species while  $\text{AmA}_2$  becomes more and more important for  $[\text{HA}] > 1$  mg/l, below  $\text{pH}=5$ . Thus humate complexation should entirely dominate Am speciation in atmospheric conditions, even at very low concentration of humic acids.

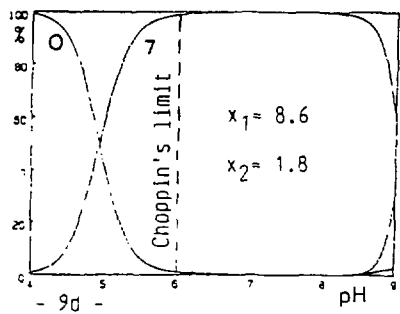
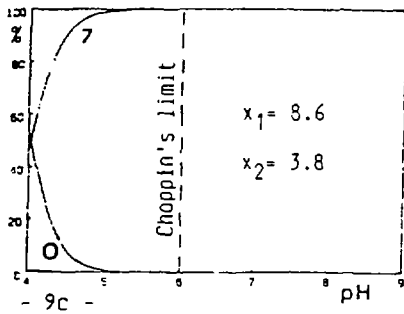
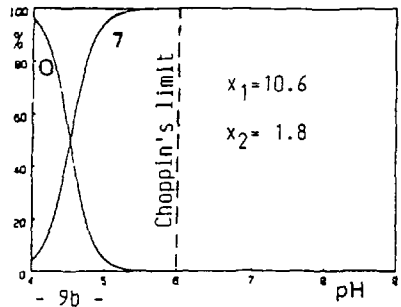
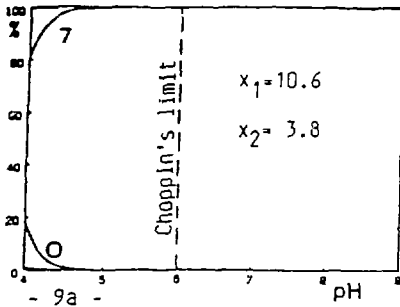
The predominance of the humate complex over carbonate species is certainly due to the rather high  $\beta_1'$  value. The large uncertainty mentioned before ( $\lg \beta_1' = (10.6 \alpha + 3.8) \pm (2.4 \alpha + 1.2)$ ), and the lower  $\beta_1'$  value obtained by us, lead us to simulate a decrease of such a constant; the influence of this correction done by decreasing the slope and /or the constant of the  $\lg \beta_1'$  expression is presented in Figure 9.

In atmospheric conditions and at low humic concentrations ( $[\text{HA}]=0.1$  mg/l) a decrease in  $\beta_1'$  value results in a decrease of  $[\text{AmA}]$  and the consequent increase of  $[\text{Am}^{3+}]$  in the  $4 < \text{pH} < 5$  range; at a higher pH,  $\text{AmA}$  remains the predominant species (Figures 9a to 9d). The same calculations have been made at  $p\text{CO}_2=0.1$  atm and for  $[\text{HA}]=0.1$  mg/l (Figures 9e-9f). In acidic medium the same influence of the  $\beta_1'$  decrease is observed as before; but at  $7 < \text{pH} < 9$  carbonate complexes occur ( $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ ) and compete with humate - Am interactions. Hence, these conditions could be used to study experimentally the competitive Am-carbonate-humic complexation in order to show the possible formation of mixed complexes.

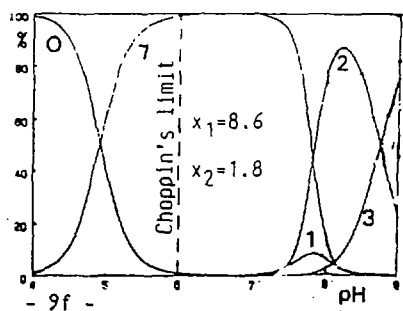
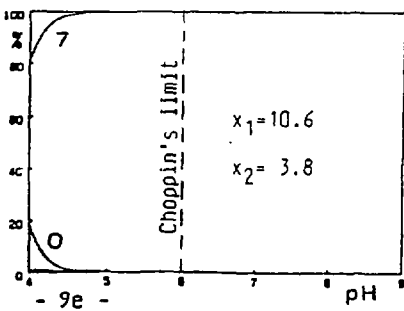
It should be pointed out that all these speciation calculations have been made for purified humic materials (HALB) and, thus, no competing cations,

Figure 9 : CHOPPIN'S model :  $\lg \beta'_1 = x_1 \alpha + x_2$  ;  $\alpha = f(\text{pH})$   
 - influence of  $x_1$  and  $x_2$  ( $[\text{HA}] = 0.1 \text{ mg/l}$ )

$10^{-3.5} \text{ atm}$



0.1 atm



usually found in natural waters ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , trace metals ...) [22], were considered. Moreover the sorption behaviour of americium and colloids or pseudocolloids formation were not taken into account in our model. It should be noted further that this kind of computation implies a good knowledge of the pH influence on the formation constants of humate/ americium complexes, and hence, the acid-base behaviour of humic acids ( $\alpha = f(\text{pH})$ ) should be known accurately.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Professor G. CHOPPIN who provided the humic acid (HALB) samples, necessary for the completion of our work. This work received financial support from C.E.C., contract FI1W/0068. It has been performed within the framework of a cooperation between C.E.A. ( Commissariat à l'Energie Atomique )-France, and S.K.B. ( Swedish Nuclear Fuel Supply Co. )-Sweden.

VI - COMPLEXATION DU Pu(VI) EN

MILIEU CARBONATE

## VI.1 - INTRODUCTION : LES ACTINIDES HEXAVALENTS

Le diagramme de Pourbaix ( $E = f(\lg[\text{CO}_3^{2-}])$ ) de l'américium en milieu carbonate, présenté précédemment, montre que l'Am(III) est très stable dans les conditions naturelles ; il est donc difficile de préparer les valences supérieures (IV ; V ; VI) de l'américium pour les étudier en solutions aqueuses. Pour contourner cette difficulté, nous avons procédé par analogie avec les autres éléments de la même série de transition (actinides: U ; Np ; Pu ; Am ...). Nous avons étudié la solubilité du Pu(VI) en milieu  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ . Malgré l'instabilité partielle du solide  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$  (s) (il se transforme en Pu(IV) qui polymérise en milieu faiblement acide), nous avons obtenu les constantes d'équilibre à  $I = 3\text{M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , que nous avons ensuite calculées à force ionique nulle. Ces valeurs comparées à celles des systèmes (U(VI) et Np(VI)) -  $\text{CO}_3^{2-}$  permettent l'estimation de constantes analogues pour le système Am(VI) -  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Ce travail a fait l'objet d'un article en anglais, qui sera publié dans *Inorganica Chimica Acta* (140 (1988) 239) .



V1-2 PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) SOLUBILITY

P. ROBOUCH - P. VITORGE \*

C.E.A

Centre d'Etudes Nucléaires - IIRI/DERDCA/DRDD/SESD/SCPCS/LCh.  
92265 FONTENAY-AUX-ROSES CEDEX - FRANCE

Abstract

Several investigations indicate that the limiting complex in the Pu(VI) - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system is PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. There is less agreement about the other soluble complexes. We studied the solubility of the solid PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(s) (which has been characterised by its X-ray diffraction pattern) in bicarbonate media at high ionic strength (I = 3M NaClO<sub>4</sub> at 20 ± 1°C) under controlled CO<sub>2</sub> partial pressure. We interpret our experimental results by the formation of the following complexes : PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sup>0</sup>(aq) ; PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> ; PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. We then obtain the solubility product : lgK<sub>s</sub> = - 13.5 ± 0.3 and the formation constants : lgβ<sub>1</sub> = 8.6 ± 0.3 ; lgβ<sub>2</sub> = 13.6 ± 0.7 and lgβ<sub>3</sub> = 18.2 ± 0.4 ; ionic strength corrections are proposed on the basis of these results. These values confirm that the trinuclear soluble complex (PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>6-</sup> is formed only in over saturated solutions.

\* to whom correspondence should be addressed

### Introduction

The permanent disposal of nuclear waste in repositories excavated in deep geological formation appears to be technically feasible. In the event of canister corrosion and waste failure, migration of contaminated groundwater is considered to be the principle mechanism for radionuclide transport from the underground storage site to the environment.

Plutonium is one of the most toxic elements in the radioactive waste. In order to predict its behaviour in a geological repository it is important to understand the solubility and the speciation of plutonium in aqueous solutions.

Complexation with natural ligands regulates the concentration of the metal ions in solution. Among the inorganic ligands usually found in groundwater [1 ; 2]  $\text{HCO}_3^-$  ;  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  are of particular interest, due to the high stability constants of the complexes they form.

Solid  $\text{PuO}_2$  can be dissolved through leaching with natural waters. Under oxidizing conditions part of the plutonium can be in the V valence. It is not easy to measure Pu(V) concentrations directly because under these conditions Pu(IV) and Pu(VI) are extensively hydrolyzed. We have planned an extensive study of plutonium chemistry in groundwaters, a first step is to study the chemistry of Pu(VI) -  $\text{CO}_3^{2-}$  system. The experimental work in progress on the redox potentials of the Pu (VI)-Pu (V) couple will then allow us to determine the speciation and the stability domain of Pu (V).

There has been several investigations of plutonium (VI) in carbonate and bicarbonate media which indicate that the limiting complex of Pu(VI) have the same stoichiometry as found in the U (VI) system  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  [3 ; 4]. There is less agreement about the composition of the precursor to the limiting complex ; in fact many authors proposed different species formed in the Pu(VI) -  $\text{H}_2\text{O}$  - carbonate system, such as :  $\text{PuO}_2(\text{HCO}_3)_4^{2-}$  [5]- $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{2(1-j)}$  [3 ; 4 ; 5 ; 6] and mixed complexes  $\text{PuO}_2(\text{OH})_x(\text{HCO}_3)_y^{2-x-y}$  [5] or  $\text{PuO}_2(\text{OH})_z(\text{CO}_3)_t^{2-z-2t}$  [6]. We have summarised the available literature informations in table I.

Table I : Pu(VI) in carbonate media, according to the literature

Ref.	[5]	[6]	[3]	This work	Calculated values					
					I	0.5	0.1	0	$\Delta Z^2$	$-\Delta c$
I (mole/Kg)	0.1	0.0	0.15	3.5	I	0.5	0.1	0	$\Delta Z^2$	$-\Delta c$
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$		-12.8		$-13.5 \pm 0.3$	-12.9	-13.0	-13.4	-14.2	+ 8	- 0.37
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^{\circ}$				$8.6 \pm 0.3$	8.0	8.1	8.4	9.2	- 8	+ 0.37
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	13.1	15.1		$13.6 \pm 0.7$	13.0	13.1	13.4	14.8	- 8	+ 0.38
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$			20	$18.2 \pm 0.4$	17.6	17.5	17.4	17.4	0	+ 0.23
$\text{PuO}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)^-$		23.9			$\lg \beta_1(I) = \lg \beta_1(0) + \Delta Z^2 D - \Delta c \cdot m$ [15] $D = 0.5107 \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I})$ $m = [\text{NaClO}_4] \text{ mole/kg}$					
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$		23								
$\text{PuO}_2(\text{HCO}_3)^+$	2.7									
$\text{PuO}_2(\text{HCO}_3)(\text{OH})_2$	20									

Logarithms of the stability constants and the solubility product

In the carbonate concentration range studied by Grenthe [4] the predominant complexes were  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  and  $(\text{PuO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ . As his spectrophotometric measurements were complicated by the  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(s)$  precipitation, he did not investigate the lower carbonate concentration region. We have then studied the solubility of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(s)$  in bicarbonate media, at a high ionic strength ( $I = 3 \text{ M NaClO}_4$ ) [controlling and varying the partial  $\text{CO}_2$  pressure ( $p\text{CO}_2$ )] to measure its solubility product and equilibrium constants.

### Methodology

The carbonate ion is a base :

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2)_{\text{g}}$$

If a metal  $\text{M}^{2+}$  is complexed by  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and/or  $\text{CO}_3^{2-}$  we obtain the following complex :  $\text{M}_p(\text{OH})_x(\text{HCO}_3)_y(\text{CO}_3)_z$  which is equivalent to  $\text{M}_p(\text{CO}_2)_q(\text{OH})_r$ , where  $q = t+y$  and  $r = x+y+2t$  (we have omitted the charges). This way to write equilibrium, indicates that it is impossible to determine stoichiometric coefficients of a complex in  $\text{OH}^- - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  media, from experimental data obtained in equilibrium with air (where  $p\text{CO}_2$  is roughly constant ;  $p\text{CO}_2 \approx 10^{-3.5}$  atm). Hence, the experimental parameters that must be controlled during a solubility study in carbonate media are : - the total metal concentration - the partial pressure of  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) and pH. The concentrations of the ligands are governed by the acid dissociation constants :  $K_1 = [\text{HCO}_3^-]/([\text{H}^+].[\text{CO}_3^{2-}])$  and  $K_{p1} = [\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-]/p\text{CO}_2$  and cannot be varied independently. When  $p\text{CO}_2$  is known we have  $[\text{CO}_3^{2-}] = (K_{p1}/K_1) p\text{CO}_2/[\text{H}^+]^2$ . In a solution of ionic strength 3M, we use the following values :  $\lg K_{p1} (3M) = 7.99$  and  $\lg K_1 (3M) = -9.62$  [7].

### Experimental

In order to determine the free carbonate concentration we have to measure the hydrogen concentration ( $[\text{H}^+]$ ). This was done potentiometrically by using a combined glass electrode (Tacussel TCBC 11/RS/sm, with an Ag-AgCl reference halfcell). The original reference solution was replaced with a (0.01 M NaCl + 2.99 M  $\text{NaClO}_4$ ) solution. We calibrated the electrode (versus  $[\text{H}^+]$ ) using the following buffers :

- 0.01 M  $\text{HClO}_4$  + 2.99 M  $\text{NaClO}_4$  ;
- 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  + 2.9 M  $\text{NaClO}_4$  + ( $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$ ) ;
- 0.05 M ( $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) + 2.85 M  $\text{NaClO}_4$

which have  $\lg[\text{H}^+] = -2.00$  ;  $-7.00$  ;  $-9.62$ , respectively.

The Pu(VI) perchlorate solution was prepared from an acid stock solution by evaporation of  $\text{HClO}_4$  until most of the excess acid had been removed. The concentrated solution was dissolved in 0.1M  $\text{HClO}_4$ , to obtain more than 99.7 % of Pu(VI). The solid  $\text{Pu(VI)}_2\text{O}_7\text{CO}_3(\text{s})$  was then precipitated by addition of  $\text{NaHCO}_3$  to the fresh perchlorate solution in order to avoid reduction by radiolysis. The light tan precipitate was dissolved in a 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  + 2.9 M  $\text{NaClO}_4$  solution. The carbonate concentration is sufficiently high to ensure that the limiting complex is formed. 50 ml of this green stock solution were introduced in a cell where we bubbled a preequilibrated (in 3 M  $\text{NaClO}_4$ ) mixture of  $\text{CO}_2$  + Ar ( $p\text{CO}_2 = 0.1$  ; 0.3 ; 1.0 atm). Keeping agitation constant, we measured pH (and  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ). When at a given pH the solubility is constant, we added some 3 M  $\text{HClO}_4$  or 1M  $\text{NaHCO}_3$  in order to vary  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , keeping the ionic strength constant ( $I = 3\text{M Na}^+$ ). The Pu(VI) concentration was determined by acidifying the sample with  $\text{HClO}_4$  and measuring the light absorption of  $\text{PuO}_2^{++}$  using a CARY 17 D at 830.4 nm [8] ( $\epsilon = 532$  in 3M  $\text{HClO}_4$ ).

