

Solubilité et spéciation de l'uranium dans les liquides aluminosilicatés

Olivier Podda

► To cite this version:

Olivier Podda. Solubilité et spéciation de l'uranium dans les liquides aluminosilicatés. Matériaux. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT: 2023LORR0052 . tel-04414811

HAL Id: tel-04414811 https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04414811v1

Submitted on 24 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr (Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>



THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : Géosciences

Présenté par Olivier PODDA

Sous la direction d'Etienne DELOULE, Laurent TISSANDIER et Annabelle LAPLACE

Solubilité et spéciation de l'uranium dans les liquides aluminosilicatés

Soutenance le 26 mai 2023 devant le jury composé de :

Laurence GALOISY, Professeure, Sorbonne université	Rapportrice
Stéphane GOSSÉ, Directeur de recherches, CEA Saclay	Rapporteur
Myrtille HUNAULT, Ingénieure de recherches, Synchrotron SOLEIL	Examinatrice
Mathieu ROSKOSZ, Professeur, Muséum d'histoire naturelle Paris Sorbonne	Examinateur
Michel VILASI, Professeur, IJL	Président du jury
Etienne DELOULE, Directeur de recherches, CNRS, CRPG	Directeur de thèse
Laurent TISSANDIER, Ingénieur de recherches, CNRS, CRPG	Co-directeur de thèse
Annabelle LAPLACE, Ingénieure de recherches, CEA Marcoule	Encadrante
Nicolas CLAVIER, Directeur de recherches, ICSM	Invité

École doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles

Thèse réalisée au Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement et au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Remerciements

Alors voilà, j'y suis enfin ; ces dernières lignes écrites, mais figurant en tête du manuscrit. Réaliser une thèse est long et complexe, écrire un manuscrit est épuisant et ardu. Je souhaite donc remercier avec sincérité toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ces travaux. Par votre présence, votre écoute et votre aide, j'ai pu grandir et me construire.

Dans un premier temps, je souhaite remercier les membres du jury qui ont accepté de relire mon manuscrit. Merci à Laurence Galoisy et Stéphane Gossé pour leur travail de rapporteur, et notamment pour les remarques qui ont permis de grandement améliorer la qualité de ce manuscrit. Je remercie également Mathieu Roskosz et Myrtille Hunault pour leur travail d'examinateur ainsi que Michel Vilasi pour avoir présidé ce jury. Merci à Nicolas Clavier d'avoir accepté notre invitation. Toutes les questions et les discussions qui ont suivi ma soutenance étaient très pertinentes et ont apporté de la perspective à ce travail.

Ma plus grande gratitude va aux personnes qui m'ont encadré au cours de cette thèse. Tout d'abord, un énorme merci à Annabelle Laplace, sans qui je ne serais pas en train d'écrire ces lignes. Merci de m'avoir accompagné au quotidien et de m'avoir soutenu dans les moments où j'en avais besoin. Merci pour ta disponibilité, ton implication ainsi que de la gentillesse dont tu as fait preuve. Tu as toujours eu confiance en moi et en mes compétences pour réaliser ce travail. Merci également à Laurent Tissandier. Tu m'as toujours mis à l'aise lors de mes nombreux passages à Nancy. Merci de m'avoir montré comment me cramer les pattes sur les ampoules alors que je n'ai finalement pas eu besoin de ces expériences ! Enfin, merci à Étienne Deloule. Tes remarques pertinentes au cours de la thèse ont toujours aidé à faire les bons choix.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives de Marcoule (CEA) et le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG). Je tenais à exprimer ma gratitude envers Florence Bart puis Frédéric Charton, Chef du Service d'Études de Vitrification et procédés haute Température (SEVT) et Mary Ford, directrice du CRPG pour leur accueil au sein de leur unité de recherche respective.

J'aimerais commencer par le Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC). Un grand merci à Isabelle Giboire pour m'avoir accueilli au LDMC, une cheffe de laboratoire incroyable ! Merci à Jean-Baptiste Champenois qui a ensuite repris cette casquette (certes du LFCM, mais je continuerais à appeler ce laboratoire le LDMC ahah). Je remercie aussi les membres de ce laboratoire (ex ou actuels) qui rendent ce laboratoire si agréable pour les non-permanents : Elise Regnier, Julia Agullo, Eléonore Welcomme, Muriel Neyret, Sylvain Vaubaillon, Maxime Fournier, Damien Perret, Cloé Laurin, Nicolas Bisbrouck. Je n'oublie pas dans les membres, les ouvriers de l'ombre qui facilitent au quotidien notre tâche par le biais de vos conseils, aides et formations. Virginie Ansault, Charlène Vallat, Sylvain Mure, Thierry Blisson, Valérie Debono et Lilou Schintu (partenaire des pauses

cigarettes après les pauses café). Un grand merci aussi à Pascale Deroite et Corinne Virly qui m'ont sauvé plus d'une fois la mise dans ce monde impitoyable de l'administration.

En parlant des non-permanents, c'est le moment où je vous remercie ! Merci pour tous les bons moments passés ensemble, que ce soit autour des repas, des pauses café, de quelques verres... Merci pour les discussions et les délires. Ce laboratoire ne serait pas le même sans vous. Merci aux doctorants et post-doc : Luiz Pereira (Descubra meu tio), Jeanini Justi (surtout pour nous avoir supportés avec Erik), Norma Machado, Rafael Nuremberg, Erik Hansen, Sophie Achigar, Raphaël Pénélope, Taos Guyot, Jean-Gabriel Bégos, Leith Ghazzai (courage pour la rédaction !). Je n'oublie pas les nombreux stagiaires, alternant.es ou CDD qui participent à la vie de ce laboratoire : Camille Cuer, Guillaume Laphitz, Alexandre Sierk, Aliénor Vernay, Romane Le Dizès, Marianne De Vreese, Nans Gerland, Naïs Mercier, Morgane Bisel, Rémi Moles et François Perrudin.

Merci pour ton sérieux et ton implication dans ton stage Flavien Brocheny.

Les non-permanents sont nombreux dans ce service, alors je tenais aussi à remercier : Léa Brunscwic, Gauthier Fabre, Loryelle Sessegolo, Kolani Paraiso, Leïla Galai.

Je tiens particulièrement à remercier le CRPG pour l'accueil irréprochable qui m'a été réservé lors de mes nombreux séjours à Nancy. Tout d'abord, un grand merci à Camille Kieffer ainsi qu'à Denis Mangin pour l'aide apportée pour les expériences en uranium. Un grand merci à toi Camille pour ta patience et ta disponibilité ! Je remercie aussi les occupants du sous-sol : Delphine Lequin, François Faure, Karine Devineau et Célia Dalou. Enfin, merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer à Nancy, même brièvement : Marie Barthez, Nicolas Esteves, Marius Huber, Etienne Large, Baptiste Le Bellego, Julien Léger, Belen Muñoz-Rojas, Dorian Thomassin, Gabriel Pinto, Claire Ansart, Qasid Ahmad, Julia Neukampf, Matthieu Almayrac, Gen Ito, Arbia Jouini.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer (en dehors du LDMC et du CRPG) et qui se sont toutes toujours montrées disponibles et d'une extrême gentillesse : Emmanuelle Brackx pour les analyses par microsonde et DRX, Christophe Den Auwer ainsi que Myrtille Hunault pour la grande aide apportée aux traitements des spectres XANES/EXAFS, Phillipe Martin pour les spectres des références d'oxydes d'uranium, Carole Gardiennet et Gwendal Kervern pour les analyses RMN.

Mention spéciale à mes amis de longue date, la famille de Berre (ou « les babaos », au choix). J'avais moins de temps à vous consacrer, mais vous avez toujours été présents. Swannou, Tiff, Briaou, Do, Jagut, Fanny, André(as) (TONYY MONTANAAA), Camille, Thomas (l'expatrié norvégien).

Je profite de ce dernier paragraphe pour remercier ma famille proche. Ma maman, qui m'a soutenue dans mon choix de faire une thèse, mais qui n'a pas pu me voir entreprendre ce travail. Je pense fort à toi. Je remercie aussi mon papa, ma sœur et mon frère. Vous n'avez jamais compris sur quoi je travaillais, mais vous m'avez toujours énormément soutenu ! Enfin, merci à la famille élargie pour vos encouragements lors de la dernière ligne droite.

Sommaire

Introduction g	générale	1
Chapitre I :	Généralités sur les silicates fondus et le comportement de l'uranium	4
I. Les verres	s et l'état vitreux	5
1. Structure	e amorphe du verre	5
1.1. Les	différents modèles	5
1.2. Le p	hénomène de transition vitreuse	7
2. Rôle stru	uctural des différents oxydes	8
2.1. Les	oxydes formateurs de réseau	8
2.2. Les	oxydes modificateurs de réseau	9
2.3. Les	oxydes intermédiaires	9
2.4. Les	degrés de polymérisation 1	1
2.5. Con	clusion 1	1
 Propriéte 	és d'oxydoréduction dans une fonte verrière1	1
3.1. Réa	ctions d'oxydoréduction1	2
3.2. Asp	ects thermodynamiques associés aux équilibres redox dans une fonte verrière 1	3
3.2.1.	Notion de basicité 1	3
3.2.2.	Notion de fugacité en oxygène 1	4
3.2.3.	Paramètres influençant les équilibres redox 1	5
3.2.4.	Notion de fugacité en oxygène caractéristique1	6
II. La chimie	e de l'uranium dans une fonte verrière1	8
1. Les oxyo	des d'uranium1	8
2. Comport	ement de l'uranium dans une fonte verrière2	0
2.1. Les	états d'oxydation de l'uranium 2	0
2.2. Solu	ubilité de l'uranium sous ses différentes formes2	3
2.2.1.	Notion de solubilité 2	3
2.2.2.	Solubilité de l'uranium	3
2.3. Env	ironnement structural des différentes formes de l'uranium	6
2.3.1.	L'uranium (+VI)	6
2.3.2.	L'uranium (+V) et (+IV)	7
2.4. Cris	tallisation de l'uranium2	8
III. Conclusi	on 3	1
IV. Bibliogra	aphie3	2
Chapitre II :	Techniques de caractérisation3	7
I. Manipulat	ion de l'uranium	8
1. Aspects	sécuritaires liés à la manipulation de l'uranium3	9
2. Conditio	n de manipulation	9

II. Caractérisation de la microstructure et de la composition des verres	39
1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	40
2. La microsonde électronique	42
3. La diffraction des rayons X	42
III. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	44
1. Principe du rayonnement synchrotron	44
2. Spectres XAS	45
2.1. Structure électronique de l'uranium : Le HERFD-XANES	48
2.2. Structure locale autour de l'uranium : La région EXAFS	49
IV. Mesure des propriétés physico-chimiques	51
1. La transition vitreuse (Tg)	51
2. Densité	51
3. Viscosité	51
V. Bibliographie	53
Chapitre III : Développement de séries de verres aluminosilicatés	54
I. Choix des systèmes chimiques	55
1. Les verres du système CAS	55
2. Les verres du système MAS	58
3. Synthèse des verres de base	60
4. Terminologie des verres	62
II. Caractérisation des verres de base	63
1. Etude de l'absence de cristallisation et de l'homogénéité des compositions	63
2. La transition vitreuse (Tg)	65
3. La densité	68
4. La viscosité	68
III. Conclusion	70
IV. Bibliographie	70
Chapitre IV : Etude de la solubilité de l'uranium	72
I. Résumé étendu de la publication	73
II. Publication	78
III. Etude des précipités d'uranium	
1. Analyse des phases cristallines par microsonde	
2. Analyse des phases cristallines par micro-DRX	99
IV. Conclusion	102
V. Bibliographie	103
Chapitre V : Etude de la spéciation de l'uranium dans les verres ternaires	105
I. Préparation des échantillons	106
1. Choix des échantillons et synthèse des verres ternaires	106