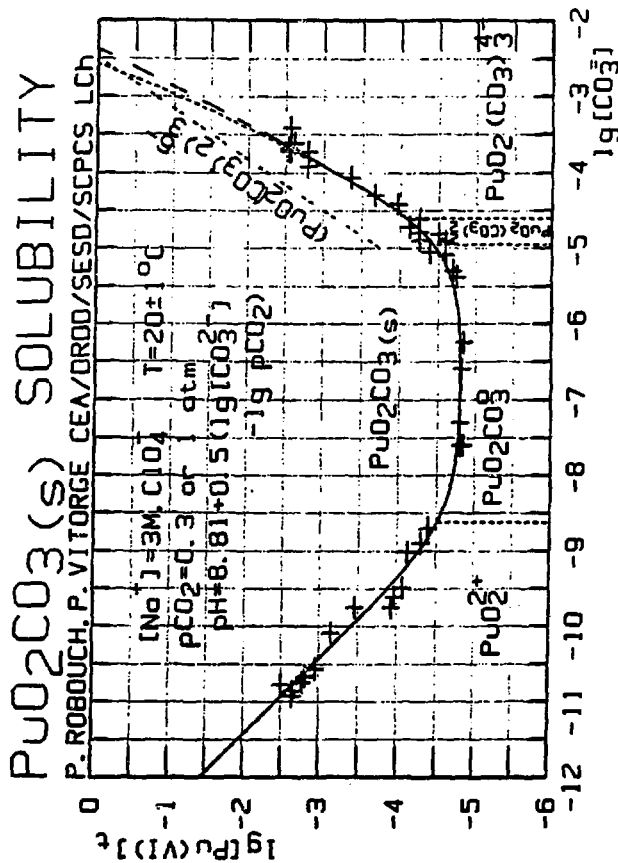
After about two weeks of experiment the solubility measurements gave some unexpected results, in  $5 < \text{pH} < 6$  region. A rapid return to  $\text{pH}=7$  gave an apple green solution, with some precipitate present. This would not dissolve even in 1M  $\text{HCl}$  indicating the existence of polymerised Pu(IV) hydroxide. This was confirmed by spectrophotometry. The formation of a Pu(IV) - colloid can be due to alpha reduction of the Pu(VI) solid in aqueous carbonate media [9]. We reoxidized the polymeric Pu(IV) hydroxide in the following way :

- a)  $\text{HNO}_3$  was added until  $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ M}$  ;
- b) the solution was heated at  $75^\circ\text{C}$  for 3 hours [10] ;
- c) the solution was oxidised with  $\text{AgO}$  ;
- d) the silver was eliminated by adding the correct amount of  $\text{HCl}$  ;
- e)  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$  was precipitated by adding  $\text{NaHCO}_3$  ;
- f) The precipitate was dissolved, as before, in a 0.1 M  $\text{NaHCO}_3^-$  2.9 M  $\text{NaClO}_4$  solution.

This green solution (new stock solution) was shown by spectrophotometry to contain only the limiting complex  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  [4 ; 11].

Figure 1 : Solubility of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$  in carbonate media  
at I : 3M  $\text{NaClO}_4$  and  $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Experimental measurements and calculated solubility curve



Calculation of the influence of  $(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2)_3^{6-}$  ( $= \text{T}$ ) (4)

\* Solubility :  $\text{---}$  without T  
 $\text{-----}$  with T

\*  $\text{---}$   $3[\text{T}] = [\text{limiting complex}]$

### Results

We have verified that  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$  (s) can be obtained by precipitation of Pu(VI) either from acidic medium by  $\text{HCO}_3^-$  addition or from bicarbonate medium by  $\text{H}^+$  addition.  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$ (s) is isostructural with  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$  (s) [12]. Extra lines in the X-ray diffraction pattern appeared several days after the precipitation of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$  (s). We noticed that this solid is most stable under vacuum. It changes within two weeks in a  $\text{HCO}_3^-$  solution, and is not stable at all in contact with air (changes in less than 24 hours).

The X-ray spectra of the solid used in the solubility experiments were recorded several times during the experiment. It always corresponded to the  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$  (s). The slope of the solubility curve ( $\lg S$ ) versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  in the low carbonate concentration range is equal to -1. This indicates that the soluble specie present in solution is  $\text{PuO}_2^{++}$ . This confirms the X-ray result.

The experiments run at different  $p\text{CO}_2$  and pH gave a reproducible solubility curve versus  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ . At a constant free carbonate concentration, solubility do not depend on the bicarbonate concentration, pH or  $p\text{CO}_2$ . Then the solubility reactions studied are :



All the experimental solubility measurements obtained spectrophotometrically in a 1 cm cuvette are presented in figure I. The fulldrawn curve is the calculated solubility curve. In the pH range  $5 < \text{pH} < 6$  we had to measure the solubility by using 10 cm cuvettes in order to attain a sufficiently large precision. The solubility experiments with a given solid must not continue longer than two weeks in order to avoid the transformation of the solid through radiolysis.

### Discussion

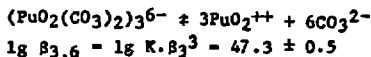
Gel'man [6] studied the solubility of  $(\text{NH}_4)_2 \text{Pu}_2\text{O}_7$  at different  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , at constant pH ; he cannot then establish the hydroxide dependence. We therefore do not consider the evidence of the mixed complexes as reliable. The spectra he gives at  $[\text{CO}_3^{2-}] > 0.5 \text{ M}$  are similar to those reported in 1 M  $\text{NaHCO}_3$  and 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [13] and to those we obtained. At such a high carbonate concentration only the limiting complex can be the major specie present ; we believe that this is  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  and not  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  as proposed by Gel'man.

Woods [3] studied the complexation of Pu(VI) in carbonate media by spectrophotometry (at  $I = 0.15 \text{ M}$ ). Newton's estimation [14] of  $\lg \beta_3 = 20 \pm 2$  ( $\beta_3 = \{ \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \} / (\{ \text{PuO}_2^{++} \} \cdot \{ \text{CO}_3^{2-} \}^3)$ ) for the formation of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  from  $\text{PuO}_2^{++}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  is in good agreement with our experimental result. By using the ionic strength (I) correction ( $\lg \beta_3(I) = \lg \beta_3(0) + 0.23 I$ ) [15], and our measured value :  $\lg \beta_3(3M) = 18.2 \pm 0.3$ , we obtain  $\lg \beta_3(0.15 \text{ M}) = 17.8 \pm 0.5$ , a value that is within Newton's prediction interval.

Sullivan [5] studied the Pu(VI) complexation in  $\text{HCO}_3^-$  media at  $\text{pH} = 8.3$  ( $I = 0.1 \text{ M}$ ). He interprets his spectrophotometric results in term of  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^-$  and  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . As for Gel'man, it is not possible to prove the existence of a mixed complex at constant pH. This complex must be considered as uncertain. We would rather propose the complexes :  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{aq})$  and  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

Grenthe [4] studied the formation of the trinuclear complex :  $3 \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{6-} + 3\text{CO}_3^{2-}$ . The equilibrium constant he finds at  $I = 3 \text{ M NaClO}_4$  is  $\lg K = -7.3$ . Working at the same ionic strength ( $I = 3 \text{ M}$ ), we did not observe this trinuclear complex because this specie predominates in oversaturated solutions (figure I) with higher concentrations of Pu(VI).

As we determined the formation constant of the limiting complex ( $\beta_3$ ), we propose the equilibrium constant ( $\beta_{3,6}$ ) of the following reaction :





The solubility of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(s)$  can be interpreted by the formation of the  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_i^{2(1-i)}$  ( $i = 1 ; 2 ; 3$ ) complexes. Our model can be used to interpret the different results of the literature, even when the authors propose other (not proven) interpretations of their results.

Electrochemical experiments on  $\text{Pu(VI)/Pu(V)}$  redox system in carbonate media are in progress. The solubility data we have on  $\text{Pu(VI)}$  and the redox results we will obtain will give informations on the  $\text{Pu(V)}$  speciation, and will allow us to determine  $\text{Pu(V)}$  stability in leaching waters of nuclear waste.

### Aknowledgments

The authors wish to thank M. THEYSSIER for his efficient assistance. Helpfull discussion with I. GRENTHE are also gratefully aknowledged. This work received some finantial support from CEC contract FI 1 W 0035.

### Bibliography

- [1] G. BIDOGLIO - EUR 8275 IT (1982)
- [2] B. SKYTTE Jensen - RISO - R - 430 (1980)
- [3] M. WOODS ; M.L. MITCHELL ; J.C. SULLIVAN - Inorg Nucl. chem. lett. 14 (1978) 465
- [4] I. GRENTHE ; Ch. RIGLET ; P. VITORGE - Inorg. chem. 25 (1986) 1679
- [5] J.C. SULLIVAN ; M. WOODS ; P.A. BERTRAND ; G.R. CHOPPIN - Radiochim. Acta 31 (1982) 45
- [6] A.D. GEL'MAN ; A.I. MOSKVIN ; V.P. ZAITSEVA - Radiokhimiya 4 (1962) 154
- [7] K. SPAHIU - Thesis, Royal Institut of Technology - STOCKHOLM (1983).
- [8] P. CAUCHETIER - Analysis 8 , 8 (1980) 336 and personal communication.
- [9] T.W. NEWTON ; D.E. HOBART ; P.D. PALMER - Radiochim. Acta 39 (1986) 139.
- [10] D.A. COSTANZO ; R.E. BIGGERS - ORNL - T.M. 585 (1963).
- [11] P.G. VARLASHKIN ; G.M. BEGUN ; J.R. PETERSON - Radiochim. Acta 35 (1984) 211.
- [12] I. GRENTHE ; P. ROBOUCH ; P. VITORGE - Journal of less common metals 122 (1986) 225.
- [13] D.W. WESTER ; J.C. SULLIVAN - Radiochem. Radioanal. Lett. 57 (1983) 35.
- [14] T.W. NEWTON ; J.C. SULLIVAN - Handbook on the Physics and Chemistry of the actinides chap. 10 - Elsevier Science Publishers 1985.
- [15] I. GRENTHE ; D. FERRI ; F. SALVATORE ; G. RICCIO - J. Chem. Soc. (Dalton trans) (1984) 2439.

### VI.3 - LES ACTINIDES HEXAVALENTS EN MILIEU CARBONATE

La connaissance détaillée des systèmes U(VI) et Pu(VI)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et quelques valeurs de constantes d'équilibre publiées pour le système Np(VI)-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> nous permettent de prévoir le comportement de l'américium hexavalent en milieu carbonate.

Nous avons d'abord passé en revue les données cristallographiques des différents solides MO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) (M = U ; Np ; Pu) [31] ; ils ont tous la structure orthorhombique de la rutherfordite [32] ; les paramètres de mailles sont présentés au tableau VI.1.

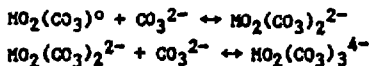
Les espèces "actinyl" MO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont perpendiculaires aux plans réticulaires 010, dans lesquels se situent les ligands CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et le métal M (figure VI.1).

La coordination de M(VI) par CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est similaire dans les solides et les complexes limités (MO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>) et trimères ((MO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>6-</sup>) ; en effet, M(VI) est toujours entouré par 6 atomes d'oxygène. Cependant, dans le cas des complexes solubles, ces 6 oxygènes sont issus de 3 carbonates bidentates, alors que dans le solide ils proviennent de 2 carbonates bidentates et de 2 carbonates monodentates ; ceci correspond à des modes d'empilements différents des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> autour du métal (figure VI.2).

Il semble donc que la stabilisation, due à l'effet chélate, empêche la formation du complexe MO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>6-</sup> (de structure semblable à celle du solide).

Nous constatons que les carbonates solides du neptunium et du plutonium ont les paramètres de maille, du plan de coordination (a et c) très voisins (a = 4,80 ; c = 4,21) alors que ceux de l'uranium sont sensiblement supérieurs. On s'attendait cependant à ce que le comportement chimique de tous ces actinides hexavalents soit semblable.

Les valeurs des constantes concernant les équilibres successifs :



montrent que, à numéro atomique croissant :

- $\text{MO}_2(\text{CO}_3)^0$  est stabilisé,
- une diminution du domaine de stabilité du complexe  $\text{MO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  s'en suit,
- le complexe limite, très stable dans le cas de l'U(VI), se stabilise de façon importante, pour ensuite tendre à un domaine de stabilité constant pour Np(VI) et Pu(VI). La similitude observée lors de l'étude du solide, est ici confirmée. Les valeurs numériques des constantes de formation diffèrent sensiblement pour l'U(VI).

Nous supposons donc que les domaines de stabilité des complexes  $\text{MO}_2(\text{CO}_3)^0$  et  $\text{MO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  de l'américium seront semblables à ceux du Pu(VI) et Np(VI)-Pu(VI) respectivement ; le complexe  $\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  ne sera jamais majoritaire en milieu carbonate (figure VI-3)

L'approximation  $\lg \beta_1$  (Ar VI) =  $8,5 \pm 0,2$  et les estimations  $\lg \beta_2/\beta_1$  (Am(VI)) = 4,6 et  $\lg \beta_3/\beta_2$  (Am(VI)) = 4,6 nous permettent la détermination des constantes de formation ( $\lg \beta_2$  et  $\lg \beta_3$ ) ; ces calculs conduisent finalement à une variation presque linéaire de  $\lg \beta_2$  et  $\lg \beta_3$  en fonction du numéro atomique (tableau VI-2)

Bien qu'il y ait une différence de valeurs numériques des constantes de formation, nous pouvons utiliser, pour la modélisation du comportement des actinides hexavalents (à l'état de trace, en milieu carbonate), les valeurs suivantes :

$$\lg K_s(\text{AmO}_2)(\text{CO}_3) = -13,5 \pm 0,5$$

$$\lg \beta_1 = 8,5 \pm 0,2$$

$$\lg \beta_2 = 14 \pm 2$$

$$\lg \beta_3 = 19 \pm 2$$

Tableau VI-1 Paramètres de mailles de solides  $\text{MO}_2(\text{CO}_3)$  (s)

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Réf.
U	4,85	9,21	4,30	[32]
Np	4,80	9,38	4,20	[31]
Pu	4,80	9,31	4,23	[31]

Tableau VI-2 CONSTANTES D'EQUILIBRE DES ACTINIDES HEXAVALENTS EN MILIEU CARBONATE A FORCE IONIQUE 3M, NaClO<sub>4</sub>

- Revue des données de la littérature  
 et - Estimation des valeurs de l'Am(VI)

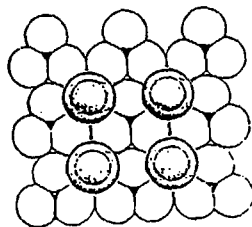
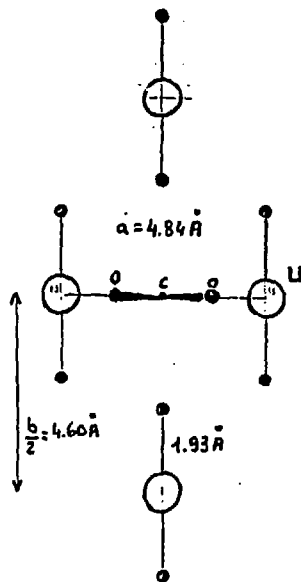
Equilibres	N :	U	Np	Pu	Am
$\text{NO}_2(\text{CO}_3)(s) \leftrightarrow \text{NO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1g K_a$	- 14,0 a	(- 13,8)	- 13,5 f	(-13,3)
$\text{NO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{CO}_3)(aq)$	$1g \beta_1$	8,4 a	(8,5)	8,6 f	(8,7)
$\text{NO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$1g \beta_2$	16,2 a	[15,6]	13,6 f	(12±1)
$\text{NO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$1g \beta_3$	22,6 a	20,2 d	18,2 f	(16±1)
$3\text{NO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow ((\text{NO}_2)_3(\text{CO}_3)_6)^{6-}$	$1g \beta_{6,3}$	56,5 b	[42,8]	[47,2]	(48)
$2\text{NO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{NO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \leftrightarrow (\text{NO}_2)_2\text{NO}_2(\text{CO}_3)_6^{6-}$	$1g K$	- 11,3 c	- 10,0 c	- 8,8 c	(-7,5)
$3\text{NO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \leftrightarrow (\text{NO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-} + 3\text{CO}_3^{2-}$	$1g (\beta_{6,3}/\beta_3^3)$	- 11,3 c	- 10,1 c	- 7,4 c	(-6)
$3\text{NO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} \leftrightarrow (\text{NO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	$1g (\beta_{6,3}/\beta_2^3)$	[7,9]	[3,8]	[6,4]	(9)
$\text{NO}_2(\text{CO}_3)(aq) + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$1g (\beta_2/\beta_1)$	[7,8]	(7,1)	[5,0]	(4,6)
$\text{NO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$1g (\beta_3/\beta_2)$	[6,4]	4,64 e	[4,6]	(4,6)

( a,b,c,d,e,f, ) = [33,34,35,37,38]

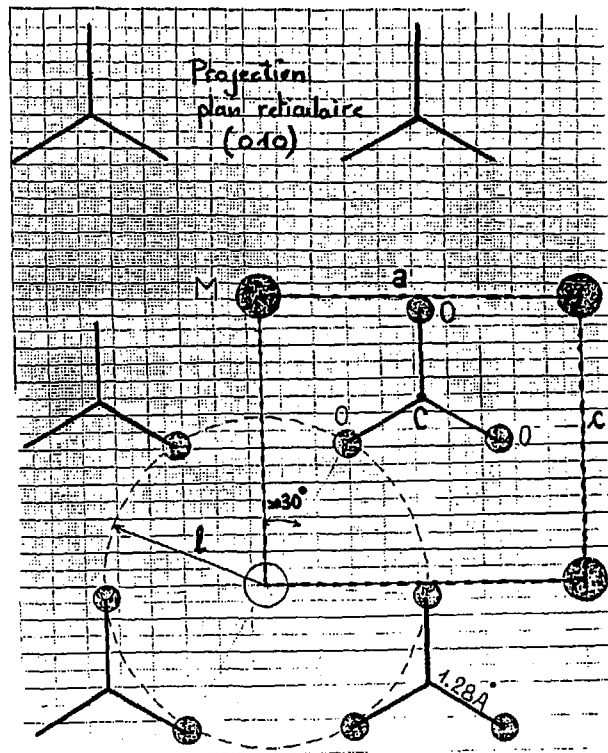
Les valeurs numeriques entre parentheses sont estimées , alorsque celles  
 entre crochets sont calculées à partir des données de la litterature .

Figure VI-1

Description de la structure de la  
" RUTHERFORDITE "



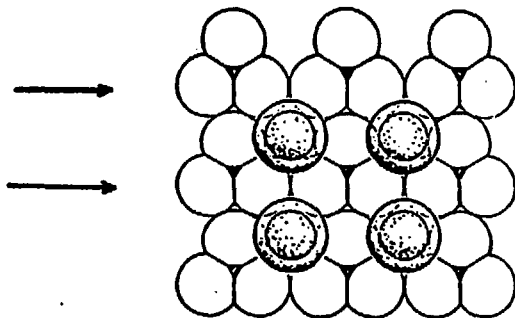
"RUTHERFORDITE "



$$l = a/2 \approx 0,02$$

$$c = \sqrt{3/4} \cdot a \approx 0,05$$

FIGURE VI-2



Différents modes d'empilement des  $CO_3^{2-}$  autour du métal  $(AnO_2^{2+})$

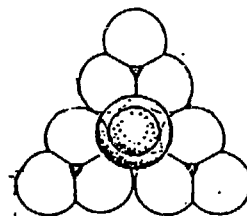
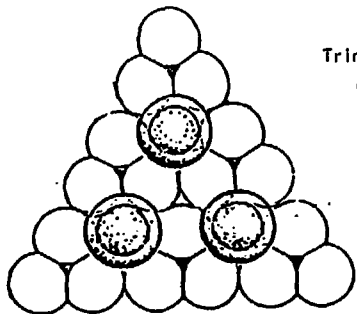
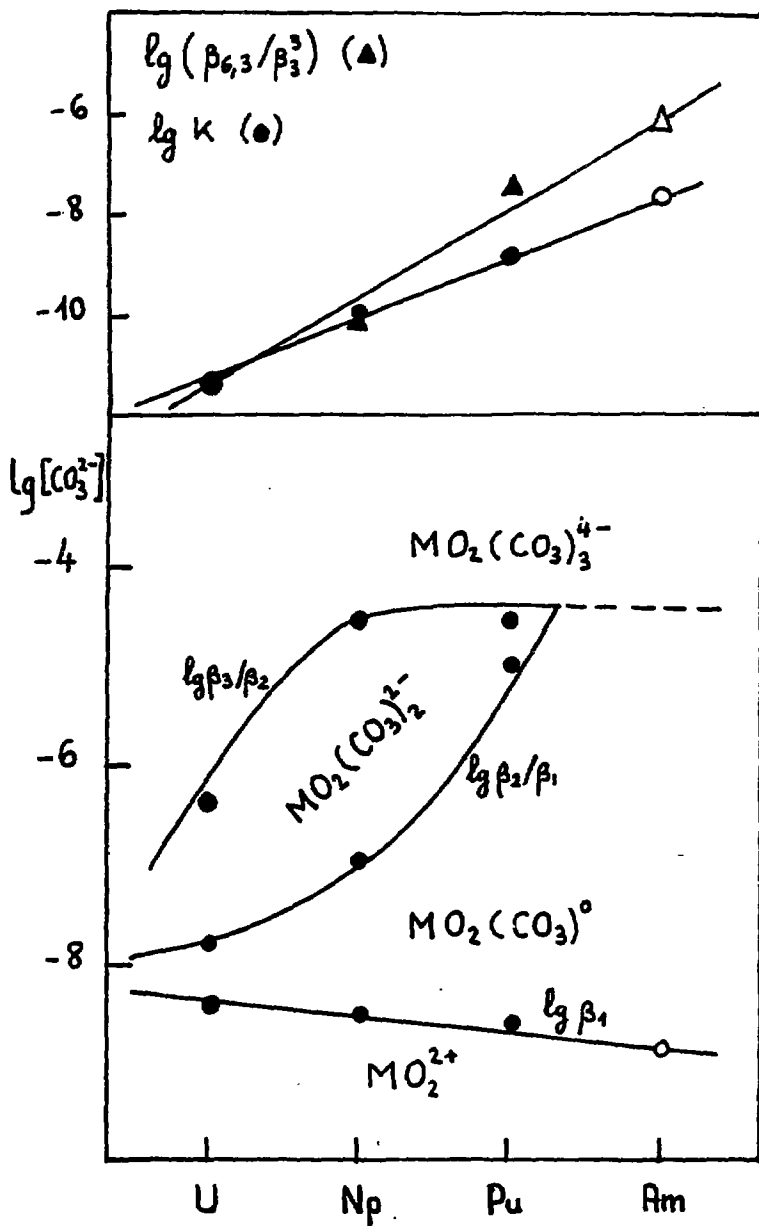




FIGURE VI-3



**VII - ELECTROCHIMIE DU NEPTUNIUM  
ET DU PLUTONIUM EN MILIEU ACIDE**

## VII.1 - INTRODUCTION : OXYDO-REDUCTION DES ACTINIDES

Pour connaître l'influence du potentiel sur la nature des complexes en solution, il faut, en plus des constantes de formation des espèces de valences différentes, mesurer les potentiels d'oxydo-réduction. C'est ce que nous avons fait par voie électrochimique pour le plutonium et le neptunium. Nous avons, en effet, mesuré à différentes forces ioniques, le potentiel normal apparent ( $E^{*f}$ ) des couples ( $MO_2^{2+}/MO_2^{+}$ ) et ( $M^{4+}/M^{3+}$ ), en milieu acide. La Théorie d'Interaction Spécifique nous permet alors, d'obtenir les potentiels normaux ( $E^*$ ) et les différents coefficients d'interaction spécifique,  $s(M, ClO_4^-)$ . Ce travail a fait l'objet d'une publication (en anglais) qui a été proposée à Radio Chimica Acta (1987). Le texte intégral, ci-joint, décrit les résultats obtenus et l'interprétation qui en découle.

**VII-2 Standard Potentials of the  $(MO_2^{2+}/MO_2^+)$  and  $(M^{4+}/M^{3+})$  redox systems for neptunium and plutonium.**

Ch. RIGLET ; P. ROBOUCH ; P. VITORGE

**SUMMARY**

The formal potentials of the  $(MO_2^{2+}/MO_2^+)$  and  $(M^{4+}/M^{3+})$  couples (where M = Np or Pu) were determined in  $ClO_4^-$  medium of varying ionic strength. These data have been interpreted by using the Brönsted-Guggenheim-Scatchard specific ionic interaction theory to give the following standard potentials and interaction coefficients,  $\Delta\epsilon = \epsilon(Ox, ClO_4^-) - \epsilon(Red, ClO_4^-)$ , at 20°C :

$$E^\circ (NpO_2^{2+}/NpO_2^+) = 1.162 \pm 0.007 \text{ V/NHE} ; \quad \Delta\epsilon = 0.21 \pm 0.03 \text{ kg/mole}$$

$$E^\circ (PuO_2^{2+}/PuO_2^+) = 0.954 \pm 0.005 \text{ V/NHE} ; \quad \Delta\epsilon = 0.29 \pm 0.03 \text{ kg/mole}$$

$$E^\circ (Np^{4+}/Np^{3+}) = 0.210 \pm 0.005 \text{ V/NHE} ; \quad \Delta\epsilon = 0.33 \pm 0.03 \text{ kg/mole}$$

$$E^\circ (Pu^{4+}/Pu^{3+}) = 1.015 \pm 0.005 \text{ V/NHE} ; \quad \Delta\epsilon = 0.54 \pm 0.03 \text{ kg/mole}$$

The published data on the neptunium and plutonium redox systems are reviewed, discussed and reinterpreted.

## INTRODUCTION

In order to assess the safe storage and disposal of spent nuclear fuel in natural formations, the knowledge of the actinides species present in natural conditions and their migration and diffusion behaviour in the environment is required.

The elements of most concern, because of their relative concentration in spent fuel, half life, and toxicity are neptunium, plutonium and americium. The fundamental chemical phenomena of importance for the speciation and transport of actinides in groundwaters are solubility, complex formation, sorption on rocks or particles, and redox processes. In order to predict the transport of radionuclides one needs standard thermodynamic data of key reactions.

The neptunium and plutonium redox systems have been extensively described in the literature both in  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{HCl}$  media [1-14]. In most publications, the formal redox potentials have been measured at only one ionic strength and the proposed standard potentials are either calculated directly using an empirical relation [11] or deduced from an empirical fixed potential difference assumed to exist between a 1 M  $\text{HClO}_4$  medium and the standard state [4] [12] [13]. The discrepancy between the formal potential values available in the literature and the proposed standard potentials calls for a further investigation of the redox behaviour of Np and Pu as a function of ionic strength.

We have measured the formal potentials of the  $(\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^+)$  and  $(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+})$  redox systems (where  $\text{M} = \text{Np}$  or  $\text{Pu}$ ) in  $\text{ClO}_4^-$  media of various ionic strengths ( $0.5 \text{ M} < I < 3.0 \text{ M ClO}_4^-$ ) using classic and cyclic voltammetry. We use the Specific Interaction Theory [16] to correlate our experimental data as a function of the ionic strength and to determine the standard potentials (at 0 ionic strength) of the different redox couples. Finally, all our experimental results are analysed and compared with the data available in the literature.

NOTATION

- $a_i$  : activity of the ion  $i$   
 $\gamma_i$  : activity coefficient of the ion  $i$   
 $z_i$  : charge of the ion  $i$   
 $m_i$  : molality of the ion  $i$  in the solution (mole/kg)  
 $I$  : ionic strength of the solution (mole/kg)  
 $\epsilon(i, j)$  : specific interaction coefficient between the ions  $i$  and  $j$  of opposite charge  
 $E^{\circ'}(\text{Ox/Red})$  : formal potential of the redox couple (Ox/Red)  
 $E^{\circ}(\text{Ox/Red})$  : standard potential of the redox couple (Ox/Red) (at 0 ionic strength)  
 $E_p(\text{Ox})$  : oxidation peak potential  
 $E_p(\text{Red})$  : reduction peak potential  
 $A = \frac{RT}{F|z|e}$  : 58.17 and 59.16 (mV/lg unit) at 20°C and 25°C respectively  
 $E/\text{RE}$  : potential against the (Ag/AgCl) reference (RE)  
 $E/\text{NHE}$  : potential against the normal hydrogen electrode (NHE)

**METHOD**

There exist a number of expressions for the activity factors of ions in moderately concentrated solutions. In a previous work on the uranium system ( $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ ) [15], we concluded that one of these, the Brönsted-Guggenheim-Scatchard approach (or Specific Interaction Theory or S.I.T.) [16], gives a good estimate of activity factors in  $\text{NaClO}_4$ , up to, at least, 3 M. According to this theory [16], the expression of the activity coefficient of an ion  $i$  of charge  $z_i$  is :

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 D + \sum_j \epsilon(i, j) m_j \quad (1)$$

where  $D = 0.5107 \frac{\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}}$  is the Debye-Hückel term and  $\epsilon(i, j)$  are the specific interaction coefficients between  $i$  and all the ions  $j$  of opposite charge.

In our experimental conditions the concentration of the ions of the ionic medium is much larger than the concentration of the reacting species ; hence, the supporting electrolyte makes the main contribution to the value of  $\lg \gamma_i$ . For a cation  $i$  in a  $\text{NaClO}_4$  medium, we then have :

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 D + \epsilon(i, \text{ClO}_4^-) m_{\text{ClO}_4^-} \quad (2)$$

Nernst's equation for the redox reaction  $\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$  is :

$$E = E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

$$\text{where } E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (4)$$

is the formal potential of the redox system (Ox/Red).

Insertion of (2) in Nernst's equation gives

$$E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) + A [- \Delta z^2 D + \Delta \epsilon m_{\text{ClO}_4^-}] \quad (5)$$

where  $A = \frac{RT}{nF \cdot 1.98}$ ,  $\Delta \epsilon = \epsilon(\text{Ox}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{Red}, \text{ClO}_4^-)$  and  $\Delta z^2 = z_{\text{Ox}}^2 - z_{\text{Red}}^2$

Consequently, the plot  $\left\{ \frac{E^{\circ'}}{A} + \Delta z^2 D \right\}$  versus  $m_{\text{ClO}_4^-}$  is a straight line with  $\frac{E^{\circ}}{A}$  as the intercept at  $m_{\text{ClO}_4^-} = 0$  and  $\Delta \epsilon$  as the slope.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Apparatus :

The classic voltammetric work was carried out with a potentiostat of type PRG5 Tacussel. The cyclic voltammetric study was performed using a potentiostat of type PRT 40-1X Tacussel and a triangular signal generator of type GSTP4 Tacussel. The electromotive force values were determined with a potentiometer, Tacussel ISIS 20000, and the current was measured with an integrator Tacussel IG6N. The curves were recorded on an X-Y plotter of type Sefram (TGV 164). We used a classical 3 electrode circuit with different working electrodes depending on the redox system studied (Table 1), a platinum counter-electrode, and a silver-silver chloride reference electrode.

The latter was the reference half-cell of a combined glass electrode of type TCBC 11/HS/SM/FCD Tacussel. In order to avoid the precipitation of  $\text{KClO}_4$  in the liquid junction during our experiments, the original reference solution was replaced with a solution of the composition 0.02 M NaCl, 3 M  $\text{NaClO}_4$ . Hence, its formal potential is  $E_1 = E^*(\text{AgCl}/\text{Ag}) - A(\lg[\text{Cl}^-] + \lg(\gamma_{\text{Cl}^-})) = + 332.90 \text{ mV/NHE}$  at  $20^\circ\text{C}$  and  $+ 331.45 \text{ mV/NHE}$  at  $25^\circ\text{C}$  ( $E^*(\text{AgCl}/\text{Ag})$  is  $+ 225.57 \text{ mV}$  at  $20^\circ\text{C}$  and  $+ 222.3 \text{ mV}$  at  $25^\circ\text{C}$  [17] ;  $\lg(\gamma_{\text{Cl}^-})$  was calculated with the S.I.T. [16] using the value  $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = 0.03$  [18]). In the course of our work, we measured the junction potentials,  $E_j$ , arising between the reference solution and the working solutions of different ionic strengths by measuring the e.m.f of the following cell : /reference electrode//0.02 M NaCl, 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{AgCl}/\text{Ag}$ .  $E_j$  was found to be :  $E_j = (- 10.5 + 3 I) \pm 1 \text{ mV}$ . These values were used to correct the experimental half-wave potentials.

### Reagents :

Sodium perchlorate and perchloric acid solutions (Merck products) were all of analytical grade. Stock solutions were prepared and analysed using standard methods.



The stock solution of Np(V) was obtained by precipitation of an acid solution of  $\text{NpO}_2^+$  with  $\text{NaHCO}_3$  and redissolution of the solid  $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$  in perchloric acid. The solution was analysed spectrophotometrically for Np(V) in 1 M  $\text{HClO}_4$  at 981 nm ( $\epsilon(\text{NpO}_2^+) = 405 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [20]).

The Pu(VI) perchlorate stock solution was prepared from an acid mother solution by evaporation with  $\text{HClO}_4$  until most of the excess acid had been removed. The concentrated solution was dissolved in 8 M  $\text{HNO}_3$  and immediately analysed spectrophotometrically. More than 99.7 % of Pu was in oxidation state + 6. The concentration of the stock solution was 0.52 M (124.3 g/l).