2. Composés d'uranium choisis comme références cristallines	111
3. Montage des portes-échantillons	112
II. Interprétation des spectres XANES	114
1. Analyse qualitative des spectres	114
1.1. Analyse des spectres des composés de référence	114
1.2. Spectres des échantillons	117
2. Détermination quantitative de la spéciation de l'uranium	121
2.1. Extraction des spectres individuels de l'U ^{+VI} , l'U ^{+V} et l'U ^{+IV}	121
2.2. Ajustement des spectres des échantillons de verre avec les spectres des espèces L et U ^{+IV}	J ^{+VI} , U ^{+V} 126
III. Evolution de la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium en fonctior fugacité en oxygène	ı de la 128
1. Détermination des fugacités en oxygène caractéristiques pour chaque couple redox	128
2. Modélisation de la proportion des espèces en fonction des conditions redox	132
IV. Lien entre solubilité et proportion des espèces	135
V. Conclusion	138
VI. Bibliographie	139
Chapitre VI : Environnement atomique local autour des espèces U ^{+vi} , U ^{+v} et U ^{+iv}	′141
I. Détermination de la structure locale autour de l'uranium par spectroscopie EXAI	-S 142
1. Méthodologie de traitement des spectres	143
1.1. Traitement des spectres	143
1.1.1. Correction de l'auto-absorption	143
1.1.2. Transformée de Fourier	145
1.2. Utilisation d'Artemis afin d'obtenir la structure locale autour des atomes d'uranium	148
II. Analyse des spectres au seuil L _{III} de l'uranium	151
1. Série UC12	151
2. Série UM12	155
III. Discussion	159
1. Effet de la fugacité en oxygène et des degrés d'oxydation de l'uranium	159
2. Effet de la substitution du calcium par du magnésium	160
IV. Conclusion	162
V. Bibliographie	163
Conclusion générale et perspectives	165
Annexe 1 : Composition des échantillons pour l'étude de la solubilité en uranium	168
Annexe 2 : Composition des échantillons pour les expériences de volatilisat l'uranium	ion de 175
Annexe 3 : Composition des échantillons pour les expérimentations sur la lig Iumière MARS	jne de 176
Annexe 4 : Ajustement des spectres HERFD-XANES par combinaison linéai références d'oxyde d'uranium	re des 179

Annexe 5 : Ajustement des spectres HERFD-XANES par combinaison linéaire à	à l'aide
des spectres des espèces U ^{+VI} , U ^{+V} et U ^{+IV}	185
Annexe 6 : Diffractogrammes des échantillons de la série UC10 et UM10	188

Liste des figures

Figure 2. Représentation en deux dimensions du modèle du réseau aléatoire modifié. Les zones hachurées représentent le domaine fortement polymérisé composé d'atomes de silicium (\circ) et d'oxygène (\bigcirc) et les zones blanches aux canaux de Greaves composés d'atomes de sodium (\bullet)... 7

Figure 7. Représentations de l'environnement de l'aluminium en coordinance 4 et 5. Figure extraite de (IPGP, s.d.). 10

Figure 11. a) Structure fluorite de l' UO_2 . Les atomes d'uranium sont représentés en gris et les atomes d'oxygène en rouge. Figure extraite de (Fossati, et al., 2013). b) Structure orthorhombique du β - U_3O_8 . Les atomes d'uranium sont représentés en rouge et les atomes d'oxygène sont représentés en bleu. 19

Figure 13. Distribution des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} en fonction de la fugacité en oxygène imposée, pour la composition FAD à 1500 °C contenant 1 %_{mass.} d'U (figure extraite de (Schreiber, 1983))...... 22

Figure 23. Représentation de la structure du synchrotron SOLEIL 45

Figure 25. Schéma de l'origine des oscillations EXAFS. Le photoélectron éjecté de l'atome central se propage sous la forme d'une onde sphérique (—) qui est rétrodiffusée par les atomes voisins (- - -). 47

Figure 42. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) UC10-4.5 et (b) UM10-7.5......96

Figure 61. Partie réelle de la transformée de Fourier pour les échantillons UC12-0.7 et UC12-16. .. 148

Liste des tableaux

Tableau 1. Valeurs de la basicité optique de différentes espèces chimiques 14
Tableau 2. Formes polymorphiques de l'UO $_3$
Tableau 3. Données de la littérature sur la solubilité de l'uranium dans différents verres et pour des conditions d'élaboration différentes
Tableau 4. Standards utilisés pour les analyses MEB des verres sans uranium
Tableau 5. Standards utilisés pour les analyses WDS des verres avec uranium
Tableau 6. Compositions massiques et molaires nominales des verres de la série C
Tableau 7. Calcul du degré de polymérisation (NBO/T) des verres de la série C
Tableau 8. Compositions massiques et molaires nominales des verres de la série M 58
Tableau 9. Calcul du degré de polymérisation (NBO/T) des verres de la série M
Tableau 10. Précurseurs commerciaux utilisés pour l'élaboration des verres de base 60
Tableau 11. Terminologie des noms des verres utilisée dans ce manuscrit. Exemple du verre UC6-7.5 dopé avec de l'uranium et élaboré à 10 ^{-7.5} atm. Chaque colonne explicite la lettre en rouge62
Tableau 12. Compositions massiques et molaires normalisées, analysées par EDS (15 pointés) des verres extrêmes des séries C et M
Tableau 13. Température de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion des cristaux pour les verres des séries C et M. Dans le cas des verres M10 et M14, les températures de transition vitreuse n'ont pas pu être déterminées sur les thermogrammes ATD, tandis que pour le verre M12, un très faible pic endothermique est présent
Tableau 14. Densité des verres extrêmes. Les incertitudes représentent l'écart-type sur une série de 6 mesures
Tableau 15.Viscosité des verres extrêmes déterminée expérimentalement pour une température de 1400 °C
Tableau 16. Compositions des échantillons après traitement thermique de 6 heures et 24 heures à fo ₂ = 10 ^{9.7} atm. Les écarts-type sont calculés à partir de la reproductibilité de 30 analyses EDS
Tableau 17. Compositions atomiques mesurées des cristaux d'oxyde d'uranium présents dans les échantillons de la série UC10 et UM10. Les résultats présentés sont la moyenne de 4 à 8 analyses. 98
Tableau 18. Paramètres de maille de la phase UO _{2+x} déterminés par analyses micro-DRX et affinement Rietveld pour les échantillons des séries UC10 et UM10. La valeur de x pour certains des échantillons est calculée selon l'Équation 42
Tableau 19. Liste des échantillons sélectionnés pour les expérimentations par HERFD-XANES 106
Tableau 20. Solubilité de l'uranium (exprimée en % _{mol} . d'UO ₂) pour les verres des séries UC6, UC12 et UM12
Tableau 21. Liste des échantillons analysés en HERFD-XANES. Les échantillons annotés d'un astérisque sont ceux ayant subi un traitement thermique de 24 heures (présentés au chapitre précédent). Les échantillons annotés d'un obèle sont ceux dont la solubilité de l'uranium n'a pas été atteinte. Dans le cas des deux échantillons UM12-0.7 et UM12-3, un phénomène de volatilisation en est la cause.

 Tableau 22. Proportions des degrés d'oxydation présents dans les différents oxydes d'uranium (Bes, et al., 2016; Leinders, et al., 2017).

 111

Tableau 23. Caractéristiques radiologiques des porte-échantillons mesurées par spectrométrie gammaà haute résolution et par frottis.113

Tableau 26. Poids des spectres des référécences d'oxydes d'uranium pour réaliser l'ajustement et proportions des degrés d'oxydation associées pour les verres UC6-0.7, UC6-4.5 et UC6-16............ 124

Tableau 30. Résultats des ajustements EXAFS pour les verres de la série UC12. Les paramètresmarqués d'une astérisque sont fixés.153

Tableau 31. Résultat de l'ajustement EXAFS réalisé sur le verre UC12-5.5 en considérant qu'un seulchemin de diffusion U – O.154

Tableau 33. Résultats des ajustements EXAFS réalisées sur les verres de la série UM12. Lesparamètres marqués d'une astérisque sont fixés.157

 Tableau 34. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UC6.

 168

Tableau 38. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopésà l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UM10.172

 Tableau 40. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UM12.

 174

Tableau 41. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopésà l'uranium élaborés sous air pour les expériences de volatilisation.175

Tableau 42. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopésà l'uranium de la série UC6 pour les expérimentations en XAS.176

 Tableau 43 Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium de la série UC12 pour les expérimentations en XAS.

 177

Tableau 44. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopésà l'uranium de la série UM12 pour les expérimentations en XAS.178

Liste des échantillons

Série de verres	Echantillons	Techniques de caractérisation et chapitres associés	
UC6	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
	Tous les échantillons hormis UC6-13	HERFD-XANES (Chapitre V)	
UC8	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
UC10	UC10-3, UC10-4.5, UC10-5.5, UC10-7.5, UC10-9.7, UC10-11 et UC10-16	Microsonde (Chapitre IV)	
	UC10-7.5, UC10-9.7, UC10-16	DRX (Chapitre IV)	
UC12	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
	Tous les échantillons hormis UC12-13	HERFD-XANES (Chapitre V) et EXAFS (Chapitre VI)	
	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
UM10	UM10-4.5, UM10-7.5, UM10-9.7 et UM10-16	Microsonde (Chapitre IV)	
	UM10-7.5, UM10-9.7, UM10-16	DRX (Chapitre IV)	
UM12	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	
	Tous les échantillons hormis UM12-13	HERFD-XANES (Chapitre V) et EXAFS (Chapitre VI)	
UM14	Tous les échantillons	MEB et EDS (Chapitre IV)	

Introduction générale

La vitrification est la solution choisie par la France pour conditionner les déchets nucléaires de Haute Activité à Vie Longue (HA-VL). Le procédé de vitrification consiste à immobiliser les produits de fission dans un verre, plus particulièrement une matrice vitreuse borosilicatée. Ce matériau présente l'avantage d'avoir une bonne résistance chimique ainsi qu'à l'irradiation, et une bonne stabilité thermique. En outre, la vitrification permet la réduction de volume des déchets et l'incorporation d'un grand nombre de radionucléides sous forme monolithique, répondant ainsi aux exigences de sûreté posées par le stockage à long terme (Lemont & Girold, 2008; Métivier, 2008)

Pour toutes ces raisons, un procédé de vitrification a également été étudié afin de conditionner de nouveaux types de déchets solides de Moyenne Activité et à Vie Longue (MA-VL), contenant entre autres, des métaux contaminés en actinides et plus particulièrement en uranium. Ces déchets peuvent provenir d'activités de production ou peuvent être issus du démantèlement. Qu'il s'agisse d'une décontamination de la phase métallique ou d'un conditionnement du déchet dans son intégralité, l'objectif d'un tel procédé est de solubiliser les actinides dans la fonte verrière au contact d'une phase métallique fondue.

En comparaison avec les procédés déjà existants, de nouvelles contraintes sont imposées à la fonte verrière, avec entre autres, une température d'élaboration potentiellement plus élevée (supérieure à 1250 °C). Le verre de confinement sélectionné est un verre aluminosilicaté ; les verres borosilicatés étant en effet peu adaptés en raison de la forte volatilisation du bore à ces températures. D'autre part, un environnement plus réducteur, en lien avec la phase métallique fondue, est attendu. La fonte verrière peut également subir une variation de composition au cours du procédé en raison des réactions d'oxydoréduction avec la fraction métallique. Enfin, par rapport aux procédés déjà existants, de fortes concentrations en uranium sont également attendues dans le verre, pouvant aller jusqu'à des teneurs de 10 $%_{mass.}$ d'UO₂ environ contre moins de 0.5 $%_{mass.}$ d'UO₂ dans les verres HAVL habituels.

En ce qui concerne l'uranium lui-même, cet environnement réducteur induit des phénomènes d'oxydoréduction au sein de la fonte verrière qui modifient ses états d'oxydation (U^{+VI}, U^{+V}) et U^{+IV}). En effet, en conditions oxydantes, l'uranium est très soluble et est majoritairement présent sous la forme U^{+VI}, tandis qu'en conditions réductrices, la solubilité de l'uranium chute fortement et l'espèce majoritaire devient U^{+IV} (Schreiber, et al., 1982). Les connaissances sur l'espèce U^{+V} dans les verres sont très limitées en raison de la difficulté à déterminer les proportions des différentes espèces et de l'impossibilité d'avoir cette espèce seule dans les verres déjà étudiés. Ainsi, la connaissance et la maîtrise des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} (proportion et environnement atomique) sont primordiales pour comprendre et prédire la solubilité de l'uranium au sein d'un liquide silicaté, puisque cette dernière est directement liée aux espèces présentes dans le verre. Il existe de nombreuses études sur la solubilité de l'uranium dans les silicates (Dominé & Velde, 1985; Matyunin & Yudintsev, 1998; Wirkus & Wilder, 1962) ou sur ses différentes espèces (Schreiber, 1983; Stefanovsky, et al., 2009; Connelly, et al., 2013), cependant la détermination de la solubilité de l'uranium n'est pas toujours couplée à celle des degrés d'oxydation présents dans le liquide silicaté. De plus, le redox du verre n'est pas toujours contrôlé précisément. Pierrick Chevreux (Chevreux, 2016; Chevreux, et al., 2021) a réalisé une étude dans laquelle la solubilité de l'uranium et la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} ont été déterminées. Néanmoins, cette étude reste limitée à quelques conditions redox et plus particulièrement à des conditions très réductrices. A notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune étude ayant relié l'environnement de la fonte sur une large gamme de conditions redox à la solubilité de l'uranium et ses degrés d'oxydation présents.

Objectifs du doctorat et méthodologie

Le présent doctorat a été mis en place avec comme objectif principal, l'étude du comportement de l'uranium dans des liquides silicatés sur une large gamme de potentiel redox (0.21 atm à 10⁻¹⁶ atm). Plus particulièrement, nous souhaitons coupler la détermination de la solubilité de l'uranium à l'étude de ses degrés d'oxydation (spéciation et environnement local) pour des verres dont le redox est contrôlé.

Dans un premier temps, la composition des verres aluminosilicatés choisie pour réaliser cette étude est restreinte à trois oxydes, hors uranium. Les deux systèmes étudiés sont $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ (CAS) et $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ (MAS). Le premier système, CAS, est proche des verres étudiés pour le procédé de vitrification, tandis que le second système, MAS, a pour objectif d'étudier l'impact de l'ion alcalino-terreux sur la solubilité de l'uranium. L'imposition des conditions redox est réalisée sur des verres dopés en uranium à l'aide d'un montage spécifique. De faibles masses de verre sont utilisées afin d'atteindre les équilibres chimiques dans la fonte plus rapidement. La solubilité de l'uranium peut alors être étudiée, par une détermination de la teneur en U dans la matrice vitreuse par MEB/EDS, sur une large gamme de composition et de redox. Cette étude est complétée par une analyse des cristaux d'oxyde d'uranium qui sont en équilibre avec la fonte verrière. Enfin, la spéciation de l'uranium est menée par une étude XAS. Plus particulièrement, la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} est déterminée par HERFD-XANES et l'environnement atomique local autour de ces espèces par EXAFS.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le CEA Marcoule et le CRPG, UMR 7358 CNRS-UL à Nancy. Le développement des verres de base, leur caractérisation ainsi que l'exploitation des différents résultats acquis au cours de cette thèse se sont déroulés au sein du Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) du CEA Marcoule. La synthèse, les caractérisations des systèmes dopés en uranium, et la détermination de la solubilité de l'uranium en fonction du redox, ont été effectuées au CRPG, sur la plateforme CoMaX (Cosmochimie et Magmatologie Expérimentales). Cette équipe de recherche a développé une expertise dans l'étude des systèmes silicatés et des partages métal-silicate dans des contextes de planétologie. Les caractérisations par HERFD-XANES et EXAFS sont réalisées au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) sur la ligne de lumière MARS (Multi Analyses on Radioactive Samples) de Paris-Saclay.

Structure du manuscrit

Ce manuscrit s'articule en 6 chapitres principaux. Le premier chapitre rappelle différentes notions sur l'état vitreux, les phénomènes d'oxydoréduction et la cristallisation dans les verres. La seconde partie du chapitre I comporte un état de l'art sur les degrés d'oxydation et la solubilité de l'uranium dans les fontes verrières.

Le chapitre II décrit les conditions de manipulation de l'uranium ainsi que les outils expérimentaux utilisés. En plus de présenter une toxicité chimique inhérente à tous produits chimiques, l'uranium possède une toxicité radiologique liée à l'émission de rayonnements ionisants. Une connaissance de l'aspect sécuritaire liée à sa manipulation est nécessaire.

Le choix des systèmes aluminosilicatés est ensuite présenté au chapitre III, ainsi que leur protocole d'élaboration. Ces verres de base dans lesquels l'uranium est incorporé doivent être homogènes et exempts de cristallisations. Des propriétés physico-chimiques de ces verres sont également examinées (T_g, viscosité).

L'étude de la solubilité de l'uranium dans les liquides silicatés est présentée au chapitre IV. Les résultats acquis permettent de suivre l'évolution de la solubilité de l'uranium sur une large gamme de conditions redox et pour les différentes compositions aluminosilicatées. Une étude sur les cristaux d'oxyde d'uranium présents dans les matrices à saturation est présentée en fin de chapitre. Ces analyses visent en particulier à déterminer les degrés d'oxydation de l'uranium impliqués dans la cristallisation.

Suite aux résultats exposés dans le chapitre IV, une étude sur la proportion des degrés d'oxydation présents dans trois séries de verres est réalisée dans le chapitre V. Dans ce chapitre, la spéciation de l'uranium est déterminée à partir d'une méthodologie de traitement de spectres HERFD-XANES développée spécifiquement. Une modélisation de la répartition des degrés d'oxydation est alors réalisée. Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de mieux comprendre l'évolution de la solubilité de l'uranium.

Pour finir, une étude sur l'environnement atomique local des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} est menée. Ce dernier chapitre présente une première approche de traitement de spectres EXAFS afin de connaître la coordinance des différentes espèces ainsi que les distances uranium-oxygènes.

Références

Chevreux, P., 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. *Thèse de l'Université de Lorraine.*

Chevreux, P. et al., 2021. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666.

Connelly, A. J. et al., 2013. The effect of uranium oxide additions on the structure of alkali borosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids, 378,* pp. 282-289.

Dominé, F. & Velde, B. D., 1985. Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts. *Bulletin de minéralogie, 108(6),* pp. 755-765.

Lemont, F. & Girold, C., 2008. Le conditionnement des déchets nucléaires. *Monographie DEN*, pp. pp105-110.

Matyunin, Y. I. & Yudintsev, S. V., 1998. Immobilization of U3O8 in borosilicate glass in an induction melter with a cold crucible. *Atomic Energy*, *84(3)*, pp. 173-178.

Métivier, H., 2008. Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. *Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Radioprotection, 43(3),* p. 469.

Schreiber, H. D., 1983. The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts. *Journal of the Less Common Metals*, *91(1)*, pp. 129-147.

Schreiber, H. D., Balazs, G. B., Jamison, P. L. & Shaffer, A. P., 1982. The chemistry of uranium in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses, 23(5),* pp. 147-153.

Stefanovsky, S. V. et al., 2009. Valence state and speciation of uranium ions in borosilicate glasses with a high iron and aluminum content. *Glass Physics and Chemistry, 35(2),* pp. 141-148.

Wirkus, C. & Wilder, D., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146.

Chapitre I : Généralités sur les silicates fondus et le comportement de l'uranium

I. Les verres et l'état vitreux
1. Structure amorphe du verre5
1.1. Les différents modèles5
1.2. Le phénomène de transition vitreuse7
2. Rôle structural des différents oxydes8
2.1. Les oxydes formateurs de réseau 8
2.2. Les oxydes modificateurs de réseau
2.3. Les oxydes intermédiaires9
2.4. Les degrés de polymérisation11
2.5. Conclusion 11
3. Propriétés d'oxydoréduction dans une fonte verrière11
3.1. Réactions d'oxydoréduction12
3.2. Aspects thermodynamiques associés aux équilibres redox dans une fonte verrière 13
3.2.1. Notion de basicité 13
3.2.2. Notion de fugacité en oxygène14
3.2.3. Paramètres influençant les équilibres redox15
3.2.4. Notion de fugacité en oxygène caractéristique16
II. La chimie de l'uranium dans une fonte verrière18
1. Les oxydes d'uranium
2. Comportement de l'uranium dans une fonte verrière
2.1. Les états d'oxydation de l'uranium20
2.2. Solubilité de l'uranium sous ses différentes formes
2.2.1. Notion de solubilité
2.2.2. Solubilité de l'uranium23
2.3. Environnement structural des différentes formes de l'uranium
2.3.1. L'uranium (+VI)
2.3.2. L'uranium (+V) et (+IV)27
2.4. Cristallisation de l'uranium
III. Conclusion
IV. Bibliographie

Chapitre I : Généralités sur les silicates fondus et le comportement de l'uranium

Depuis la seconde moitié du XXème siècle, le développement des programmes de traitement des déchets nucléaires a mené à développer une solution scientifique et industrielle afin de confiner les déchets de haute et moyenne activité à vie longue. Parmi tous les procédés de solidification étudiés pour la gestion des solutions de produits de fission, la vitrification est aujourd'hui le procédé majeur utilisé pour le traitement de ces déchets (Donald, et al., 1997). Les verres ont été choisis en raison de leur structure désordonnée qui leur permet d'incorporer une large gamme d'éléments. Les verres retenus pour le conditionnement des déchets sont majoritairement issus des familles de verre borosilicaté, pour les déchets de haute activité ou de moyenne activité (Harrison, 2014), ou récemment aluminosilicaté, pour les déchets de moyenne activité (Chevreux, et al., 2017).