## MEASUREMENTS

All the measurements were made in a glovebox, at ambient temperature ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) or at regulated temperature ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The experiments were carried out with millimolar neptunium (V) or plutonium (VI) perchlorate solutions of varying ionic strengths ( $\text{NaClO}_4$  as the supporting electrolyte) in an acidic medium (usually  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M HClO}_4$ ; but, when  $I = 0.5 \text{ M ClO}_4^-$ ,  $[\text{H}^+] = 0.5 \text{ M HClO}_4$ ). Oxygen was eliminated from the solution by passing a stream of argon through it for half an hour.

At first we performed a classic voltammetry study of the (Np(VI)/Np(V)) couple. We used a rotating electrode (Tacussel, type EDI, with a 2 mm disc diameter) as the working electrode. For all the voltammograms, we used the following rotation speed:  $w = 1500 \text{ rpm}$ ; the potential scanning speed:  $v = 2 \text{ mV/s}$ . In order to regenerate the solid working electrode, we started by imposing a strongly reducing potential ( $350 \text{ mV/NHE}$ ) during 2 mn; then, we stabilized the electrode at the initial recording potential ( $800 \text{ mV/NHE}$ ).

For each ionic strength, we first recorded the voltammogram of the background salt, and then added a few microliters of the Np(V) stock solution. The voltammogram of the resulting solution was recorded afterwards (from  $E = 800$  to  $E = 1350 \text{ mV/NHE}$ ). We then performed a step by step oxydation at  $1550 \text{ mV/NHE}$ , and recorded the corresponding voltammograms. When more than 70 % of Np(V) was oxidized, we carried out a reduction at  $350 \text{ mV/NHE}$  and, as before, recorded a voltammogram every half an hour.

We also used cyclic voltammetry to study the (Np(VI)/Np(V)) system and compared the results with those obtained by classic voltammetry. A fixed platinum electrode was the working electrode, while the reference and the counter-electrode were the same as before. As for the classic voltammetry study, we stabilized the electrode at the starting potential for 2 mn and then recorded the cyclic voltammetric curve at different potential scanning speeds (from  $v = 5$  to  $v = 50 \text{ mV/s}$ ).

We then performed cyclic voltammetry experiments on the (Pu(VI)/Pu(V)) ; (Pu(IV)/Pu(III)) ; (Np(IV)/Np(III)) couples. All the information concerning the experimental conditions is given in Table 1 (i.e. working electrode ; potential at which the electrode was stabilized before recording the cyclic voltammetric curve ; the cycle of potentials used ; the total metal concentration in the electrochemical cell, and the potential scanning speed).

Starting with a Pu(VI) stock solution, we studied the (Pu(VI)/Pu(V)) couple. We then reduced the cell solution at 350 mV/NHE for 12 hours. We obtained a blue Pu(III) solution, and studied the (Pu(IV)/Pu(III)) couple.

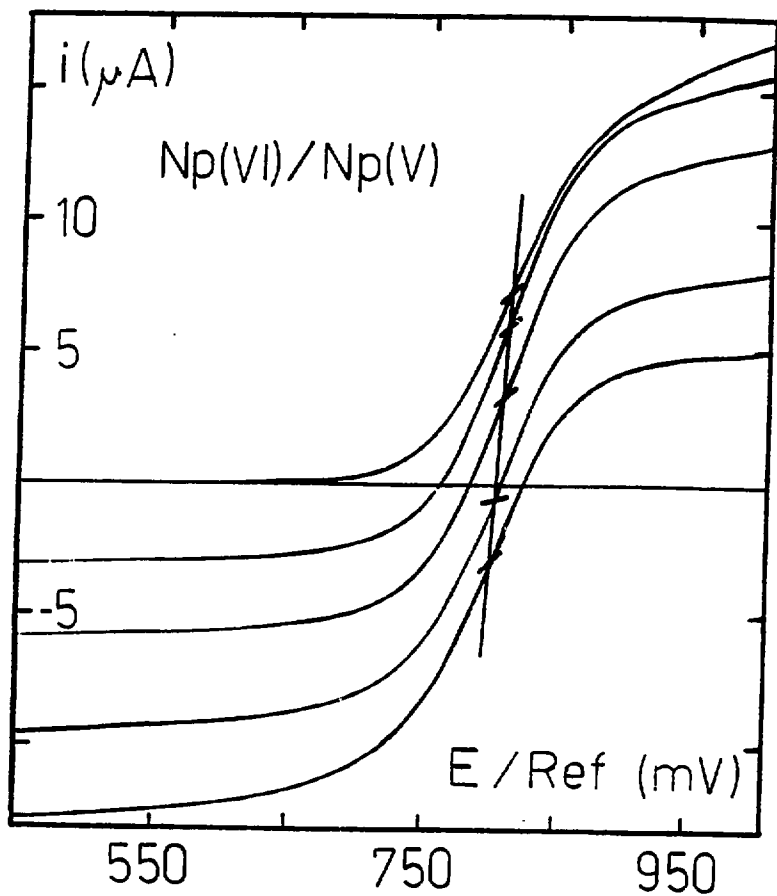
For the neptunium systems, we started with a Np(V) stock solution. 2 mn at a strongly reducing potential ( $\sim$  350 mV/NHE) were sufficient to obtain Np(III) in the diffusion layer of the hanging mercury drop electrode. We then studied the (Np(IV)/Np(III)) couple at varying potential scanning speeds.

**Table 1 : Experimental working conditions**

Element (M)	Redox system	Temperature (°C)	Working Electrode	$\Phi$ initial (mV/NHE)	Potential cycle (mV/NHE)	Scanning speed (mV/s)	$[M]_t$ (mole/l)
Hg	(VI/V) (a)	20	rotating Pt electrode	2 mV at + 350 then 2 mV at + 800	+ 800 $\rightarrow$ + 1400	2	$10^{-3}$
	(VI/V) (b)	20	fixed Pt electrode	2 mV at + 950	+ 950 $\nabla$ + 1350	5 to 50	$10^{-3}$
	(IV/III) (b)	20 and 25	hanging Hg drop electrode	2 mV at - 350	- 350 $\nabla$ + 350	4 to 180	$5 \times 10^{-3}$
Pb	(VI/V) (b)	20	fixed Pt electrode	2 mV at + 1150	+ 1150 $\nabla$ + 550	5 to 150	$2.5 \times 10^{-3}$
	(IV/III) (b)	20	fixed Pt electrode	2 mV at + 650	+ 650 $\nabla$ + 1250	5 to 150	$2.5 \times 10^{-3}$

(a) classic voltammetry

(b) cyclic voltammetry



**Figure 1** : Voltammetric curves  $i$  versus  $E$  obtained in the course of the electrolysis of a Np(V) solution at  $E = 1.2 \text{ V/RE}$   
 $[\text{Np}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  ;  $\text{I} = 2 \text{ M ClO}_4^-$  ;  $t = 20^\circ\text{C}$   
 The potentials are referred to an Ag/AgCl electrode ( $E^\circ/\text{NHE} = 332.9 \text{ mV}$ )

### EXPERIMENTAL RESULTS

In classic voltammetry, the (Np(VI)/Np(V)) couple shows one electrochemical wave corresponding to the redox reaction  $\text{NpO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2^+$ . This process is not quite reversible on the platinum electrode since the slope of the curve  $E$  vs  $\lg \frac{i}{i_0 - i}$  ( $\approx 80 \text{ mV}/\lg$  unit) is different from the theoretical one (which is  $58.17 \text{ mV}/\lg$  unit at  $20^\circ\text{C}$  for a reversible one electron reaction [21]).

The half-wave potentials,  $E_{1/2}$ , measured on the voltammograms after each electrolysis of the Np(V) initial solution, show a Nernstian response within a tenth of a millivolt with the quantity of Np(V) electrolysed (Figure 1) :  $E_{1/2}$  decreases as the ratio  $\frac{[\text{Np(VI)}]}{[\text{Np(V)}]}$  increases. This is due to the slight irreversibility of the process on this electrode. The measured  $E_{1/2}$  values (Figure 1) were found to fall on a straight line ; hence, for the calculations, the potential value at the intercept with the axis  $i = 0$  was taken as the formal potential of the (Np(VI)/Np(V)) couple at the given ionic strength. The uncertainty was  $\pm 7 \text{ mV}$ .

From the experimental data (Table 2), we observed a shift of the formal potentials to more positive values when the ionic strength is increased, as for the uranium system [15]. This implies a stabilisation of Np(V) with increasing ionic strength.

For the cyclic voltammetry results, the oxidation and reduction peaks vary with the scanning speed (which indicates that the system is not reversible) ; but the half-wave potential [ $E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_p(\text{Ox}) + E_p(\text{Red}))$ ] remains constant (Table 3). Consequently, we assume  $E_{1/2} = E^{\circ'}$ . The half-wave potential values obtained in  $1 \text{ M HClO}_4$  by cyclic voltammetry ( $E^{\circ'} = 1140 \pm 5 \text{ mV}$ ) is consistent with the one obtained by classic voltammetry ( $E^{\circ'} = 1140 \pm 7 \text{ mV}$ ).

Hence the two methods (classic and cyclic voltammetry) gave consistent results on the (Np(VI)/Np(V)) system. We then decided to use the cyclic voltammetry to study the (Pu(VI)/Pu(V)), (Pu(IV)/Pu(III)), and (Np(IV)/Np(III)) couples since it is a convenient method to study redox systems where the involved species are not stable in solution (Np(III), Pu(III), Pu(V)). In Figure 3, we give, as an exemple, a cyclic voltammetric curve of the (Pu(IV)/Pu(III)) system in perchlorate medium.

$[\text{ClO}_4^-]$ (mole/l)	$m_{\text{ClO}_4^-} = I$ (mole/kg)	D	$E^{\circ'}/\text{RE}$ (mV)	$E^{\circ'}/\text{NHE}$ (mV)	Y	Ref.
3.0	3.50	0.251	+ 828.8	+ 1161.7	+ 20.72	p.w.
2.0	2.21	0.235	+ 816.0	+ 1148.9	+ 20.46	p.w.
1.0	1.05	0.206	+ 807.2	+ 1140.1	+ 20.22	p.w.
1.0	1.05	0.206	/	+ 1137.88 *	+ 20.18	[1]
1.0	1.05	0.206	/	+ 1139.3 *	+ 20.20	[2]
0	0	0	/	+ 1162.5 *	+ 19.98	[15]

**Table 2 :** Results : formal potentials for the (Np(VI)/Np(V)) redox systems in perchlorate solutions of various ionic strength in acidic medium (1 M  $\text{HClO}_4$ )

$$E^{\circ'}/\text{NHE} = E^{\circ'}/\text{RE} + E_{\text{RE}/\text{NHE}} = E^{\circ'}/\text{RE} + 332.9 \text{ mV at } 20^\circ\text{C}$$

$$Y = \frac{E^{\circ'}/\text{NHE}}{A} + 3 D \quad \text{where}$$

$$A = \frac{RT}{F \lg e} = 58.17 \text{ mV/lg unit at } 20^\circ\text{C and}$$

$$D = 0.5107 \frac{\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \text{ is the Debye-Hückel term occurring in the S.I.T. [16]}$$

The curve Y versus  $m_{\text{ClO}_4^-}$  is plotted in figure 2.

\* A + 1.5 mV correction has been performed on the literature values from  $25^\circ\text{C}$  to  $20^\circ\text{C}$ .

As for the (Np(VI)/Np(V)) couple at  $I = 1 \text{ M HClO}_4$ , the potentials of the oxidation ( $E_p(\text{Ox})$ ) and reduction ( $E_p(\text{Red})$ ) peaks of all the other redox couples studied at  $[H^+] = 1 \text{ M}$ , and different ionic strengths ( $[ClO_4^-] = 1, 2, 3 \text{ M}$ ) vary with the potential scanning speed  $v$ ; the difference  $E_p(\text{Ox}) - E_p(\text{Red})$  increases when  $v$  increases (Table 3). Still, the half-wave potential is constant, within the experimental error. Hence, we assume that  $E_{1/2}$  (measured by cyclic voltammetry) is the formal potential,  $E^{\circ'}$ , of the redox couples (Pu(VI)/Pu(V)); (Pu(IV)/Pu(III)) and (Np(IV)/Np(III)), as for the (Np(VI)/Np(V)) couple.

For each ionic strength we verified that the current of the oxidation (or reduction) peak, varies linearly with the scanning potential speed,  $v$ , as indicated in the Randles-Sevcik relation [21].

The formal potentials,  $E^{\circ'}$ , obtained for each ionic strength ( $I = 0.5$ ;  $1.0$ ;  $2.0$ ;  $3.0$ ) and the S.I.T. (5) allow us to determine the standard potential and the specific interaction coefficients  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{Ox}, ClO_4^-) - \epsilon(\text{Red}, ClO_4^-)$  (Table 3).



Redox systems	Temperature (°C)	$m\text{ClO}_4^- = I$ (mole/kg)	$E^\circ$ /NHE (V)	$E_p(\text{Ox})/\text{NHE}$ (V)		$E_p(\text{Red})/\text{NHE}$ (V)		$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Ox}} - \epsilon_{\text{Red}}$ (kg/mole) $E^\circ/\text{NHE}$ (V)	$v$ (mV/s)
				min	max	min	max		
Np(VI/V) (a)	20	1.05	1.140 ± 0.007					$\Delta\epsilon = 0.21$ $E^\circ = 1.162$ ± 0.007	2
		2.21	1.149 ± 0.007						
(b)		3.50	1.162 ± 0.007						
Np(IV/III) (b)	20	1.05	0.143 ± 0.005	0.235	0.249	0.077	0.099	$\Delta\epsilon = 0.31$ $E^\circ = 0.210$ ± 0.005	40-180
		2.21	0.150 ± 0.005	0.233	0.269	0.045	0.083		
		3.50	0.168 ± 0.005	0.241	0.255	0.083	0.097		
	25	0.51	0.154 ± 0.005	0.237	0.246	0.069	0.079	$\Delta\epsilon = 0.35$ $E^\circ = 0.210$ ± 0.005	4-180
		1.05	0.154 ± 0.005	0.237	0.255	0.057	0.075		
		2.21	0.169 ± 0.005	0.245	0.261	0.079	0.093		
		3.50	0.185 ± 0.005	0.255	0.269	0.105	0.117		
Pu(VI/V) (b)	20	0.51	0.933 ± 0.005	0.999	1.074	0.804	0.864	$\Delta\epsilon = 0.29$ $E^\circ = 0.954$ ± 0.005	5-120
		1.05	0.941 ± 0.005	0.997	1.021	0.893	0.893		
		2.21	0.951 ± 0.005	1.011	1.050	0.854	0.883		
		3.50	0.967 ± 0.005	1.020	1.046	0.896	0.910		
Pu(IV/III) (b)	20	0.51	0.954 ± 0.005	0.994	1.038	0.879	0.914	$\Delta\epsilon = 0.54$ $E^\circ = 1.015$ ± 0.005	5-150
		1.05	0.959 ± 0.005	1.023	1.081	0.821	0.887		
		2.21	0.980 ± 0.005	1.021	1.035	0.945	0.951		
		3.50	1.017 ± 0.005	1.053	1.086	0.958	0.976		

(a) classic voltammetry - (b) cyclic voltammetry

**Table 3 :** Survey of the experimental data and results of the extrapolation to the standard state (equation 5)  
 In cyclic voltammetry, the values  $E_p(\text{Ox})$  max and  $E_p(\text{Red})$  min are obtained at the fastest scanning speed ;  
 $E_p(\text{Ox})$  min and  $E_p(\text{Red})$  max are obtained at the slowest scanning speed ;  $E^\circ = \frac{1}{2} (E_p(\text{Ox}) + E_p(\text{Red}))$

TREATMENT OF DATATHE (Np(VI)/Np(V)) REDOX SYSTEMLiterature review

In the literature (Table 4), two precise determinations of the formal potential of the couple  $(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+)$  are available, at 25°C, in 1 M  $\text{HClO}_4$  medium, both using potentiometric techniques. Sullivan, Hindman and Zielen [1], report a value of  $1.13638 \pm 0.00016$  V/NHE which is consistent with the value  $1.1378 \pm 0.001$  V/NHE proposed earlier by Cohen and Hindman [2]. Previously, Hindman, Magnusson and La Chappelle [3] studied the (Np(VI)/Np(V)) couple at 25°C in 1 M HCl medium and reported a formal potential of  $1.14 \pm 0.02$  V/NHE.