Ce premier chapitre vise à faire, dans un premier temps, un état de l'art sur la structure et la chimie des verres de silicates et plus particulièrement les systèmes $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (CAS) et MgO $- Al_2O_3 - SiO_2$ (MAS) qui sont étudiés aux cours de cette thèse. Les phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu dans la fonte verrière sont particulièrement détaillés. Dans un second temps, une synthèse des données de la littérature sur le comportement de l'uranium (solubilité, structure, cristallisation) est réalisée. Cette étude permettra de saisir les enjeux et les objectifs de ce travail.

I. Les verres et l'état vitreux

1. Structure amorphe du verre

Le verre est un solide non-cristallin, aussi appelé solide amorphe, présentant un phénomène de transition vitreuse. Il est aussi décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance. Cependant, il possède un ordre défini à courte et moyenne distance (de l'ordre d'une dizaine d'angströms). À courte distance, les éléments constitutifs du verre s'organisent sous forme de polyèdres. Un verre est un matériau isotrope, c'est-à-dire qu'aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire (Barton & Guillemet, 2005).

1.1. Les différents modèles

Les différents modèles structuraux des verres se basent sur des critères cristallographiques ou sur la nature des liaisons. Le premier modèle essayant d'expliquer la structure des verres date de 1835.

Pour les verres d'oxydes qui nous intéressent plus particulièrement, l'un des modèles permettant de mieux comprendre l'arrangement des entités est celui de Zachariasen (Zachariasen, 1932) proposé en 1932. Ce modèle est basé sur l'idée d'un réseau aléatoire continu de tétraèdres SiO₄. Ces unités élémentaires sont reliées entre elles par leurs sommets formant un réseau tridimensionnel (Figure 1a).



Figure 1. Représentation en deux dimensions de (a) un réseau de silice et (b) un réseau de silice modifié par les ions alcalins.

Zachariasen formule quatre règles topologiques auxquelles un oxyde doit satisfaire pour former isolément un réseau vitreux :

- La coordinance du cation doit être faible (3 ou 4).
- Aucun atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
- Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces.
- Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins.

Ce modèle prévoit aussi la présence d'ions pouvant dépolymériser le réseau. Les ions alcalins et alcalino-terreux se répartissent de façon homogène et aléatoire dans le réseau (Figure 1b) rendant le verre homogène à l'échelle nanométrique. Ce modèle est aujourd'hui abandonné.

Grâce à de nouvelles techniques de caractérisation telles que l'EXAFS (Extended XRay Absorption Fine Structure), le modèle proposé par Zachariasen a été affiné par Greaves en 1985 et a donné lieu au "modèle du réseau aléatoire modifié" (Greaves, 1985). En se basant sur l'étude d'un verre binaire SiO₂ – Na₂O, Greaves propose que ces entités se répartissent en deux domaines. Un premier domaine constitué de tétraèdres d'atomes de silicium polymérisés et un second domaine formé de "clusters" d'ions alcalins et alcalino-terreux. Ces clusters forment des canaux, appelés "canaux de Greaves" (Figure 2).



Figure 2. Représentation en deux dimensions du modèle du réseau aléatoire modifié. Les zones hachurées représentent le domaine fortement polymérisé composé d'atomes de silicium (\circ) et d'oxygène (\bigcirc) et les zones blanches aux canaux de Greaves composés d'atomes de sodium (\bullet).

Par exemple, pour des verres aluminosilicatés de calcium, Cormier et Neuville (Cormier & Neuville, 2004) mettent en évidence des régions enrichies en calcium.

1.2. Le phénomène de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse est une transition de phase du second ordre apparaissant au cours du refroidissement d'un liquide. Elle est caractérisée par une variation continue des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique ou enthalpie) par rapport à la température (Figure 3).



Figure 3. Variation du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température. Deux vitesses de refroidissement γ_1 et γ_2 sont représentées (avec $\gamma_1 > \gamma_2$) et sont associées à deux températures de transition vitreuse T_{g1} et T_{g2} respectivement (avec $T_{g1} > T_{g2}$). T_c représente la température de fusion du cristal.

À haute température, le système est sous forme liquide et est à l'équilibre. Deux phénomènes peuvent alors se produire suivant la vitesse de refroidissement. Dans le cas d'un cristal, à $T = T_c$, une diminution brutale du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H) est observée (transition de phase du premier ordre) et le cristal est formé dans un état thermodynamiquement stable. Pour des vitesses de refroidissement plus élevées, la

cristallisation peut être évitée. Le volume spécifique continue à décroître régulièrement et le système passe dans un état métastable appelé "état surfondu". La viscosité du système augmente alors fortement, entravant le mouvement des atomes. Un changement de pente apparaît pour une température spécifique, appelée température de transition vitreuse T_g, dépendant de la vitesse de refroidissement. Le système est alors dans un état amorphe appelé "verre", dans lequel les atomes sont figés. La Figure 4 représente la différence structurale entre les états cristallisés et amorphes.



Figure 4. Représentation en deux dimensions (a) d'un réseau de silice cristallisé et (b) d'un réseau de silice amorphe. Les atomes de silice sont représentés par un • et les atomes d'oxygène sont représentés par un \circ .

2. Rôle structural des différents oxydes

D'un point de vue structural, les oxydes peuvent être classés en trois catégories, suivant leur fonction à l'intérieur du réseau vitreux. Ces catégories sont les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les oxydes intermédiaires (Barton & Guillemet, 2005).

2.1. Les oxydes formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de réseau peuvent, à eux seuls, former un réseau vitreux bi- ou tridimensionnel. Les oxydes principaux sont B_2O_3 et SiO₂. Stebbins (Stebbins, et al., 2013) définit plus précisément les formateurs de réseau comme étant de petits cations avec des valences égales à 3 (cas de B), 4 (Si, Ge) ou 5 (P) et une coordinance de 3 ou de 4.

Le réseau de silice est un réseau continu et désordonné de tétraèdres de SiO₄ dans lesquels les atomes d'oxygène sont liés chacun à deux atomes de silicium par des liaisons covalentes, c'est-à-dire des liaisons fortes Si – O – Si. La longueur des liaisons est identique à celles observées dans la silice cristallisée. Cependant, le réseau de silice vitreux possède une distribution d'angles de liaison Si – O – Si, comparé à la silice cristallisée (Figure 4). Dans un verre composé uniquement d'oxydes formateurs, tous les atomes d'oxygène sont pontants, c'est-à-dire qu'ils sont liés à deux atomes formateurs du réseau. Cette structure entraîne une très grande rigidité au réseau et donc une température de transition vitreuse élevée (T_g (SiO₂) = 1225 °C).

2.2. Les oxydes modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs de réseau sont des éléments ne pouvant pas former de réseau à eux seuls. Cette catégorie d'oxydes est composée majoritairement d'alcalins (K₂O, Na₂O, Li₂O) et d'alcalino-terreux (CaO, BaO...). Dans cette catégorie, les oxydes peuvent avoir deux rôles distincts, celui de modificateur de réseau vrai ou celui de compensateur de charge. Les modificateurs de réseau au sens strict cassent les liaisons – O – Si – O – Si – O – formant deux groupements – O – Si – O – Si – O – Si – O – formant satomes d'oxygène pontants en atomes d'oxygène non-pontants (appelés NBO : "Non-Bridging Oxygen"), c'est à dire liés à un seul formateur de réseau. En s'intercalant entre les tétraèdres de silice, ces éléments augmentent les angles des tétraèdres ainsi que les distances des liaisons.



Figure 5. Schéma de la rupture d'une liaison Si – O – Si par l'ajout de Na₂O.

Certains oxydes alcalino-terreux comme CaO permettent aussi de dépolymériser le réseau. De la même manière que Na₂O, l'oxyde de calcium permet de rompre les liaisons Si – O – Si à ceci près que le calcium a une mobilité plus réduite en raison de sa taille plus importante. La présence de CaO dans le réseau vitreux permet l'apparition de deux atomes d'oxygène non-pontants entraînant une baisse de la viscosité et de la température de transition vitreuse, mais moins importante que dans le cas de Na₂O. En effet, les liaisons du réseau sont en partie conservées par l'intermédiaire de l'ion Ca²⁺ qui permet d'effectuer une liaison entre les deux atomes d'oxygène non-pontants (Cormack & Du, 2001). L'ion Ca²⁺ est un compensateur de charge. Ces ions permettent d'assurer l'électroneutralité de certains polyèdres formateurs de réseau tels que AlO₄⁻ et BO₄⁻.

2.3. Les oxydes intermédiaires

En plus des deux précédentes catégories, il existe une troisième catégorie d'oxydes, les intermédiaires, dont la fonction est moins bien définie au sein du verre. Les oxydes qui sont dits intermédiaires sont reliés au réseau vitreux mais n'assurent pas une forte polymérisation de celui-ci. Nous pouvons noter deux comportements différents suivant la composition du verre : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels que des oxydes formateurs (mais ne peuvent pas former un réseau à eux seuls), soit ils se comportent comme des oxydes modificateurs. Dans le cas de Al₂O₃, sa fonction au sein du réseau vitreux dépend de sa

coordinance. Lorsque l'aluminium est en coordinance 4, c'est à dire sous la forme de tétraèdres $[AlO_4]^-$, il se lie aux tétraèdres de silicium par la formation de liaisons Si – O – Al énergétiquement plus favorables que les liaisons Al – O – Al ou Si – O – Si (Loewenstein, 1954). Dans ce cas, l'aluminium joue le rôle de formateur de réseau (Figure 6a et Figure 7). Lorsque l'aluminium est en coordinance 6, c'est à dire sous la forme d'entités $[AlO_6]^{3-}$, son environnement est constitué de trois atomes d'oxygène pontants et de trois atomes d'oxygène non-pontants (Figure 6b). Dans cette coordinance, il est admis que l'aluminium joue le rôle de modificateur de réseau.



Figure 6. Représentations de l'environnement de l'aluminium en coordinance (a) 4 (formateur de réseau) et (b) 6 (modificateur de réseau) (Varshneya, 1994).

Enfin, l'aluminium peut aussi adopter la coordinance 5 (Figure 7), comme par exemple dans le système $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ (Neuville, et al., 2006). Cet aluminium en coordinance 5 augmente la connectivité du réseau de tétraèdres et donc la viscosité, et il participe également à haute température à la dynamique du système (Le Losq, et al., 2014). Le rôle de modificateur de réseau pour l'aluminium en coordinance 5 est encore largement discuté dans la littérature à ce jour.



Figure 7. Représentations de l'environnement de l'aluminium en coordinance 4 et 5. Figure extraite de (IPGP, s.d.).

Certains alcalino-terreux jouent aussi le rôle d'oxydes intermédiaires. C'est le cas par exemple de MgO ou de BeO. Si peu d'ions modificateurs sont présents dans le verre, Mg²⁺ joue le rôle d'ion modificateur en créant des oxygènes non-pontants. Cependant, dans le cas contraire, Mg²⁺ peut se placer en position tétraédrique, jouant ainsi le rôle de formateur.

2.4. Les degrés de polymérisation

À partir des quantités des différents cations présents dans le verre, il est possible d'estimer le degré de polymérisation global du verre, grâce au rapport NBO/T (Mysen, et al., 1985) (Équation 1) dans l'hypothèse où le rôle structural de l'ensemble des cations est bien connu.

$$\frac{NBO}{T} = \sum_{i} \frac{nM_{i}^{n+}}{T}$$
 Équation 1

Avec $M_i^{n^+}$ le nombre de cations modificateurs/compensateurs (exprimé en $\%_{mol.}$), n la charge du cation i et T le nombre de cations (formateurs ou intermédiaires) en site tétraédrique (exprimé en $\%_{mol.}$). Le degré de polymérisation individuel des atomes formateurs de réseau (par exemple SiO₄) peut être indiqué grâce à la notation Q_n (Mysen & Frantz, 1994), où n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants associés à chaque tétraèdre SiO₄ (Figure 8).



Figure 8. Représentation de la connectivité des entités tétraédriques SiO₄. La notation Q_n est utilisée, représentant des entités avec n atomes d'oxygène pontants.

2.5. Conclusion

Comme nous avons pu le voir, la structure d'un verre est dépendante de ses constituants. Dans le cas des aluminosilicates, la structure est initialement formée par les entités tétraédriques de silice. Ces tétraèdres sont plus ou moins dépolymérisés en fonction de la quantité d'éléments modificateurs présents, tels que le calcium. Cependant, la structure des aluminosilicates n'est que partiellement comprise, notamment à cause de la présence de l'aluminium qui peut jouer différents rôles en fonction de sa coordinance. De plus, le magnésium peut jouer différents rôles en fonction de la quantité de modificateurs présents.

3. Propriétés d'oxydoréduction dans une fonte verrière

Les équilibres d'oxydoréduction dans les fontes verrières jouent un rôle primordial. En plus de jouer un rôle sur la structure des verres, ils contrôlent de nombreux processus, comme les propriétés physico-chimiques du bain de verre (qualité de l'affinage, viscosité, cristallisation) où l'état final du verre, en ayant un effet direct sur la couleur par exemple (Rawson, 1980; Claes, 1999).

3.1. Réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction se caractérisent par un transfert d'électron(s) entre deux espèces d'un même élément multivalent, comme par exemple U^{+VI}/U^{+V} , formant un couple redox. L'oxydation se traduit par une perte d'électrons tandis que la réduction se caractérise par un gain d'électrons. L'oxydation est représentée par la demi-équation 2 dont Ox_1/Red_1 est le couple redox et la réduction par la demi-équation 3 dont Ox_2/Red_2 est le couple redox. L'équation bilan est représentée par l'équation 4 :

$$Red_1 \rightarrow 0x_1 + ne^-$$
 Équation 2

$$0x_2 + ne^- \rightarrow Red_2$$
 Équation 3

$$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Red_2 + Ox_1$$
 Équation 4

Les demi-équations 2 et 3 peuvent être associées à un potentiel redox d'équilibre caractérisant chaque couple impliqué, par la formule de Nernst :

$$E_{\acute{e}q} = E^{0}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$
 Équation 5

Avec $E_{éq}$ (V) le potentiel redox d'équilibre, $E_{Ox/Red}^0$ (V) le potentiel standard du couple Ox/Red (à la température T), R (J.K⁻¹.mole⁻¹) la constante des gaz parfaits, T (K) la température, n le nombre d'électrons échangés, F (C.mole⁻¹) la constante de Faraday et a(Ox), a(Red) les activités chimiques respectives de l'oxydant et du réducteur.

Les phénomènes d'oxydoréduction en solution aqueuse sont souvent plus connus que dans le domaine des oxydes fondus. Cependant, l'approche des phénomènes d'oxydoréduction dans ces deux milieux liquides est basée sur le même principe.

En solution aqueuse, le couple $H^+/H_{2(g)}$ permet d'étudier les réactions d'oxydoréduction et est utilisé comme couple de référence. La demi-équation associée à ce couple est la suivante :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$
 Équation 6

Ainsi, il existe aussi un couple intrinsèque aux milieux des oxydes fondus, le couple $O_{2(g)}/O^{2^-}$ dont la demi-équation d'oxydoréduction est la suivante :

$$O_{2(g)} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$
 Équation 7

La demi-équation mise en jeu pour un couple $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ est :

$$M^{m+} + ne^- \rightleftharpoons M^{(m-n)+}$$
 Équation 8

3.2. Aspects thermodynamiques associés aux équilibres redox dans une fonte verrière

3.2.1. Notion de basicité

Par analogie avec la chimie des protons en milieu aqueux, Lux (Lux, 1939) puis Flood et Förland (Flood & Förland, 1947) ont énoncé le concept d'oxo-acido-basicité, en remplaçant l'échange de protons par un échange de particules O²⁻ selon l'Équation 9 :

$$\equiv Si - O - Si \equiv + M_2 O \ arrow \equiv Si - O^{-+}M + M^{+-}O - Si \equiv$$
Équation 9

Ici, l'acide est l'accepteur d'ions O²⁻ alors que la base (ici un oxyde d'alcalin) est le donneur d'ions O²⁻. En 1954, Fincham et Richardson (Fincham & Richardson, 1954) proposent d'aller plus loin dans ce concept en considérant 3 types d'oxygène dans un silicate :

- Les atomes d'oxygène pontant (O⁰) liés à deux atomes de silicium
- Les atomes d'oxygène non-pontant (O⁻) liés à un atome de silicium
- Les atomes d'oxygène libre dans le bain de verre (O²⁻)

Cette idée fut ensuite reprise par Toop et Somis (Toop & Somis, 1962) afin de proposer un équilibre entre ces trois formes de l'oxygène :

$$0^{2-} + 0^0 \rightleftharpoons 20^-$$
 Équation 10

La constante d'équilibre K associée à l'équation 10 est alors :

$$K = \frac{a(0^{-})^2}{a(0^{2-}) * a(0^0)}$$
 Équation 11

Les propriétés acido-basiques d'un liquide silicaté dépendent alors des activités des différents types d'oxygène, et donc de la composition du liquide. Ainsi, par analogie avec la chimie en solution aqueuse où une échelle d'acidité est construite à partir de l'activité des ions H^+ , l'activité des ions O^{2-} a été utilisée comme indicateur de la quantité de base dans les oxydes fondus (Perander & Karlsson, 1986) (Équation 12). Ainsi, plus l'activité en ions O^{2-} est élevée (a(O^{2-})), plus le milieu est basique.

$$p(0^{2-}) = -log(a(0^{2-}))$$
 Équation 12

La basicité d'un oxyde dépend de la force de la liaison ionique qu'il forme avec un cation modificateur de réseau (Paul, 1989). Ainsi, la basicité augmente lorsque l'on descend dans la colonne du tableau périodique des alcalins ou des alcalino-terreux tandis qu'elle diminue lorsque l'on passe des alcalins vers les alcalino-terreux pour une même ligne.

En plus de modèles théoriques de calculs (Toop & Somis, 1962; Duffy & Ingram, 1976), la basicité des fontes verrières a aussi été évaluée par différentes mesures *ex* ou *in situ* (Pearce, 1964; Holmquist, 1966; Rego, et al., 1988). Par exemple, Pearce et Holmquist utilisent des techniques basées sur la dissolution à chaud de gaz tels que CO₂ ou SO₂, permettant d'obtenir des informations relatives à la basicité des fontes verrières. Il existe des méthodes de mesure électrochimiques, en mesurant la différence de potentiel entre une électrode immergée dans le verre fondu étudié et une deuxième électrode immergée dans un verre fondu de référence. La basicité étant une grandeur difficile à déterminer, la notion de basicité optique, développée

par Duffy et Ingram (Duffy & Ingram, 1971) est utilisé pour caractériser les verres. La valeur de la basicité optique est le résultat d'une mesure par spectroscopie optique, permettant la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O²⁻. Pour se faire, la disponibilité électronique de l'oxygène est déterminée par le déplacement spectroscopique induit sur des cations ajoutés dans le verre en petites quantités et faisant office de sonde. Les auteurs démontrent une bonne corrélation entre les valeurs de la basicité optique mesurée expérimentalement et celles déterminées à partir de l'Équation 13 :

$$A = \sum_{i} X_{i} \cdot A_{i}$$
 Équation 13

Avec Λ la basicité optique du verre, X_i la fraction molaire équivalente de l'espèce i et Λ_i la basicité optique de l'espèce i. Le Tableau 1 présente la basicité optique de plusieurs espèces chimiques (Baucke & Duffy, 1993; Rodriguez, et al., 2011)

Tableau 1. Valeurs de la basicité optique de différentes espèces chimiques.

Λ_{SiO_2}	$\Lambda_{Al_2O_3}$	Λ_{CaO}	Λ_{MgO}	Λ_{Na_2O}	Λ_{UO_2}
0.48	0.60	1.00	0.78	1.15	0.97

Par ailleurs, on peut noter la bonne corrélation entre la basicité optique et l'activité en Na₂O (obtenue par des mesures électrochimiques) au sein d'une même famille de verre. Cependant, cette tendance n'est pas la même lorsqu'il s'agit de comparer les basicités respectives de deux familles différentes. Les mesures électrochimiques obtenues dans deux systèmes silicatés différents ne sont pas égales, alors que leurs basicités optiques sont équivalentes (Abdelouhab, et al., 2008).

3.2.2. Notion de fugacité en oxygène

Pour mettre en avant la notion de fugacité en oxygène, il est nécessaire de déterminer le potentiel d'équilibre associé à l'Équation 7 pour le couple $O_{2(g)}/O^{2-}$:

$$E_{\acute{e}q} = E^{0}_{O_{2(g)}/O^{2^{-}}} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a(O_{2(g)})}{a(O^{2^{-}})^{2}} = \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a(O_{2(g)})}{a(O^{2^{-}})^{2}}$$
 Équation 14

Avec $E_{O_{2(g)}/O^{2-}}^{0} = 0$ quelle que soit la température. La fugacité en oxygène fo₂ (atm) est définie comme l'activité en oxygène moléculaire O₂ dissous dans la fonte verrière (Équation 15). Elle correspond à la pression qu'aurait un gaz, à pression et température données, s'il était parfait.

$$fO_2 = a(O_{2(g)})$$
 Équation 15

La fugacité en oxygène peut être directement liée à l'activité des ions O²⁻ selon l'équation 16 :

$$log(fO_2) = 2log(a(O^{2-})) + \frac{E_{\acute{e}q}}{2,3RT}nF$$
 Équation 16

3.2.3. Paramètres influençant les équilibres redox

Afin de mettre en avant l'effet du solvant et notamment des ions O²⁻, il est plus intéressant d'écrire la demi-équation 8 sous la forme de la demi-équation 17 :

$$MO_x^{(2x-m)-} + ne^- \rightleftharpoons MO_y^{(2y-m+n)-} + (x-y)O^{2-}$$
 Équation 17

L'équation de Nernst peut être appliquée à l'équation 17 afin d'obtenir le potentiel d'équilibre (Équation 18) :

$$E_{eq} = E_{OM} + \frac{RT}{nF} \left[ln \frac{MO_x^{(2x-m)-}}{MO_y^{(2x-m+n)-}} + ln \frac{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2x-m+n)-}}} - lna(O^{2-})^{(x-y)} \right]$$
 Équation 18