Brand and Cobble [4] determined the standard potential of the  $(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+)$  couple by using a Debye-Hückel extrapolation of their experimental results in perchloric acid and proposed the value  $1.236 \pm 0.01$  V/NHE. In a previous paper [15], we have made a reinterpretation of their data and we found instead a value of  $E^\circ(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+) = 1.161 \pm 0.008$  V/NHE at 25°C.

Cohen and Hindman reported a variation of potential of - 3 mV if the temperature is increased from 15.20°C to 25.05°C. We shall assume a difference of - 1.5 mV between 20°C and 25°C.

Discussion

In order to compare the formal potentials we made measurements at different ionic strength and then used the Specific Interaction Theory (Equation (5) - Figure 2), as described before. We obtain a good correlation of the various experimental data. The extrapolation to zero ionic strength (Table 2 - Figure 2) gave the following results :

$$E^\circ(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+)(20^\circ\text{C}) = 1.162 \pm 0.007 \text{ V/NHE}$$

$$\epsilon(\text{NpO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{NpO}_2^+, \text{ClO}_4^-) = 0.21 \text{ kg/mole.}$$

The difference between the standard potential and the formal potential in 1 M  $\text{ClO}_4^-$  medium is + 23 mV, as for the  $(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$  redox system [15].

## THE (Pu(VI)/Pu(V)) REDOX SYSTEM

### Literature review

No direct measurements of the  $(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$  couple in molar perchloric acid have been made previously (Table 4) ; however Connick [6] estimated a value of the formal potential  $E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)(25^\circ\text{C}) = 0.925$  V/NHE. Kraus and Moore [7] obtained a value of  $0.935 \pm 0.015$  V/NHE at pH = 3.4 at  $25^\circ\text{C}$ . Rabideau [8] calculated the formal potential : 0.916 V/NHE, based on potentiometric data at  $25^\circ\text{C}$ . He also measured a potential change of  $+6 \pm 2$  mV when the temperature was increased from  $20^\circ\text{C}$  to  $25^\circ\text{C}$  [8]. Consequently a temperature correction on the previous results leads to :  $E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)(20^\circ\text{C}) = 0.919$  ; 0.929 and 0.910 V/NHE respectively.

### Discussion

We measured the formal potentials of the  $(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$  redox couple by cyclic voltammetry at  $20^\circ\text{C}$ , at different ionic strengths. We then use the S.I.T. to compare our experimental results to those given in the literature (Table 4 - Figure 2). We obtain the standard potential :

$$E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)(20^\circ\text{C}) = 0.954 \pm 0.004 \text{ V/NHE}$$

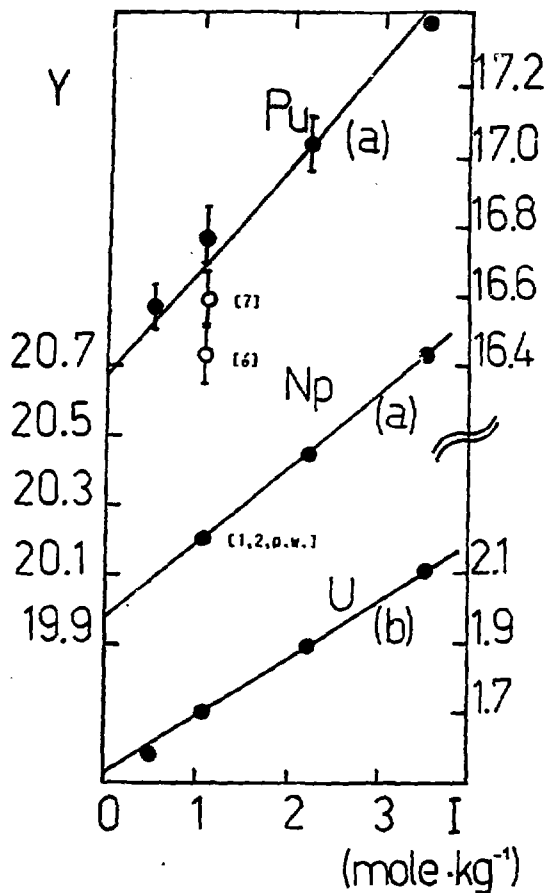
and the specific interaction coefficient :

$$\Delta\epsilon = \epsilon(\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{PuO}_2^+, \text{ClO}_4^-) = 0.29 \pm 0.03 \text{ kg/mole (Table 3)}.$$

The value of  $\Delta\epsilon$  is in good agreement with the data for the corresponding uranium and neptunium system. This results in the same difference of 24 mV between the formal potential in 1 M  $\text{HClO}_4$  and the standard potential, as found for these couples.

**Table 4 :** Formal potentials and standard potentials ( $I = 0$ ) for the  $(MO_2^{2+}/MO_2^+)$  couples ( $M = Np$  or  $Pu$ )

Redox system	Experimental details	Temperature (°C)	Formal potential or Standard potential (V/NHE)	Ref.
$(NpO_2^{2+}/NpO_2^+)$	1 M HCl	25	+ 1.14 ± 0.02	[3]
	1 M HClO <sub>4</sub>	25	+ 1.1378 ± 0.0010	[2]
	1 M HClO <sub>4</sub>	25	+ 1.13638 ± 0.00016	[1]
	1 M HClO <sub>4</sub>	20	+ 1.140 ± 0.007	p.w.
	1 M HClO <sub>4</sub> + 1 M NaClO <sub>4</sub>	20	+ 1.149 ± 0.007	p.w.
	1 M HClO <sub>4</sub> + 2 M NaClO <sub>4</sub>	20	+ 1.162 ± 0.007	p.w.
	I = 0	25	+ 1.236 ± 0.010	[4]
	I = 0	20	+ 1.162 ± 0.007	p.w.
$(PuO_2^{2+}/PuO_2^+)$	0.5 M HClO <sub>4</sub>	20	+ 0.933 ± 0.005	p.w.
	1 M HClO <sub>4</sub>	25	+ 0.925 ± 0.004	[6]
	1 M HClO <sub>4</sub>	25	+ 0.935 ± 0.015	[7]
	1 M HClO <sub>4</sub>	25	+ 0.916 ± 0.001	[8]
	1 M HClO <sub>4</sub>	20	+ 0.941 ± 0.005	p.w.
	1 M HClO <sub>4</sub> + 1 M NaClO <sub>4</sub>	20	+ 0.951 ± 0.005	p.w.
	1 M HClO <sub>4</sub> + 2 M NaClO <sub>4</sub>	20	+ 0.967 ± 0.005	p.w.
	I = 0	20	+ 0.954 ± 0.005	p.w.



**Figure 2** : Extrapolation of the potential of the  $(\text{NO}_2^+/\text{NO}_2^-)$  couple to 0 ionic strength, where  $M = \text{U, Np, Pu}$ .

$$Y = \frac{E^*}{A} + 3 \frac{\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}}$$

(a)  $t = 20^\circ\text{C}$  and  $A = 58.17 \text{ mV/lg unit}$

(b)  $t = 25^\circ\text{C}$  and  $A = 59.16 \text{ mV/lg unit}$

According to the S.I.T. [16], the curve  $Y$  (no unit) as a function of the  $\text{ClO}_4^-$  molality,  $I$  (mole/kg), is a straight line (equation (5)). Its slope  $\Delta\epsilon$  is the difference between the specific interaction coefficients  $[\epsilon(\text{NO}_2^+, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{NO}_2^+, \text{ClO}_4^-)]$ . The standard potential  $E^*$  is obtained from the extrapolated value  $Y$  ( $\frac{E^*}{A}$ ) at  $I = 0$

$\text{U}$  :  $E^* = 0.089 \text{ V/NHE}$  ;  $\Delta\epsilon = 0.18 \text{ kg/mole}$  [15]

$\text{Np}$  :  $E^* = 1.162 \text{ V/NHE}$  ;  $\Delta\epsilon = 0.21 \text{ kg/mole}$  [p.w]

$\text{Pu}$  :  $E^* = 0.954 \text{ V/NHE}$  ;  $\Delta\epsilon = 0.29 \text{ kg/mole}$  [p.w]

THE  $(\text{MO}_2^{2+}, \text{MO}_2^+)$  REDOX SYSTEM

From our experimental data (Table 3), one can notice a slight increase of the difference between the specific interaction coefficients  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{MO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{MO}_2^+, \text{ClO}_4^-)$  with increasing atomic number (0.18 [15] ; 0.21 ; 0.29 for U ; Np ; Pu respectively). However, if we consider the experimental error on the potential values, this change is probably not significant ; for all actinides :  $\Delta\epsilon = 0.23 \pm 0.06$  kg/mole.

Considering  $\epsilon(\text{MO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.46 \pm 0.02$  kg/mole [18], [19], we obtain  $\epsilon(\text{MO}_2^+, \text{ClO}_4^-) = 0.23 \pm 0.08$  kg/mole.

This confirms that one should obtain accurate standard potential values of the  $(\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^+)$  redox systems for actinides by correcting their formal potential in 1 M  $\text{HClO}_4$  medium with  $+ 22 \pm 4$  mV, as we suggested previously [15].

### THE (Pu(V)/Pu(IV)) REDOX SYSTEM

Rabideau [8] studied the following equilibrium :  
 $\text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{PuO}_2^+$ , while titrating the plutonyl ion with increasing concentrations of  $\text{Pu}^{3+}$ . The mass balance imposes the condition  $[\text{PuO}_2^+] = [\text{Pu}^{4+}]$ , hence the potential of the cell,  $E_{\text{cell}}$ , can be calculated as follows :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) + 0.05915 \lg \left( \frac{[\text{PuO}_2^+]}{[\text{Pu}^{4+}]} [\text{H}^+]^4 \right)$$

$$\text{so } E_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) + 0.2366 \lg [\text{H}^+].$$

Consequently, in 1 M  $\text{HClO}_4$  medium, the potential of the cell measured is in fact the  $(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$  formal potential :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}) = 1.010 \pm 0.010 \text{ V/NHE (in 1 M HClO}_4\text{)}.$$

This study is the only experimental determination of the  $(\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+})$  formal potential (in 1 M  $\text{HClO}_4$ ) available in the literature.

### THE (Pu(IV)/Pu(III)) REDOX SYSTEM

#### Literature review

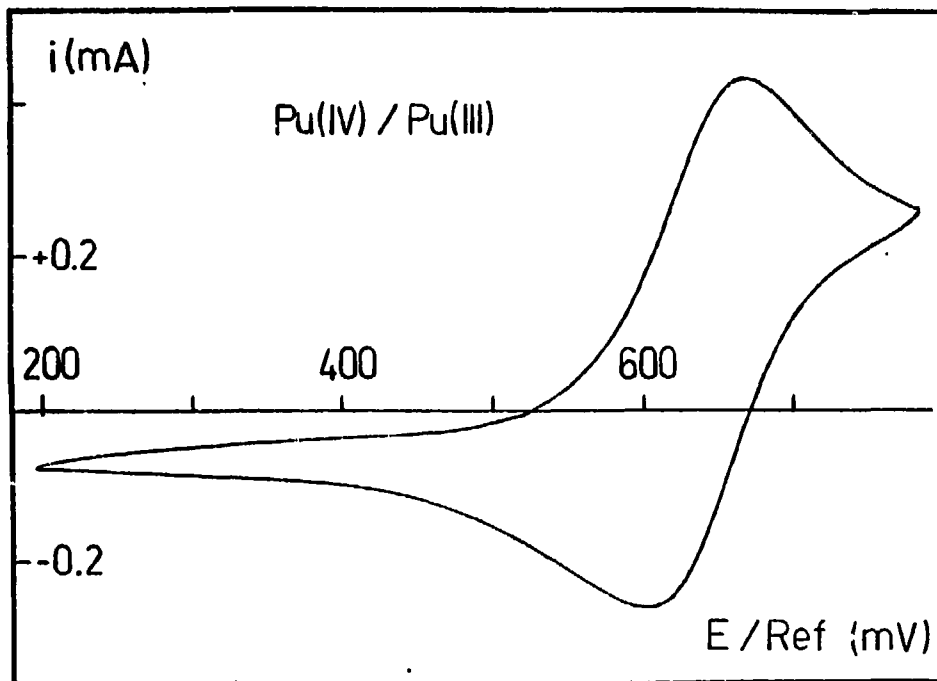
Several different determinations of the  $(\text{Pu(IV)/Pu(III)})$  redox potential can be found in the literature (Table 5).

Connick and Mc Vey [9] made a potentiometric study at 25°C in 1 M  $\text{HClO}_4$ . They measured the formal potential  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(25^{\circ}\text{C}) = 0.982 \pm 0.002 \text{ V/NHE}$ . They used a normal hydrogen electrode as reference, and made a correction to NHE by calculating the activity of the hydrogen ion in perchloric acid solutions. They obtained  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(25^{\circ}\text{C}) = 0.977 \pm 0.002 \text{ V/NHE}$ . From the temperature dependence of the emf, they observed a change of  $+11 \pm 2 \text{ mV}$  when the temperature was increased from 20°C to 25°C. Hence  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(20^{\circ}\text{C}) = 0.966 \pm 0.004 \text{ V/NHE}$ .

**Table 5 :** Formal potentials and standard potentials ( $I = 0$ ) for the ( $M^{4+}/M^{3+}$ ) couples ( $M = \text{Np}$  or  $\text{Pu}$ )

Redox system	Experimental details	Temperature (°C)	Formal potential or Standard potential (V/NHE)	Ref.
$(\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+})$	0.5 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.154 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HCl}$	25	+ 0.137 ± 0.005	[3]
	1 M $\text{HCl}$	25	+ 0.142 ± 0.005	[5]
	1 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.1551 ± 0.0010	[2]
	1 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.154 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HClO}_4$ + 1 M $\text{NaClO}_4$	25	+ 0.169 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HClO}_4$ + 2 M $\text{NaClO}_4$	25	+ 0.185 ± 0.005	p.w.
	$I = 0$	25	+ 0.179 ± 0.005	[12][13]
	25	+ 0.190 ± 0.005	[14]	
$(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$	0.1 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.981 ± 0.003	[11]
	0.5 $\text{HClO}_4$	20	+ 0.954 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.982 ± 0.002	[9]
	1 M $\text{HClO}_4$	25	+ 0.9820 ± 0.0001	[10]
	1 M $\text{HClO}_4$	20	+ 0.959 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HClO}_4$ + 1 M $\text{NaClO}_4$	20	+ 0.988 ± 0.005	p.w.
	1 M $\text{HClO}_4$ + 2 M $\text{NaClO}_4$	20	+ 1.017 ± 0.005	p.w.
	$I = 0$	25	+ 1.01 ± 0.01	[12]
	25	+ 1.017 ± 0.002	[14]	
	25	+ 1.006 ± 0.004	[11]	
	20	+ 1.010 ± 0.005	p.w.	





**Figure 3** : Cyclic voltammetric curve of the  $(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$  redox system.  
 $[\text{Pu}]_{\text{c}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ M}$  ;  $\text{I} = 2 \text{ M ClO}_4^{-}$  ;  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .  
 The potentials are referred to an Ag/AgCl electrode ( $E^{\circ}/\text{NHE} = 332.9 \text{ mV}$ )

Rabideau and Lemons [10] made a similar potentiometric study under the same conditions (25°C, 1 M HClO<sub>4</sub>, NHE as the reference) and obtained exactly the same experimental result :  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(20^{\circ}\text{C}) \approx 0.966 \text{ V/NHE}$ .

Schwabe and Nebel [11] measured the formal potential of the (Pu(IV)/Pu(III)) couple in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, at 25°C, and found  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(25^{\circ}\text{C}) = 0.981 \pm 0.003 \text{ V/NHE}$  ; then  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(20^{\circ}\text{C}) \approx 0.970 \pm 0.005 \text{ V/NHE}$ .

Martinot and Fuger [12] calculated the standard potential of the (Pu(IV)/Pu(III)) couple using the Gibbs energies of formation of  $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$  and  $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$  :  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) = 1.01 \pm 0.01 \text{ V/NHE}$ .

Ahrland, Liljenzin and Rydberg [14] estimated the standard potential to :  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(25^{\circ}\text{C}) = 1.017 \pm 0.002 \text{ V/NHE}$ . The correction at 20°C gives the following value :  $E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(20^{\circ}\text{C}) = 1.006 \pm 0.004 \text{ V/NHE}$ .