Avec γ_i le coefficient d'activité des ions de l'espèce i et E_{OM} (en V) le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $M^{m^+}/M^{(m-n)^+}$. La réaction bilan des équations 7 et 17 est :

$$MO_x^{(2x-m)-} \rightleftharpoons MO_y^{(2y-m+n)-} + \left(x - y - \frac{n}{2}\right)O^{2-} + \frac{n}{4}O_2$$
 Équation 19

Avec $MO_x^{(2x-m)-}/MO_y^{(2y-m+n)-}$ le couple oxydant/réducteur. Le rapport redox $\frac{\text{Red}}{\text{Ox}} = \frac{\text{MO}_y^{(2x-m+n)-}}{\text{MO}_x^{(2x-m)-}}$ suit la relation via l'égalisation des potentiels d'équilibre de Nernst des couples correspondants aux équations 7 et 17 :

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3RT} E_{OM} - \log\alpha + \left(y - x + \frac{n}{2}\right) \log \alpha (O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$
 Équation 20

Avec α le rapport des coefficients d'activité (réducteur sur oxydant) et f_{O2} (atm) la fugacité en oxygène.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le rapport Red/Ox décrit à l'Équation 20 :

- <u>La fugacité en oxygène</u> : L'Équation 20 met clairement en évidence la relation entre la fugacité en oxygène et le rapport Red/Ox. Une variation linéaire en -n/4 est attendue. Schreiber a observé cette variation pour de nombreux couples redox dans des verres borosilicatés à 1150 °C (Schreiber, et al., 1984) et notamment pour l'uranium (Schreiber, 1983).
- <u>La basicité</u>: Du point de vue de l'Équation 20, la relation entre la basicité et le rapport Red/Ox dépend du signe du terme x-y-ⁿ/₂. Or, ce terme est dépendant de l'environnement autour de chacune des espèces du couple redox. Expérimentalement, Schreiber et al. (Schreiber, et al., 1994) ont mis en évidence que l'augmentation de la basicité favorise les états oxydés.

¹Composition du verre SRL-131 : 57.9%_{mass.} SiO₂, 1%_{mass.} TiO₂, 0.5%_{mass.} ZrO₂, 14.7%_{mass.} B₂O₃, 0.5%_{mass.} La₂O₃, 2%_{mass.} MgO, 17.7%_{mass.} Na₂O, 5.7%_{mass.} Li₂O

chimiques de Van't Hoff. En effet, cette loi explique que l'élévation de la température déplace l'équilibre chimique dans le sens endothermique de la réaction, soit dans le sens de la réduction d'un élément.

<u>La composition</u>: Les effets de la composition sont très difficiles à interpréter. La modification de la composition d'un verre provoque un changement dans le réseau vitreux, mais joue aussi sur les valeurs des coefficients d'activité du couple redox et également sur la basicité du verre. Cependant, l'ajout de modificateurs de réseau tels que les alcalins ou les alcalino-terreux dépolymérise le réseau et rend le verre plus basique, favorisant ainsi les états oxydés (pour des températures et des fugacités en oxygène constantes).

3.2.4. Notion de fugacité en oxygène caractéristique

La fugacité en oxygène caractéristique d'un couple redox est définie comme la fugacité en oxygène pour laquelle il y a la même proportion d'élément oxydant et d'élément réducteur (pour un couple Ox/Red) dans la matrice vitreuse. Elle dépend du couple redox étudié, ainsi que de la température et de la basicité du verre. Ainsi, la fugacité en oxygène caractéristique peut être définie à partir de l'Équation 20, et selon l'équation 21 :

$$log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} \left(log f_{O_{2_{caractéristique}}} - log f_{O_{2}} \right)$$
 Équation 21

Avec n le nombre d'électron(s) échangé(s) entre l'oxydant et le réducteur. Trois cas sont alors distingués :

-
$$log f_{O_{2_{caractéristique}}} < log f_{O_{2}}$$
 alors $\frac{Red}{O_{x}} < 1$

-
$$log f_{O_2_{caractéristique}} > log f_{O_2}$$
 alors $\frac{Red}{Ox} > 1$

-
$$log f_{O_{2}caractéristique} = log f_{O_{2}}$$
 alors $\frac{Red}{Ox} = 1$

Pinet O. et Di Nardo C. (Pinet & Di Nardo, 2000) ont construit une classification des couples redox en fonction de la fugacité en oxygène caractéristique (Figure 9) pour différentes valeurs de température et de basicité optique. Les valeurs de $f_{O_{2_{caractéristique}}}$ sont issues de résultats expérimentaux publiés par différents auteurs (Schreiber, et al., 1984; Schreiber, 1987; Baucke & Duffy, 1993; Ruessel & Freude, 1989; Rüssel, 1990).



Figure 9. Classification des couples redox en fonction de la fugacité en oxygène caractéristique et de la basicité optique. La classification concerne 36 couples redox, couvre une gamme de températures de mesure variant de 1085 °C à 1500 °C et concerne 7 compositions de silicates ou borosilicates dont les basicités optiques théoriques sont comprises entre 0.55 et 0.65.

Le verre est un matériau complexe, dans lequel de nombreux éléments peuvent se solubiliser. Étant donné le nombre d'oxydes différents et les différents rôles qu'ils peuvent jouer, il existe une infinité de verres. Afin d'étudier le comportement de l'uranium dans les verres, il est important de connaître la structure du verre dans lequel l'uranium sera incorporé. De plus, plusieurs paramètres influencent les équilibres redox au sein du verre. Ces paramètres doivent être contrôlés afin de pouvoir comparer les différents résultats obtenus.
II. La chimie de l'uranium dans une fonte verrière

L'uranium est un élément chimique appartenant à la famille des actinides découvert en 1789 par le chimiste prussien Klaproth. En menant des expériences sur des minerais de pechblende, il obtient un précipité jaune caractéristique d'un nouvel élément. Il nomme celui-ci "uranium" en l'hommage à la planète Uranus découverte quelques années plus tôt. L'uranium métal n'est isolé qu'en 1841 par le chimiste français Péligot. L'uranium possède de nombreux isotopes, tous radioactifs, dont les plus connus sont l'U²³⁵ et l'U²³⁸ utilisés dans les centrales nucléaires.

L'uranium a été beaucoup étudié aux fils des ans, cette seconde partie n'aura donc pas pour objectif de dresser un bilan complet de toutes ses propriétés. En revanche, nous essayerons plutôt de souligner comment la solubilité de l'uranium, sa spéciation et sa coordinance sont liées entre elles.

Une première partie est consacrée aux oxydes d'uranium, afin de mettre en évidence les différentes phases pouvant se former à une température donnée. Ensuite, nous nous intéresserons au comportement de l'uranium dans une fonte verrière, à savoir sa solubilité, ses possibles degrés d'oxydation et sa coordinance.

1. Les oxydes d'uranium

Avant d'étudier le comportement de l'uranium dans les silicates, il est intéressant de se pencher sur les différents oxydes d'uranium qui peuvent se former à la température d'intérêt. Le diagramme de phase binaire du système uranium-oxygène est complexe, du fait des degrés d'oxydation de l'uranium (Figure 10).



Figure 10. Diagramme de phase U – O dans la région $2.0 \le O/U \le 3.0$. La ligne rouge correspond à la température qui nous intéressera dans les prochains chapitres (1400 °C). Figure extraite de (Katz, 2007).

L'uranium cristallise sous la forme UO_2 lorsque le ratio O/U est égal à 2, à température ambiante. La structure de l' UO_2 est de type fluorite (Figure 11a) avec un paramètre de maille a = 5.47Å à température ambiante. Le dioxyde d'uranium peut dévier de la composition

stœchiométrique UO₂, et avoir des compositions sous-stœchiométrique UO_{2-x} (non représentées sur la Figure 10) (Guéneau, et al., 2011 ; Kapshukov, et al., 1990) ou sur-stœchiométrique UO_{2+x} pour des valeurs de x comprises entre $0 \le x \le 0.25$ à 1400 °C. Ces compositions possèdent toujours une structure de type fluorite, mais leur paramètre de maille est allongé ou raccourci comparé à la structure UO₂. Par modélisation thermodynamique, dans les compositions sous-stœchiométrique UO_{2-x}, Guéneau et al. proposent les degrés d'oxydation +III et +IV de l'uranium alors que dans les compositions sur-stœchiométrique UO_{2+x}, ils proposent les espèces U^{+IV} et U^{+V} (Guéneau, et al., 2011).



Figure 11. a) Structure fluorite de l'UO₂. Les atomes d'uranium sont représentés en gris et les atomes d'oxygène en rouge. Figure extraite de (Fossati, et al., 2013). b) Structure orthorhombique du β -U₃O₈. Les atomes d'uranium sont représentés en rouge et les atomes d'oxygène sont représentés en bleu.

La structure U_3O_8 est une structure stable de l'uranium sous air (Figure 11b). Ce composé dispose de 4 formes polymorphiques (Naito, et al., 1982; Girdhar & Westrum, 1968), α -U₃O₈ stable jusqu'à 210 °C puis la structure β -U₃O₈ jusqu'à une température de 290 °C. Entre cette température et 580 °C, la forme γ -U₃O₈ apparait. Au-delà de 580 °C, la forme δ -U₃O₈ apparait (Utlak & McMurray, 2020). Ces 4 formes polymorphiques sont structuralement très proches, aboutissant à des incohérences dans leur identification (Ackermann, et al., 1977). Il est établi que ces différentes structures comportent toutes deux atomes U^{+V} et un atome U^{+VI} (Kvashnina, et al., 2013).

La structure UO_3 a la particularité d'exister sous 5 formes polymorphiques, répertoriées dans le Tableau 2. Dans toutes les différentes formes, l'uranium se trouve au degré d'oxydation +VI.

Variété	Structure	Référence
α-UO ₃	Orthorhombique	(Zachariasen, 1948)
β-UO ₃	Monoclinique	(Debets, 1964)
γ-UO ₃	Orthorhombique	(Siegel & Hoekstra, 1971)
δ-UO ₃	Cubique (Wait, 1955)	
ε-UO ₃	Monoclinique (Kovba, et al., 1963)	

Tableau 2. Formes polymorphiques de l'UO₃.

Enfin, l' U_4O_9 possède une structure cubique qui constitue une phase intermédiaire entre l' UO_2 et l' U_3O_8 orthorhombique. Sa structure est très proche de la structure fluorite, dans laquelle les atomes d'oxygène se sont réorganisés (Masaki & Doi, 1972). Cet oxyde n'existe pas à la température d'intérêt (1400 °C), mais a été utilisé comme composé de référence pour des analyses XAS.

2. Comportement de l'uranium dans une fonte verrière

2.1. Les états d'oxydation de l'uranium

Dans les silicates fondus, l'uranium peut se stabiliser sous trois formes différentes, à savoir l'U^{+VI}, l'U^{+V} et l'U^{+IV}. Les équilibres redox des couples U^{+VI} – U^{+V} – U^{+IV} ont été beaucoup étudiés par Schreiber (Schreiber, 1983; Schreiber, et al., 1982; Schreiber, et al., 1982). Dans deux verres aluminosilicatés de compositions différentes (nommés FAD² et FAS³), Schreiber montre que les réactions d'oxydoréduction entre ces trois espèces sont les suivantes (hors solvatation) :

$$4U^{+VI} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4U^{+V} + O_{2(q)}$$
 Équation 22

$$4U^{+V} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4U^{+IV} + O_{2(g)}$$
 Équation 23

Pour une température d'élaboration et une composition de fonte verrière données, les constantes d'équilibres apparentes (en prenant en compte la concentration en U) associées aux équations 22 et 23 sont respectivement :

$$K_{1} = \frac{[U^{+V}]^{4} f_{O_{2}}}{[U^{+VI}]^{4} a_{O^{2}}^{-2}}$$

$$K_{2} = \frac{[U^{+IV}]^{4} f_{O_{2}}}{[U^{+V}]^{4} a_{O^{2}}^{-2}}$$
Équation 25

Avec fo₂ (atm) la fugacité en oxygène de la fonte, $[U^{+n}]$ la concentration de l'uranium au degré d'oxydation +n et a₀². l'activité de l'ion oxyde dans la fonte considérée comme tamponnée par la composition du verre.

Alors que l'équation 21 exprime le rapport redox (Red)/(Ox) en fonction du paramètre $log(fo_2)$, Schreiber exprime $-log(fo_2)$ en fonction du rapport redox (équations 26 et 27) :

$$-\log(fO_2) = \frac{4}{n}\log\left(\frac{[U^{+V}]}{[U^{+VI}]}\right) + b_1 \qquad \qquad \text{Équation 26}$$

 $^{^2}$ Composition du verre FAD : $51.6\%_{mass.}$ SiO_2, $2.3\%_{mass.}$ Al_2O_3, $19.2\%_{mass.}$ CaO, $26.9\%_{mass.}$ MgO

 $^{^3}$ Composition du verre FAS : 54.2%_mass. SiO_2, 9.9%_mass.Al_2O_3, 5.6%_mass. CaO, 30.3%_mass. MgO

$$-\log(fO_2) = \frac{4}{n}\log\left(\frac{[U^{+IV}]}{[U^{+V}]}\right) + b_2$$
 Équation 27

Avec $b_1 = -\log(K_1) - 2\log(a_{O^{2-}})$ et $b_2 = -\log(K_2) - 2\log(a_{O^{2-}})$ et n le nombre d'électrons échangés, soit n = 1 pour les deux équations. Ainsi, il est possible de tracer $-\log(fo_2)$ par rapport à $\log(R)$ (où R représente le rapport des concentrations $\frac{[Réducteur]}{[Oxydant]}$ pour les couples de l'uranium U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV}). Pour des fontes dopées à l'uranium, à température, composition et teneur en uranium constantes, ces équations indiquent pour chaque couple redox, une droite de pente 4 et d'ordonnée à l'origine $-b_i$ (i = 1 ou 2) ; avec $-b_i$, le logarithme de la fugacité en oxygène caractéristique de chaque couple (Équation 28) :

$$log(fO_2)_{caractéristique} = -b_i$$
 Équation 28

La Figure 12 illustre les données acquises pour les équilibres redox de l'uranium dans les compositions de base FAS et FAD contenant environ 1 $%_{mass.}$ d'UO₂ à des températures de 1500 et 1550 °C.



Figure 12. Rapport redox des couples de l'uranium $U^{+VI} - U^{+V} - U^{+IV}$ en fonction de la fugacité en oxygène imposée pour les compositions (a) FAD et (b) FAS pour deux températures (1500 et 1550 °C) et pour une concentration de 1 %_{mass.} d'UO₂. Les ronds représentent l'équilibre $U^{+VI} - U^{+V}$ à 1500 °C, les triangles l'équilibre $U^{+VI} - U^{+V}$ à 1500 °C, les triangles l'équilibre $U^{+V} - U^{+IV}$ à 1500 °C, les triangles l'équilibre $U^{+V} - U^{+IV}$ à 1500 °C. R représente le rapport des concentrations des couples de l'uranium $\left(\frac{[U^{+V}]}{[U^{+V}]}\right)$ (figure extraite de (Schreiber, 1983)).

D'après cette figure, les équations 26 et 27 sont bien respectées, puisque la pente des droites est proche de $\frac{4}{n}$ (avec n = 1). De plus, les rapports des concentrations $\frac{[U^{+V}]}{[U^{+V]}]}$ et $\frac{[U^{+IV}]}{[U^{+V}]}$ ne changent pas beaucoup entre les deux compositions de verre. Seul un léger déplacement de l'ordonnée

à l'origine est observé. Schreiber attribue cette modification de $f_{O_{2_{caractéristique}}}$ au changement de basicité (Duffy & Ingram, 1971) entre les deux verres. De plus, pour une même composition, l'augmentation de température de 50 °C ne fait pas varier les équilibres redox de façon significative.

Selon Schreiber, les fugacités en oxygène élevées imposées à la fonte ainsi que les basses températures stabilisent plutôt les espèces oxydées dans le liquide, c'est-à-dire l'U^{+VI}. Les faibles fugacités en oxygène et les hautes températures stabilisent les espèces réduites, à savoir l'U^{+IV}. L'U^{+V} devient une entité viable dans des conditions de synthèse intermédiaires. Ces régions de stabilité sont plus clairement illustrées sur la Figure 13. Ainsi, pour le verre aluminosilicaté FAD élaboré à 1500 °C et sous air (fo₂ = 10^{-0.21} atm), l'U^{+VI} et l'U^{+V} représentent respectivement 45 % et 55 % de l'uranium total dans le verre. Pour une fo₂ = 10^{-6.8} atm environ, l'U^{+V} et l'U^{+IV} représentent chacun 50 % de l'uranium total dans le verre.



Figure 13. Distribution des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} en fonction de la fugacité en oxygène imposée, pour la composition FAD à 1500 °C contenant 1 %_{mass.} d'U (figure extraite de (Schreiber, 1983)).

Georges Calas (Calas, 1979) observe les mêmes phénomènes dans des verres silicatés dont les compositions correspondent à celles de minéraux. Il dope ces verres avec une proportion d'U₃O₈ variant de 1 %_{mass.} à 5 %_{mass.}. Sous air et pour une température de 1560 °C, l'uranium est majoritairement présent sous la forme U^{+VI}. Cette espèce est très minoritaire aux alentours de fo₂ = 10⁻⁶ atm (tampon Ni/NiO) pour des températures comprises entre 1400 et 1600 °C.

Calas observe que la forme U^{+V} est présente sur une très large gamme de fugacité en oxygène et pour différentes compositions de verre. Cette espèce est présente pour des verres d'anorthite synthétisés à l'air libre et pour une température de 1560 °C (représentant environ 27 % de l'uranium total). De plus, pour des verres basaltiques élaborés aux alentours de fo₂ = 10⁻⁶ atm (tampon Ni/NiO) et une température de 1410 °C, environ 40 % de l'uranium solubilisé est sous la forme U^{+V}. Enfin, cette espèce est présente pour des conditions réductrices dans des verres d'anorthite (fo₂ = 10^{-8.5} atm et une température de 1560 °C).

Dans les conditions réductrices (tampon Fe/FeO), la majorité de l'uranium solubilisé est sous la forme U^{+IV}. Pour des conditions encore plus réductrices, cette espèce est la seule présente dans le verre.

Schreiber (Schreiber, et al., 1982) émet l'hypothèse de la présence d'U^{+III} dans des verres borosilicatés sur la base de spectres UV-VIS et par comparaison à des spectres de cette même espèce acquis en sels fondus.

Enfin, Schreiber a étudié l'effet de la teneur en uranium sur les équilibres redox dans des verres aluminosilicatés et borosilicatés (Schreiber & Balazs, 1982; Schreiber, 1983), pour des teneurs en uranium solubilisé allant jusqu'à 9 ‰_{mass.} d'UO₂. D'après ces résultats, la répartition des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} reste similaire, à température et fugacité en oxygène constantes. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée pour des teneurs en uranium supérieures.

2.2. Solubilité de l'uranium sous ses différentes formes

2.2.1. Notion de solubilité

La solubilité est une notion délicate à prendre en compte. Selon les auteurs, la notion de solubilité ainsi que sa méthode de détermination diffèrent, et parfois, les auteurs ne précisent pas comment ils l'estiment.

Par définition, la solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, afin de former un mélange homogène dans des conditions déterminées de température, de pression et de composition chimique (Richet, 2000). Appliquée aux verres, la solubilité d'un élément est la capacité de celui-ci à s'insérer dans un réseau vitreux. En raison de la difficulté à déterminer cette grandeur directement dans une fonte verrière, la solubilité est caractérisée dans des verres refroidis en ayant figé le système. Il est important de noter que la vitesse de refroidissement de la fonte verrière a un impact important sur la solubilité d'un élément mesurée dans le verre refroidi. Ainsi, plus la vitesse de refroidissement de la fonte verrière est faible, plus la solubilité d'un élément peut être faible lors des mesures sur le verre refroidi.

Il apparaît nécessaire de préciser comment sera déterminée la limite de solubilité dans ce travail. Celle-ci sera considérée comme la quantité maximale d'uranium solubilisée dans la matrice vitreuse en équilibre avec des cristaux d'oxyde d'uranium. Elle sera mesurée sur les verres refroidis ayant subi une trempe rapide, afin de figer les verres au plus près de la fonte. Les mesures de solubilité seront effectuées par une série de pointés EDS. Tous les résultats seront exprimés en %_{mass.} ou %_{mol.} d'UO₂, quelle que soit la fo₂ considérée. Il a été choisi d'exprimer la solubilité en % d'UO₂ car de nombreux auteurs dans la littérature expriment leurs résultats de cette manière. Ainsi, cela nous permettra de comparer nos résultats avec ceux de la littérature.

2.2.2. Solubilité de l'uranium

Cette partie n'a pas pour objectif de recenser toutes les études portant sur la solubilité de l'uranium dans les verres. Ce travail a été mené lors de précédents travaux (Chevreux, 2016). Une sélection de quelques données pertinentes pour notre étude est présentée (Tableau 3).

La solubilité de l'uranium dépend de nombreux paramètres. Le Tableau 3 récapitule quelques données de la littérature sur la solubilité de l'uranium. Ces résultats montrent que la solubilité de l'uranium dépend de la température, la fugacité en oxygène et la composition des verres.

Ces mêmes paramètres ont un impact sur le rapport redox des espèces d'un élément multivalent.

Il apparait que l'U^{+VI} est beaucoup plus soluble que l'U^{+IV}. Il n'existe que très peu de données sur l'U^{+V} en raison de la difficulté à déterminer les proportions de chaque espèce et de l'impossibilité d'avoir dans le verre l'espèce U^{+V} seule. Il est admis que cette espèce a une solubilité moins importante que celle de l'U^{+VI} et il semblerait en revanche que l'U^{+V} ait une solubilité plus importante que celle de l'U^{+IV}. Selon Chevreux (Chevreux, et al., 2020) la solubilité de l'U^{+V} serait plus proche de celle de l'U^{+IV} que de celle de l'U^{+VI} tandis que Schreiber (Schreiber, 1983) estime l'inverse. Ce point est encore en débat à ce jour.