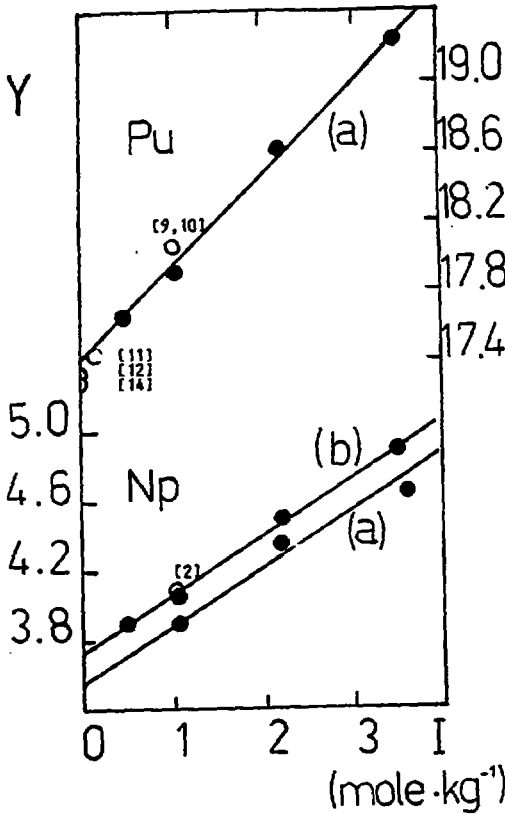
### Discussion

By plotting  $(\frac{E^{\circ}}{A} + 7D)$  v.s.  $m_{\text{ClO}_4^-}$  (from equation (5), Figure 4) for our experimental results and the data of the literature, one obtains a straight line within the experimental errors. Hence the S.I.T. is able to account for all these data, and we obtain the following results :

$$E^{\circ}(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})(20^{\circ}\text{C}) = 1.015 \pm 0.004 \text{ V/NHE}$$

$$\text{and } \Delta\epsilon = \epsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{Pu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.53 \text{ kg/mole.}$$

In order to show the influence of the ionic strength on the formal potentials, we plotted  $E^{\circ}$  v.s.  $I$  (Figure 5), where we superimposed our experimental points and the data from the literature.



**Figure 4** : Extrapolation of the potential of the ( $M^{4+}/M^{3+}$ ) couple to 0 ionic strength, where  $M = \text{Np, Pu}$

$$Y = \frac{E^{\circ}}{A} + 7 \frac{\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}}$$

(a)  $t = 20^{\circ}\text{C}$  and  $A = 58.17 \text{ mV/lg unit}$

(b)  $t = 25^{\circ}\text{C}$  and  $A = 59.16 \text{ mV/lg unit}$

According to the S.I.T. [16], the curve  $Y$  (no unit) as a function of the  $\text{ClO}_4^-$  molality,  $I$  (mole/kg), is a straight line (equation (5)). Its slope  $\Delta\epsilon$  is the difference between the specific interaction coefficients [ $\epsilon(M^{4+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(M^{3+}, \text{ClO}_4^-)$ ]. The standard potential  $E^{\circ}$  is obtained from the extrapolated value of  $Y$  ( $\frac{E^{\circ}}{A}$ ) at  $I = 0$

$\text{Np} : E^{\circ} = 0.210 \text{ V/NHE} \quad ; \quad \Delta\epsilon = 0.31 \text{ kg/mole at } 20^{\circ}\text{C}$

$\text{Np} : E^{\circ} = 0.220 \text{ V/NHE} \quad ; \quad \Delta\epsilon = 0.33 \text{ kg/mole at } 25^{\circ}\text{C}$

$\text{Pu} : E^{\circ} = 1.015 \text{ V/NHE} \quad ; \quad \Delta\epsilon = 0.53 \text{ kg/mole at } 20^{\circ}\text{C}$

The difference between the formal potential (in 1 M  $\text{HClO}_4$ ) and the standard potential is found to be of 56 mV, and not 24 mV as proposed by Martinot and Fuger [12], and Fuger and Oetting [13]. They calculated a value of 24 mV, because they used two imprecise data :

- Schwabe's and Nebel's [11] improper estimation of the standard potential, based on activity coefficient corrections in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  medium (where the hydrolysis of Pu(IV) is not negligible) and,
- Rabideau's [10] formal potential which had not been corrected for the hydrogen ion activity in  $\text{HClO}_4$  solution.

#### THE (Np(IV)/Np(III)) REDOX SYSTEM

##### Literature review (Table 5)

Hindman, Magnusson and La Chapelle [3] made a potentiometric study of (Np(IV)/Np(III)) couple using a platinum electrode at 25°C and they reported a reversible formal potential of  $0.137 \pm 0.005$  V/NHE in 1 M HCl medium. Hindman and Kritchevsky [5] made some polarographic measurements on the (Np(IV)/Np(III)) couple in perchloric and hydrochloric acids at 25°C. They found the system to be irreversible in  $\text{HClO}_4$  medium but it was reversible in HCl medium giving a formal potential of  $0.142 \pm 0.005$  V/NHE in 1 M HCl. Cohen and Hindman [2] measured the redox potential of the (Np(IV)/Np(III)) system potentiometrically as a function of temperature in 1 M  $\text{HClO}_4$  medium and they reported a formal potential of  $0.1551 \pm 0.0010$  V/NHE at 25°C.

Martinot and Fuger [12] and Fuger and Oetting [13] used a correction of + 24 mV to this latter value in order to obtain the standard potential. As we mentioned earlier, for the (Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup>) couple, this correction is erroneous.

Ahrland and al. [14] suggest the value :

$$E^\circ(\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}) (25^\circ\text{C}) = 0.190 \pm 0.005 \text{ V/NHE.}$$

### Discussion

As for the ( $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ ) couple, we use the S.I.T. to compare the published information and our experimental data at different ionic strengths (Equation (5) - Figure 4). A good correlation is obtained and the extrapolation to zero ionic strength gives the following results :

$$E^{\circ}(\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+})(25^{\circ}\text{C}) = 0.218 \pm 0.005 \text{ V/NHE}$$

$$\epsilon(\text{Np}^{4+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{Np}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.35 \text{ kg/mole.}$$

The standard potential value we obtain is 30 mV larger than the value of Ahrlund and al. [14]. Unfortunately, the method used by these authors for the extrapolation to the standard state is not clearly exposed in their paper.

### THE ( $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ ) REDOX SYSTEM

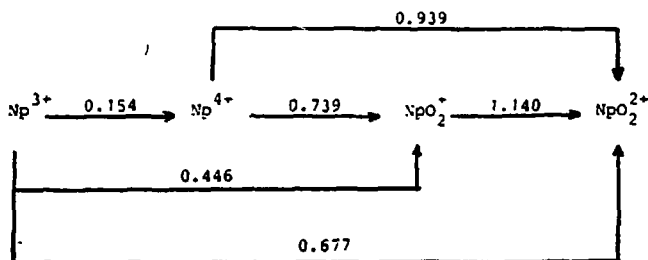
Table 3 shows an increase of the specific interaction coefficient :  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{M}^{4+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{M}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$  with the increasing atomic number (0.31 and 0.54 for Np and Pu) ;  $\Delta\epsilon = 0.43 \pm 0.10 \text{ kg/mole}$  for all the actinides, if we assume that all actinides of the same valency had identical  $\epsilon$  values in  $\text{ClO}_4^-$  medium.

Then, assuming  $\epsilon(\text{M}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = \epsilon(\text{Y}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.49 \text{ kg/mole}$  [23], we obtain  $\epsilon(\text{M}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.92 \pm 0.15 \text{ kg/mole}$ .

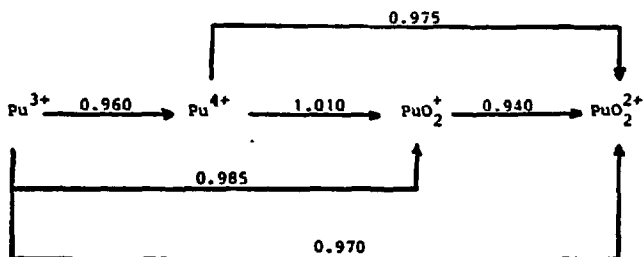
Hence, one should obtain accurate standard potential values of the ( $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ ) redox systems for actinides by making a constant correction of  $58 \pm 8 \text{ mV}$  on their formal potential in 1 M  $\text{HClO}_4$  medium.

POTENTIALS OF NEPTUNIUM AND PLUTONIUM COUPLES

A formal potential scheme for the neptunium couples in 1 M HClO<sub>4</sub>, at 25°C is obtained, using the (Np<sup>4+</sup>/Np<sup>3+</sup>) and (NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>) formal potentials we determined, and the (NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Np<sup>4+</sup>) potential measured by Cohen and Hindman [22] :

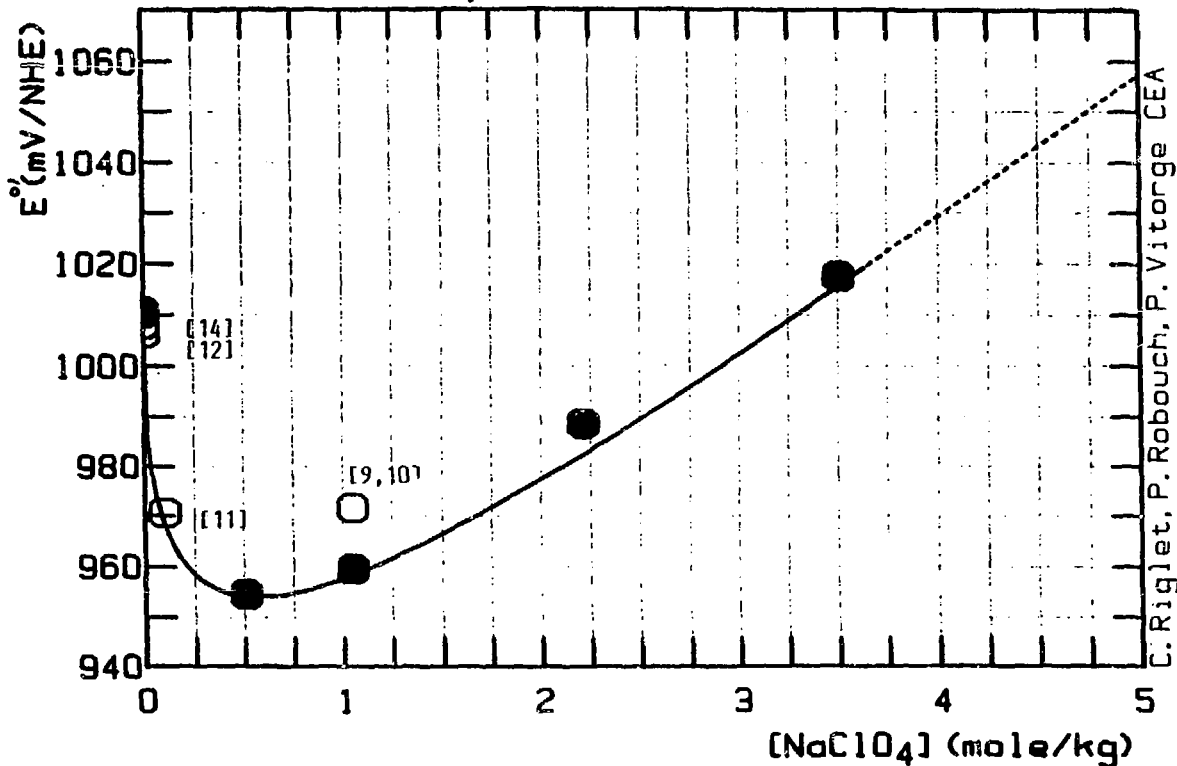


A similar potential diagram is obtained for the plutonium system in 1 M HClO<sub>4</sub> at 25°C. We used the (Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup>) and (PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>) formal potentials we measured, and the (PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pu<sup>4+</sup>) potential we determined from Rabideau's experimental data [8] :



All the redox potentials are given in V/NHE.

# Pu(IV)/Pu(III) potential



C. Riglet, P. Robouch, P. Vitorge CEA

- Experimental data
- Literature data

Figure 5

$E_{1/2}$  (mV/NHE) as a function of the  $\text{ClO}_4^-$  molality,  $I$  (mole/kg), for the  $(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$  system, at 20°C. A good fit is obtained with the full drawn theoretical curve predicted by the S.I.T. [16] (equation (5)).

### Acknowledgements

We would like to acknowledge the assistance of Prof. I.GRENTHE, whose constant advice and support were invaluable to the completion of our work and this manuscript. This work received some financial support from C.E.C. contract FI1W-0035-F (CD). It has been performed within the framework of a cooperation between C.E.A. (Commissariat à l'Energie Atomique) - France and S.K.B. (Swedish Nuclear Fuel Supply Co.) - Sweden.



BIBLIOGRAPHY

- [1] SULLIVAN J.C. ; HINDMAN J.C. ; ZIELEN A.J.  
J. Am. Chem. Soc. 83, 3373 (1961)
- [2] COHEN D. ; HINDMAN J.C.  
J. Am. Chem. Soc. 74, 4679 (1952)
- [3] HINDMAN J.C. ; MAGNUSSON L.B. ; LA CHAPELLE T.J.  
J. Am. Chem. Soc. 71, 687 (1949)
- [4] BRAND J.R. ; COBBLE J.W.  
Inorg. Chem. 9, 912 (1980)
- [5] HINDMAN J.C. ; KRITCHEVSKY E.S.  
J. Am. Chem. Soc. 72, 953 (1950)
- [6] CONNICK R.E.  
"The Actinide Elements". Natl. Nuclear Energy  
Ser IV, 14A, Mc Graw Hill Book Co., Inc., New York, NY (1954) p.234
- [7] KRAUS K.A. ; MOORE G.E.  
"The Transuranium Elements" Natl. Nuclear Energy  
Ser IV, 14A, Mc Graw Hill Book Co., Inc., New York, NY (1954) p.234
- [8] RABIDEAU S.W.  
J. Am. Chem. Soc. 78, 2705 (1956)
- [9] CONNICK R.E. ; Mc VEY W.H.  
J. Am. Chem. Soc. 73, 1798 (1951)
- [10] RABIDEAU S.W. ; LEMONS J.F.  
J. Am. Chem. Soc. 73, 2895 (1951)
- [11] SCHWABE K. ; NEBEL D.  
Z. Phys. Chem. 220, 339 (1962)
- [12] MARTINOT L. ; FUGER J.  
Oxidation-Reduction Potentials in Aqueous Solutions  
eds. A.J. Bard ; J. Jordan and R. Parsons - IUPAC (1982)
- [13] FUGER J. ; OETTING F.L.  
The Chemical Thermodynamics of Actinides Elements and Compounds  
Part 2, The Actinides Aqueous Ions, IAEA, Vienna (1976)
- [14] AHRLAND S. ; LILJENZIN J.O. ; RYDBERG J.  
Actinide Solution Chemistry.  
In Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol 5  
Pergamon Press, New York, N.Y. (1973)
- [15] RIGLET Ch. ; GRENTHE I. ; VITORGE P.  
Inorg. Chim. Acta. (to be published)

- [16] BIEDERMANN G. ; BRUNO J. ; FERRI D. ; GRENTHE I. ; SALVATORE F. ; SPAHIU K.  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 12, 791 (1982)
- [17] SILLEN L.G.  
Stability constants of metal ion complexes  
Special Publication n° 17. London : The Chemical Society Burlington House, W.1. (1964)
- [18] CIAVATTA L.  
Ann. Chim. Rome, 70, 551 (1980)
- [19] GRENTHE I.  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984)
- [20] CAUCHETIER P.  
Anal. Chim. Acta, 124, 443 (1981)
- [21] BARD A.K. ; FAULKNER L.R.  
Electrochemical methods, Fundamentals and Applications  
John Wiley and Sons, Inc. Publishers (1980)
- [22] COHEN D. ; HINDMAN J.C.  
J. Am. Chem. Soc. 74, 4682(1952)
- [23] RARD I.A. ; WEBER H.O. ; SPEDDING F.R.  
J. Chem. Data, 22 (1977) 1987

VIII - DIAGRAMME DE POURBAIX  
DE L'AMERICIUM, DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM  
EN MILIEU CARBONATE

### VIII.1 - INTRODUCTION

La compilation des différentes données thermo-chimiques que nous avons effectuée (constantes de formation, produit de solubilité, potentiels redox normaux) nous permet de déterminer les espèces présentes en solution dans les eaux naturelles et les sites de stockage de déchets nucléaires. Nous allons à cet effet construire les diagrammes de Pourbaix ( $E = f(\text{pH})$  ou  $E = f(\lg [\text{CO}_3^{2-}])$ ) en milieu carbonate, pour le neptunium, le plutonium et l'américium.

Les données de la littérature concernant l'hydrolyse et la formation de complexes carbonates de tous les actinides à tous les degrés d'oxydation sont incomplètes. Pour combler ces lacunes, nous avons procédé par analogie : nous utilisons à cet effet les valeurs numériques de constantes d'équilibre (des systèmes Am(III) ; U(IV) ; Pu(IV) ; Np(V) ; U(VI) ; Pu(VI) -  $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) issus de travaux en cours au CEA (en collaboration avec le KBS-Suède, la CEE et l'OCDE). Nous pourrions ainsi valider une banque de données thermodynamiques sur la chimie des transuraniens.

### VIII.2 - CONSTANTES D'EQUILIBRE DES ACTINIDES AUX DIFFERENTS DEGRES D'OXYDATION

Actinides trivalents : nous utiliserons les constantes d'équilibre de l'Am(III) : les données sur l'hydrolyse discutées précédemment (§ II) et celles mesurées pour le système Am- $\text{CO}_3^{2-}$  (§ III).

#### Actinides tétravalents :

L'hydrolyse des ions  $\text{M}^{4+}$  s'accompagne, en général, de polymérisation irréversible, ce qui rend très difficile la spéciation des actinides (IV) ; mais il est vraisemblable, qu'à l'état de trace, il ne se forme que des espèces mononucléaires. Nous avons alors utilisé des données (non publiées) de l'hydrolyse du Th(IV) fournies par le Professeur GRENTHE.

Nos observations sur l'Am(IV) et les résultats publiés sur les systèmes (U(IV), Pu(IV)- $\text{CO}_3^{2-}$ ) donnent une bonne estimation de la constante de formation des complexes pentacarbonates (complexe limite  $\text{M}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ , (§ III)) ; la formation des complexes intermédiaires est mal connue, nous ne prendrons pas en compte ces espèces lors des calculs ultérieurs.

Potentiel normaux apparents (1M HClO <sub>4</sub> ) (V/ENH)			M	Hydrolyse				Carbonatation			
Am	Pu	Np		lg *β <sub>1</sub>	lg *β <sub>2</sub>	lg *β <sub>3</sub>	lg *β <sub>4</sub>	lg β <sub>1</sub>	lg β <sub>2</sub>	lg β <sub>3</sub>	lg β <sub>5</sub>
2,600	1,010	0,160	H <sup>3+</sup>	- 7,7	- 16	- 27		5,5	9	11,5	40
			+								
1,400	1,010	0,740	H <sup>4+</sup>	- 1	- 2,5	- 6	- 11				
			+								
1,610	0,970	1,190	HO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	- 9				5	8	10,5	
			+								
			HO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	- 6	- 15	- 27		9	14	20	

$$*\beta_1 = [M(OH)_1] \cdot [H^+]^1 / [M]$$

$$\beta_1 = [M(CO_3)_1] / ([M] \cdot [CO_3^{2-}]^1)$$

**Tableau VIII.1** : Constantes d'équilibre, utilisées pour la construction des diagrammes de Pourbaix  
Les valeurs sont données à I = 3 M, NaClO<sub>4</sub>

Actinides pentavalents : Le neptunium (V) est l'analogue des actinides pentavalents.

. La nature des hydroxydes solubles de Np(V) est controversée ; une étude spectrophotométrique préliminaire, effectuée au laboratoire, semble exclure l'existence du complexe  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$  ; les résultats peuvent être interprétés par la présence des espèces  $\text{NpO}_2^+$  et  $\text{NpO}_2(\text{OH})$  (aq) seulement.

. Le système Np(V) -  $\text{CO}_3^{2-}$  a été étudié au laboratoire [31] ; les constantes de complexation peuvent être utilisées pour le système An(V)- $\text{CO}_3^{2-}$ . Cependant, il faut noter que le complexe limite  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  se dissocie en donnant le complexe  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  lorsqu'on diminue la force ionique, en maintenant  $[\text{CO}_3^{2-}]$  constant. Le complexe limite des An(V) dans les eaux naturelles (faible force ionique) sera donc  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ .

Actinides hexavalents : nous utiliserons les constantes d'hydrolyse de l'U(VI) (que l'AEN/OCDE s'appête à publier) pour les systèmes An(VI)- $\text{OH}^-$ , et celles présentées au § VI.3, pour le système An(VI)- $\text{CO}_3^{2-}$ .

Potentiels d'oxydo-réduction : nous prendrons les potentiels redox du neptunium et du plutonium que nous avons mesurés (§ VII) et ceux de l'américium que nous avons redéterminés à partir des travaux de Bourges [28] (§ III).

Toutes les valeurs numériques des constantes d'équilibre sont données, à  $I = 3 \text{ M NaClO}_4$ , dans le tableau VIII.1.

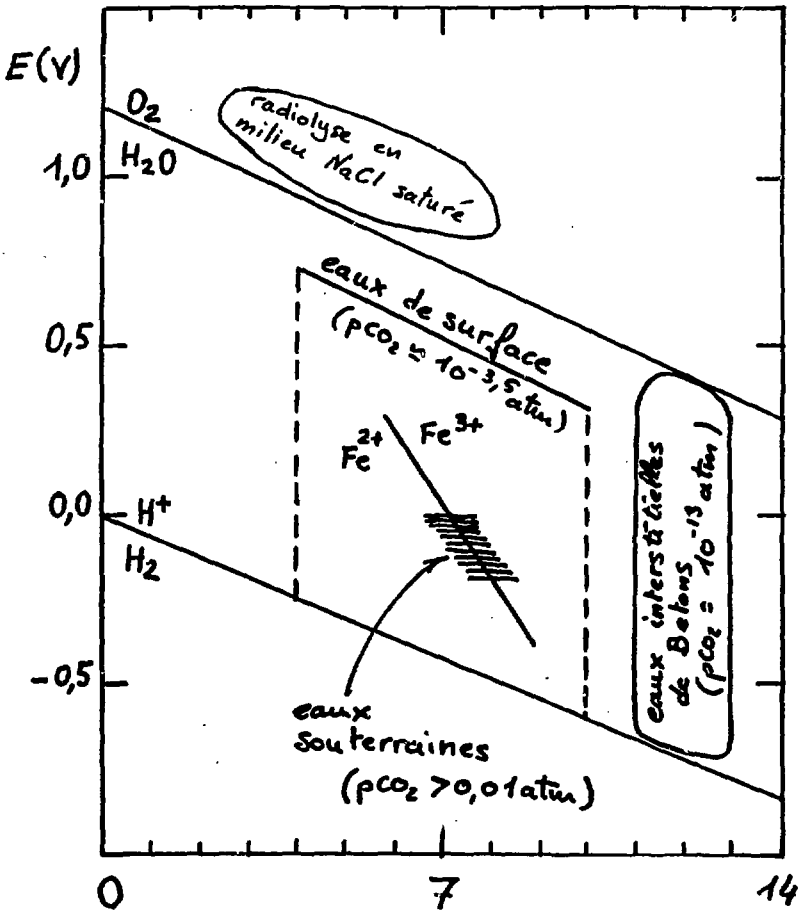
Les diagrammes de Pourbaix que nous allons présenter ne seront valables que pour de faibles concentrations en métal (état de trace) ; on exclut en effet toutes formations de solide, de polymère, et de colloïde ou pseudocolloïde .

### VIII.3 - CARACTERISTIQUES OXYDO-REDUCTRICES DES EAUX NATURELLES

Lors de la compilation des données géochimiques des radionucléides, SKYTTE/JENSEN [39] a effectué une recherche bibliographique afin de recenser la plupart des eaux naturelles du globe. Il délimite ainsi, dans un diagramme E-pH, un parallélogramme incluant plus de 90 % des eaux terrestres (figure VIII.1).

FIGURE VIII.1

Caracteristiques Redox des eaux naturelles



Ainsi, le côté supérieur du quadrilatère représente les conditions trouvées dans les eaux de surface (conditions oxydante-aérobiques ;  $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm). Dans les eaux souterraines, issues de formations géologiques telles que le granite ou le basalte, la teneur en fer est telle que le fer soluble est présent à l'état  $\text{Fe(II)}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  et/ou  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$  précipitent). Dans ces conditions, le potentiel est corrélé au pH ; on peut le calculer en considérant le système redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et le produit de solubilité du précipité ferrique. Les eaux souterraines peuvent alors être représentées par le domaine hachuré de la figure VIII.1 ( $p\text{CO}_2 = 0,01$  à  $0,1$  atm). Dans les eaux interstitielles des bétons ( $p\text{H} = 12,5 \pm 0,5$ ) la présence simultanée de  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  et  $\text{Ca(CO}_3)(\text{s})$  impose une pression partielle de  $\text{CO}_2$  très faible ( $p\text{CO}_2 = 10^{-13}$  atm). Dans ces conditions, les seules espèces présentes devraient être les complexes hydroxydes des valences stables dans le domaine d'électroactivité de l'eau.

Magirius [40] a mis en évidence que les produits de radiolyse des chlorures peuvent oxyder les radioéléments présents, dans un site de stockage en milieu salin ( $\text{NaCl}$ ) ; ce domaine oxydant (hors du domaine d'électroactivité de l'eau) est représenté figure VIII.1 .

Après avoir défini les divers domaines E-pH, des différentes eaux de stockage (de surface, souterraines, interstitielle des bétons, contenant des produits de radiolyse des chlorures), il suffit de les superposer aux diagrammes de Pourbaix (obtenus pour l'américium, le plutonium et le neptunium). On peut alors déterminer les espèces existantes dans chaque scénario.

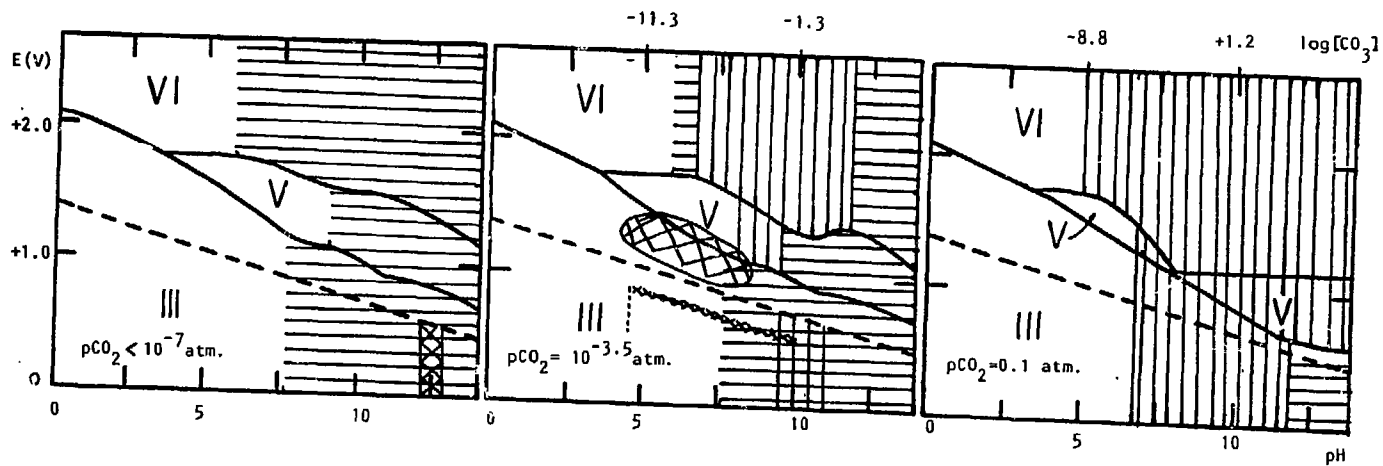
#### VIII.4 - PREVISION DU COMPORTEMENT DE L'Am, DU Pu ET DU Np DANS LES EAUX DE STOCKAGE

##### Américium (figure VIII.2)

Tout le domaine d'électroactivité de l'eau est compris dans le domaine de stabilité de l'américium trivalent. Il est donc prévisible que les espèces  $\text{Am(CO}_3)_3^+$ ,  $\text{Am(CO}_3)_2^-$  et  $\text{Am(OH)}_2^+$  seront majoritaires dans les eaux de surface ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) alors que seules les deux premières le seront dans les eaux souterraines ( $p\text{CO}_2 > 0,01$  atm). En conditions extrêmement oxydantes, l' $\text{Am(III)}$  peut être oxydé en  $\text{AmO}_2^+$  (voire  $\text{AmO}_2^{2+}$ ) comme l'a



FIGURE VIII-2 : Diagramme de Pourbaix de l'américium



▨ : complexes hydroxydes

▨ : complexes carbonates

montré MAGIRIUS [40] ; ceci aurait pour conséquence d'augmenter la solubilité de l'Am. Les eaux interstitielles des bétons ( $p\text{CO}_2 = 10^{-13}$  atm,  $\text{pH} = 12 \pm 1$ ) ne contiendront que l'espèce  $\text{Am}(\text{OH})_3$  (aq), imposant une solubilité très faible ( $\lg [\text{Am}]_t = -9$ ).

#### Plutonium (figure VIII.3)

La valeur V est majoritaire dans les eaux de surface ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) sous forme de  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^-$  et  $\text{PuO}_2(\text{OH})^{\oplus}$ , alors que dans les eaux profondes ( $p\text{CO}_2 > 0,01$  atm) Pu(IV) est majoritaire ( $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ ). Dans les eaux interstitielles des bétons, on trouvera, en fonction du potentiel redox, le complexe neutre  $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$  ou  $\text{PuO}_2(\text{OH})^0$  ; dans les solutions saturées en NaCl (contenant les produits de radiolyse des chlorures) les complexes majoritaires seront de valence VI ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^{\oplus}$ ).

#### Neptunium (figure VIII.4)

Les espèces  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-$  et  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  sont les espèces majoritaires dans les eaux de surface ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm). La solubilité du neptunium sera donc relativement élevée et dépendra essentiellement de la concentration en cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) susceptibles de coprécipiter un carbonate de Np(V).

Dans les eaux souterraines ( $p\text{CO}_2 > 0,01$  atm), le complexe pentacarbonate de Np(IV) sera majoritaire. Dans les eaux interstitielles des bétons, seuls les ions  $\text{OH}^-$  complexent le Np ; on trouvera alors, suivant la valeur exacte du potentiel redox, l'espèce neutre :  $\text{Np}(\text{OH})_4^0$  ou  $\text{NpO}_2(\text{OH})^0$ .

FIGURE VIII-3 : Diagramme de Pourbaix du plutonium

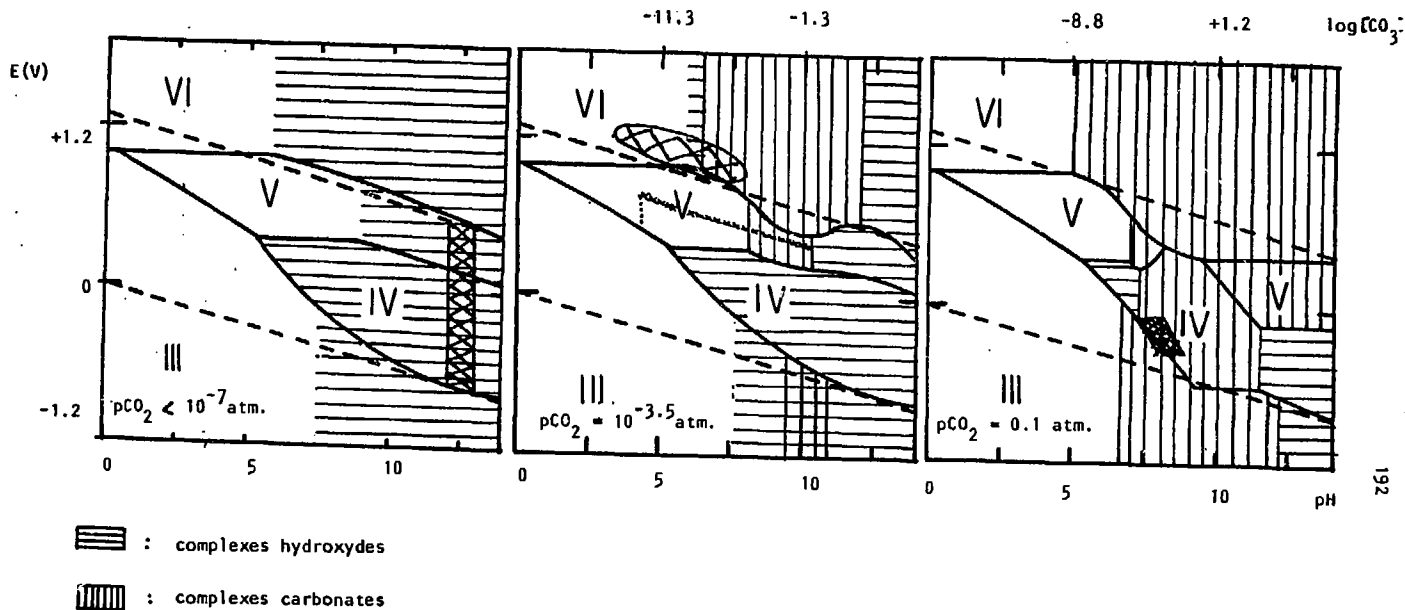
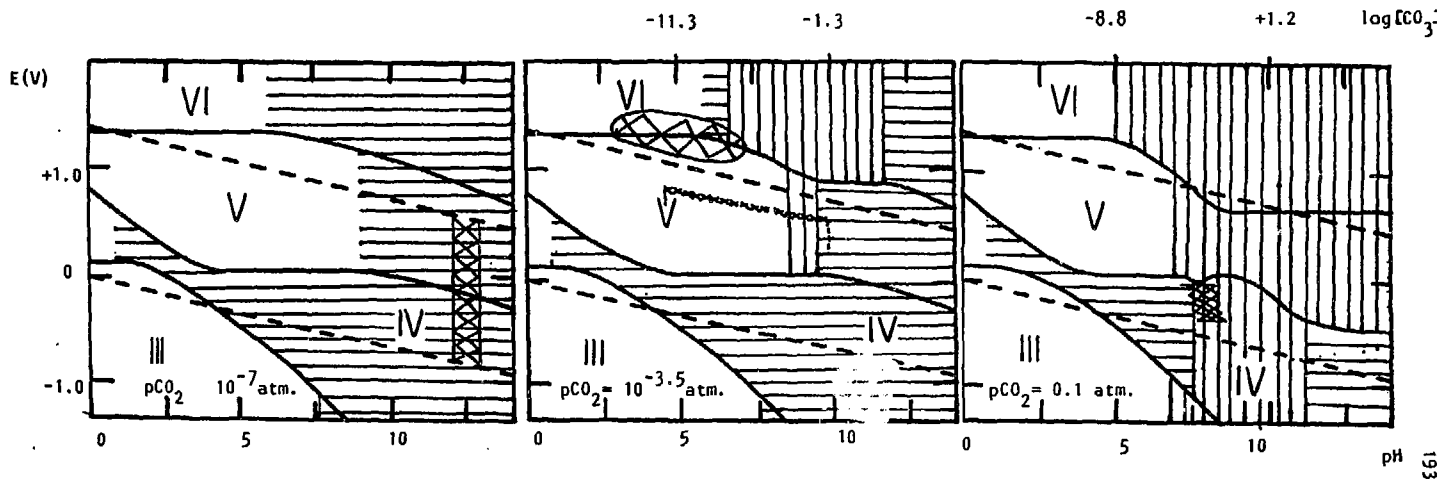


FIGURE VIII-4 : Diagramme de pourbaix pour le neptunium



Remarques:

Il est important de rappeler que toutes ces prévisions ne sont valables que si les modèles chimiques de comportement des différentes valences, vis-a-vis de i) l'hydrolyse et de ii) la complexation par les carbonates, sont vérifiés.

Si, par exemple, de nouveaux complexes mononucléaires d'actinides tétravalents étaient mis en évidence ( $An(IV)(CO_3)_i$ ,  $i=3$  ou  $4$ ) ou ( $An(OH)_x(CO_3)_y$ ), il faudra reconsidérer ces prévisions.

De plus, tous les calculs ont été effectués pour des conditions particulières

- à très faible concentration en métal ( $\leq 10^{-9}$ Mm) où la formation de solides, de polymères, d'espèces colloïdales sont peu probables,
- ne considérant pas l'existence éventuelle de complexes mixtes (hydroxocarbonate)
- en milieu inorganique.

**CONCLUSIONS GENERALES**

## CONCLUSION

Afin de prévoir le comportement des actinides en milieu "eaux souterraines", nous avons étudié la spéciation de l'américium, du plutonium et du neptunium en milieu naturel.

Pour comparer les données de la littérature obtenues à différentes forces ioniques (différents sels de fond, à différentes concentrations), nous avons testé divers modes de calcul des coefficients d'activité :

- i) Théorie d'Interaction Spécifique (T.I.S.)
- ii) Théorie de Baes-Mesmer
- iii) Théorie de Pitzer.

Nous avons retenu, pour la suite des calculs, la T.I.S., qui, tout en donnant des résultats satisfaisants, présente l'avantage d'être plus pratique : elle ne dépend, en effet, que d'un seul paramètre - le coefficient d'interaction spécifique - facilement estimable à partir des données existantes de la littérature.

Nous avons ensuite effectué une bibliographie sur l'hydrolyse de l'Am(III). Deux méthodes expérimentales, entre autres, ont été proposées dans la littérature pour déterminer les espèces hydrolysées présentes en solution : extraction liquide - liquide et mesure de solubilité. Contrairement aux prévisions obtenues par analogie avec les lanthanides, les mesures de solubilité de l'Am(OH)<sub>3</sub> (s) ne mettent pas en évidence l'espèce anionique  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ , jusqu'à pH < 13. La T.I.S. nous a permis de calculer les valeurs du produit de solubilité et des constantes de formation des complexes  $\text{Am}(\text{OH})_i^{3-i}$  à force ionique nulle, compatibles avec les résultats de la littérature.

Nous avons effectué les mesures de solubilité de l'Am(III) en milieu  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  ( $5,4 < \text{pH} < 10,4$  et  $10^{-4} < [\text{CO}_3]_t < 3\text{M}$ ) à force ionique élevée (généralement  $I = 3\text{M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ). Le solide, caractérisé par son spectre de diffraction de rayon X, est  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$  (s). Les conditions chimiques ont été conçues pour faire varier de façon indépendante, les concentrations de tous les anions du milieu ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) susceptibles de complexer l'américium. La solubilité ne dépend que de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , ce qui

montre que les seuls complexes solubles détectables sont  $\text{Am}(\text{CO}_3)_1^{3-2i}$ . Nous avons montré que les résultats contradictoires de la littérature peuvent être conciliés par le modèle que nous proposons.

Le diagramme potentiel -  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  (ou diagramme de Pourbaix), construit à partir des données réinterprétées de Bourges, montre que l'Am(III) est la valence stable dans le domaine d'électroactivité de l'eau. Seules des conditions extrêmement oxydantes, dues par exemple à la radiolyse de solutions concentrées de NaCl, peuvent favoriser la stabilité de l'Am(V).

Afin de compléter les connaissances sur la chimie de l'américium en milieu naturel, nous avons abordé la complexation par des ligands organiques, tels que les acides humiques ou fulviques (AH). L'étude spectrophotométrique, effectuée à  $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$  et  $\text{pH} = 4,65$  montre que toutes ces substances humiques ont des comportements complexants proches ; les résultats obtenus peuvent être interprétés par la formation de complexe  $\text{Am-AH} : 1-1$ .

Afin de simuler le cas réel des eaux souterraines, nous avons effectué des calculs de spéciation en tenant compte de la coexistence des trois ligands :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , AH : l'américium semblerait être entièrement associé aux composés organiques, même à faible concentration de substances humiques. Toutefois, le comportement échangeur d'ions de ces composés permet de prévoir une compétition entre les divers cations présents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , ...  $\text{Am}^{3+}$ ) au détriment de la complexation  $\text{Am-AH}$ .

L'instabilité des valences supérieures de l'américium (III, IV, V, VI) en solution aqueuse, nous a conduit, pour les étudier, à procéder par analogie avec les autres actinides. Nous avons en effet mesuré la solubilité de  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_i$  (s) en milieu  $\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , à force ionique  $I = 3 \text{ M}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , et obtenu le produit de solubilité et les constantes de formation des complexes  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_i^{2-2i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour les systèmes U(VI), Np(VI) et Pu(VI), nous avons prédit le comportement de l'américium hexavalent en milieu carbonate.

Afin de compléter les connaissances de la chimie des actinides, nous avons mesuré électrochimiquement les potentiels d'oxydo-réduction des



couples ( $\text{NO}_2^{2-}/\text{NO}_2^+$ ) et ( $\text{H}^{4+}/\text{H}^{3+}$ ) du plutonium et du neptunium en milieu acide, à différentes forces ioniques. En utilisant la T.I.S., nous avons déterminé les différents potentiels normaux et les coefficients d'interaction spécifique ( $\Delta\epsilon(\text{Ox, Red, ClO}_4^-)$ ).

Les constantes de formation des différents complexes carbonate et hydroxyde d'actinides, à divers degrés d'oxydation (III, IV, V, VI) et les potentiels redox obtenus précédemment, permettent la construction des diagrammes de Pourbaix de l'américium (présenté antérieurement) du plutonium et du neptunium.

En fonction des caractéristiques électrochimiques des eaux considérées : de surface (oxydante) ; profonde (réductrice) ; interstitielle des bétons ( $\text{pH} > 11$ ), saturée en  $\text{NaCl}$  (que la radiolyse peut rendre très oxydante), nous pouvons conclure sur la spéciation de ces transuraniens en milieu carbonate.

En effet, en fonction du potentiel redox des eaux considérées, les valences stables des espèces solubles sont :

- Am(III), (Pu(III), Pu(IV)), Np(IV) en milieu anaérobique,
- Am(III), (Pu(IV), Pu(V)), Np(V) en milieu aérobie,
- Am(III), (Pu(IV), Pu(V)), (Np(IV), Np(V)) dans les eaux interstitielles des bétons,
- Am(V), Pu(VI), (Np(V), Np(VI)) en milieu très oxydant (par exemple, solution contenant des produits de radiolyse de chlorures).

Ces conclusions ne sont correctes que dans la limite de validité des hypothèses envisagées. Nous pouvons cependant constater que la connaissance de la chimie des actinides en milieu carbonate est quasi complète, seules quelques données thermochimiques sont à déterminer pour le système Actinides

Tetravalents - carbonates. En ce qui concerne le comportement des An. vis-à-vis de l'hydrolyse, il est connu de façon satisfaisante pour les valences III et V, mais reste à être déterminé de façon univoque pour les valences IV et VI, où la formation de colloïdes pose problème.

Lors de la simulation de cas réels, il ne faudra pas négliger l'existence de substances organiques, substances complexantes qui existent en proportion importantes dans les eaux naturelles, et qui pourraient affecter le comportement des actinides.

Les différentes expériences mentionnées ci-dessus ont donné lieu à six publications scientifiques en langue anglaise (dont cinq incorporées à ce rapport). Toutes les constantes mesurées, redéterminées ou réinterprétées et validées, lors de ce travail, seront une contribution à la banque de données de l'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'Organisation de Coopération et Développement Economique (AEN/OCDE).

**BIBLIOGRAPHIE**

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] a) J.N. BRONSTED  
Trans. Faraday Soc. 23 (1927) 416
- b) E.A. GUGGENHEIM  
Application of Statistical Mechanics,  
Clarendon Press, Oxford (1966)
- c) G. SCATCHARD  
Chem. Rev. 19 (1936) 309
- [2] G. BIEDERNAMN, J. BRUNO, D. FERRI, I. GRENTHE, F. SALVATORE,  
K. SPAHIU  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 12 (1982) 791
- [3] L. CIAVATTA  
Ann. Chim. (Rome) 70 (1980) 551
- [4] a) K.S. PITZER, G. MAYORGA  
J. of Physical Chem. 77 (1983) 2300
- b) R.N. ROY, J.J. GIBSONS, R. WILLIAMS, L. GODWIN, G. BLAKES,  
J.M. SIMONSON, K.S. PITZER.  
J. Chem. Thermodynamics 16 (1984) 303
- [5] C.F. BAES, R.E. MESMER  
The hydrolysis of cations (J. Wiley and Sons Eds)  
NY (1976)
- [6] R.A. ROBINSON, R.H. STOKES  
Electrolyte Solutions (2<sup>d</sup> ed.), Butterworths, London (1959)
- [7] Ch. RIGLET, P. VITORGE, I. GRENTHE, à paraître dans Inorg. Chem.  
Acta 133
- [8] B. MARIN, T. KIKINDAI  
C.R. Acad. Sci. Ser. C 268 (1969) 1

- [9] A.B. SCHARLINETT, A.V. STEPANOV  
Radiochimica Acta 14 (1972) 280.
- [10] B. ALLARD  
Proc. of the Actinides - 81 Conf. (N. Edelstein, Ed.), Pergamon Press, Oxford (1982)
- [11] S.L. PHILIPS  
Rapport : LBL - 14313 (1982)
- [12] D. RAI, R.G. STRICKERT, D.A. MOORE, J.L. RYAN  
Radiochimica Acta 33 (1983) 201
- [13] R.J. SILVA  
Rapport : LBL-15150 (1982) 251
- [14] J.I. KIM, M. BERNKOPF, Ch. LIERSE, K. KOPPOLD  
Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste (S. Barney, J.D. Navratil, W.W. Schultz, Eds.) ACS Symp. Ser. 246 (Am. Chem. Soc. Washington D.C.) (1984)
- [15] J.I. KIM  
Rapport : EUR-9543 EN CEC Nucl. Sci. Techno. (Côme Ed.), Brussel (1983).
- [16] M.F. BERNKOPF, J.I. KIM  
Thesis : RCM-02884 - Institut für Radiochemie des Technischen Universität München (1984).
- [17] B. DESIRE, M. HUSSONNOIS, R. GUILLAUMONT  
C.R. Acad. Sci. Ser. C 269 (1969) 448
- [18] G.M. NAIR, K. CHANDLER, J.K. JOSHI  
Radiochimica Acta 30 (1982) 37.
- [19] P.R. O'CONNORS  
Rapport : CN-2083 (1944)

- [20] M.S. CACECI, G.R. CHOPPIN  
Radiochimica Acta 33 (1983) 101
- [21] G. BIDOGLIO  
Radiochem. Radioanal. Lett. 53 (1982) 45
- [22] R. LUNDQVIST  
Acta Chem. Scand. A36 (1982) 741
- [23] D. BROWN  
Halides of the Lanthanides and Actinides  
Wiley Interscience (1968)
- [24] L. CIAVATTA, D. FERRI, I. GRENTHE, F. SALVATORE, K. SPAHUI  
Acta Chem. Scand. A35 (1981) 403
- [25] K. SPAHUI  
Acta Chem. Scand. A39 (1985) 33
- [26] D. FERRI, I. GRENTHE, S. HIETANEN, F. SALVATORE  
Acta Chem. Scand. A37 (1983) 359
- [27] J. DUMONCEAU, S. BIGOT, M. TREUIL, J. FAUCHERRE, F. FROMAGE  
Revue de Chimie Minérale 16 (1979) 583
- [28] J.Y. BOURGES, B. GUILLAUME, G. KOEHLI, D.E. HOBART, J.R. PETERSON  
Inorg. Chem. 22 (1983) 1179
- [29] M. SHILOH, M. GIVON, Y. MARCUS  
J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 1807.
- [30] K. NAGASHIMA, H. WAKITA, A. MOCHIZUKI  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 46 (1973) 152
- [31] I. GRENTHE, P. ROBOUCH, P. VITORGE  
J. of Less Common Metals 122 (1986) 225
- [32] C. CHRIST, J. CLARK, H. EVANS  
Science 121 (1955) 472

- [33] I. GREENTHE, D. FERRI, F. SALVATORE, G. RICCIO,  
Chem. Soc. DALTON TRANS. (1984)
- [34] M. ÅBERG, D. FERRI, J. GLASER, I. GREENTHE  
Inorg. Chem. 22 (1983) 3981
- [35] I. GREENTHE, Ch. RIGLET, P. VITORGE  
Inorg. Chem. 25 (1986) 1679
- [36] L. MAYA  
Inorg. Chem. 22 (1983) 2093.
- [37] L. MAYA  
Inorg. Chem. 23 (1984) 3926
- [38] P. ROBOUCH, P. VITORGE  
Inorg. Chim. Acta 140 (1988) 239
- [39] B. SKYTTE-JENSEN  
Rapport : RIS0-R-430 (1980)
- [40] S. MAGIRIUS, W.T. CARNALL, J.I. KIM  
Radiochimica Acta 38 (1985) 29.

Achévé d'imprimer  
par  
le CEA, Service de Documentation, Saclay  
Avril 1989

DEPOT LEGAL  
2ème trimestre 1989



ISSN 0429 - 3460

*La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*



---

*Edité par*

*le Service de Documentation*

*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*

---

*91191 GIF-sur-YVETTE Cédex (France)*