La solubilité de l'uranium dans les verres dépend de la fugacité en oxygène. Les résultats de Schreiber et de Lam permettent de mettre en avant ce phénomène (Schreiber, et al., 1982; Lam, et al., 1983). Schreiber élabore deux verres de compositions identiques (borosilicates) dans des conditions identiques de température de fusion de la fonte, de temps d'affinage et de nature du creuset. Le premier verre est élaboré sous air, c'est à dire en conditions oxydantes. L'U^{+VI} est la forme majoritaire sous ces conditions redox. Dans ce verre, la solubilité de l'uranium est de 43 %_{mass.} d'UO₂, avec une présence de cristaux d'oxyde d'uranium. Le second verre est élaboré en conditions réductrices (fo₂ = 10^{-12.8} atm). La forme majoritaire est l'U^{+IV}. La solubilité de l'uranium dans ce verre diminue jusqu'à 9 %_{mass.} d'UO₂.

De la même manière, Lam élabore deux verres de tri-silicate de sodium dans des conditions similaires. La solubilité de l'uranium est divisée par environ 4 (en $%_{mol.}$ d'U) entre le verre élaboré en conditions oxydantes et le verre élaboré en conditions réductrices.

La principale hypothèse expliquant cette grande différence de solubilité entre les formes de l'uranium vient de l'environnement structural des différentes espèces de l'uranium (paragraphe II.2.3).

La composition du verre peut aussi modifier la solubilité de l'uranium, comme le montrent les données du Tableau 3 : 43 $%_{mass.}$ d'UO₂ pour un borosilicate (Schreiber, et al., 1982) alors que la solubilité baisse à 30 $%_{mass.}$ d'UO₂ pour un phosphate (Wirkus & Wilder, 1962), dans des conditions d'élaboration similaires. Il est difficile d'interpréter l'effet d'un changement de composition sur la solubilité de l'uranium et de décorréler les phénomènes. Le changement de composition peut avoir différents effets, tels que la modification de la basicité ou la polymérisation du verre. Pour une même température, l'augmentation de la basicité favorise l'uranium aux degrés d'oxydation plus élevés, et dépolymériser le réseau vitreux permettrait d'incorporer plus d'uranium dans le verre.

Tableau 3. Données de la littérature sur la solubilité de l'uranium dans différents verres et pour des conditions d'élaboration différentes.

Forme	Conditions	Type de	Solubilité	Remarques	Auteurs
majoritaire	d'élaboration	verre	(% _{mass.}		
			u 00 ₂)	_	(a)
U+vi	1150 °C, 24 h, air	Borosilicate	43	Trempe à l'air d'échantillons de 0.25g accrochés à du fil de platine.	(Schreiber , et al., 1982)
				Solubilité déterminée par UV-VIS-NIR et titration.	
				Absence de cristaux (déterminée par MEB)	
U ^{+VI}	1250 °C, quelques heures, air	Tri-silicate de sodium	53	Vitesse de refroidissement non précisée. Solubilité déterminée par XPS.	(Lam, et al., 1983)
				Absence de cristaux (déterminée par MEB)	
U ^{+VI}	1250 °C, 12h, air	Phosphate	Entre 20 et 40	Refroidissement lent (plus de 8 heures). Technique de détermination de la solubilité non précisée	(Wirkus & Wilder, 1962)
				Absence de cristaux (déterminée par MEB)	
U ^{+IV}	1150 °C, 24 h, $fo_2 = 10^{-12.8}$ atm	Borosilicate	9	Trempe à l'air d'échantillons de 0.25g accrochés à du fil de platine.	(Schreiber , et al., 1982)
				Solubilité de l'uranium déterminée par UV-VIS- NIR et titration.	
				Absence de cristaux (déterminée par MEB)	
U+IV	1250 °C, quelques heures, air,	Tri-silicate de sodium	19	Vitesse de refroidissement non précisée. Solubilité déterminée par XPS.	(Lam, et al., 1983)
	creuset C(g)			Absence de cristaux (déterminée par MEB)	
U+IV	1400 °C, entre 60 et 80 h, $fo_2 = 10^{-14.5}$	Alumino- silicate	6.1	Trempe à l'air. Solubilité de l'uranium déterminée par EDS dans la matrice vitreuse.	(Chevreux , 2016)
	atm			Présence de cristaux sur les clichés MEB (UO ₂)	

2.3. Environnement structural des différentes formes de l'uranium

Les différentes espèces de l'uranium se solubilisent de manière différente. L'U^{+VI} est la forme qui se solubilise le plus dans les silicates fondus, tandis que l'U^{+V} et l'U^{+IV} ont une solubilité moins élevée. Une hypothèse pouvant expliquer cette différence vient de l'environnement structural des différentes espèces de l'uranium.

2.3.1. L'uranium (+VI)

L'uranium, à son degré d'oxydation (+VI) a été particulièrement étudié, notamment car il est possible d'isoler cette espèce dans le verre. Il est admis par de nombreux auteurs (Schreiber, 1983; Farges, et al., 1992; Hunault, et al., 2019) que l'U^{+VI} se solubilise sous la forme UO_2^{2+} , avec une structure uranyle. Knapp et al. (Knapp, et al., 1984) ont étudié cet ion par EXAFS dans des silicates fondus à 1250 °C. Ils déterminent que l'U^{+VI} s'insère dans le réseau sous la forme de feuillets (Figure 14). Cette structure quasi-plane pourrait expliquer la grande solubilité de l'U^{+VI} dans les verres. L'atome d'uranium est alors entouré de deux atomes d'oxygène axiaux O_{ax} (U = O \approx 1.85 Å) et de quatre à cinq atomes d'oxygène équatoriaux O_{eq} (U - O ≈ 2.2 - 2.3 Å) selon Knapp et al. Ces auteurs estiment que la distance entre deux atomes d'uranium est de ≈ 3.3 Å. D'autres auteurs confirment ces résultats, notamment Farges et al. (Farges, et al., 1992) qui ont mené des études par XANES, EXAFS et spectroscopie d'absorption optique sur différentes compositions telles que l'anorthite (CaAlSi₂O₈), l'albite (NaAlSi₃O₈) ou encore le diopside (CaMgSi₂O₆). En synthétisant les résultats publiés par différents auteurs, l'atome d'U^{+VI} serait entouré de deux O_{ax} et de quatre à cinq O_{éq} dont les distances U = O et U - O sont respectivement comprises entre 1,77 et 1,85 Å et, 2,19 et 2,33 Å (Allard, et al. 1999; Farges, et al., 1992; Knapp, et al., 1984; Stefanovsky, et al., 2016).



Figure 14. Schéma de la structure en feuillet de l'ion uranyle UO_2^{2+} avec quatre O_{eq} dont les distances $U - 0 \approx 2.19 - 2.33$ Å et deux O_{ax} dont les distances $U - 0 \approx 1.77 - 1.85$ Å (Allard, et al. 1999; Farges, et al., 1992; Knapp, et al., 1984; Stefanovsky, et al., 2016).

Cependant, un environnement local différent autour de l'atome d'U^{+VI} a été observé lors d'une étude récente menée par Hunault et al. (Hunault, et al., 2019) sur des borates (Li₂O – 9B₂O₃ et 3Li₂O – 7B₂O₃). En effet, dans le verre Li₂O – 9B₂O₃ faiblement alcalin, l'uranyle est présent sous forme de bipyramides hexagonales avec deux atomes d'oxygène axiaux et six atomes d'oxygène équatoriaux (Figure 15), dont les distances sont respectivement U - O_{ax} ≈ 1.76 Å et U - O_{eq} ≈ 2.5 Å.



Figure 15. Représentation de l'environnement local de l'ion uranyle dans des borates $Li_2O - 9B_2O_3$ (figure extraite de (Hunault, et al., 2019)).

Cependant, l'augmentation de la teneur en lithium induit une diminution du nombre d'atomes d'oxygène équatoriaux. Dans le verre $3Li_2O - 7B_2O_3$, l'uranium est entouré de quatre à cinq atomes d'oxygène équatoriaux, dont les distances sont similaires avec celles déterminées par Knapp et al. (U - $O_{ax} \approx 1.81$ Å et U - $O_{eq} \approx 2.28$ Å). Selon Hunault et al., l'augmentation de la teneur en alcalin modifie drastiquement la structure du réseau borate et induit un allongement de la liaison oxo.

Enfin, Connelly et al. (Connelly, et al., 2013) ont étudié l'incorporation de l'U^{+VI} au sein d'un verre borosilicate par résonance magnétique nucléaire à l'angle magique. Ils ont montré que U^{+VI}O₃ agit essentiellement comme un intermédiaire dans le verre, s'incorporant probablement à l'intérieur des canaux de Greaves créés par les ions alcalins. De plus, l'ajout d'uranium au degré d'oxydation +VI ne semble pas modifier la structure du réseau vitreux.

2.3.2. L'uranium (+V) et (+IV)

Il existe moins de données dans la littérature concernant l'environnement local de l'uranium (+IV) par rapport à celle de l'uranium (+VI). Cependant, des auteurs s'accordent sur le fait que l'U^{+IV} est dans un environnement tétragonal (Schreiber, 1983; Farges, et al., 1992; Wirkus & Wilder, 1962). Il est beaucoup plus difficile de trouver des informations sur l'environnement de l'U^{+V} dans la littérature. En effet, comme il est impossible d'obtenir l'uranium au degré d'oxydation (+V) seul dans le verre, peu d'études lui sont consacrées. Certains auteurs (Stefanovsky, et al., 2016; Wirkus & Wilder, 1962; Farges, et al., 1992) s'accordent sur le fait que l'U^{+V} se trouve sous la forme de l'ion UO₂⁺. Selon Farges et Schreiber, l'uranium (+V) se trouve dans un environnement octaédrique déformé, très similaire à celui de l'U^{+IV} (Schreiber, 1983; Farges, et al., 1992). La Figure 16 représente l'environnement selon Farges et al. pour l'U^{+IV} et l'U^{+V}. Les environnements quasi similaires de l'U^{+VI}. Cependant, peu de données existent sur le rôle des formes U^{+V} et U^{+IV} sur la structure des verres. Selon Farges et al. (Farges, et al., 1992), ces espèces semblent liées à des oxygènes non-pontants ou à des oxygènes non liés à un formateur de réseau.



Figure 16. Représentation de l'environnement local autour de l' U^{+IV} et de l' U^{+V} . Il est à noter que l'environnement autour de l' U^{+V} est plus déformé que celui de l' U^{+IV} . (Figure extraite de (Farges, et al., 1992)).

2.4. Cristallisation de l'uranium

Lorsque la solubilité de l'uranium est atteinte, des cristaux peuvent se former dans le verre. Selon les conditions d'élaboration du verre, la nature des cristaux peut varier. Le temps et la température d'élaboration ainsi que la vitesse de refroidissement peuvent influencer la morphologie des cristaux d'uranium. Cette partie décrit la nature chimique des cristaux d'oxyde d'uranium et les différentes morphologies que les auteurs ont observées dans des silicates.

Au cours des études réalisées par Matyunin et al. ainsi que Chevreux et al. (Chevreux, et al., 2020), différentes formes de cristaux d'uranium ont été observées (Chevreux, 2016; Matyunin, et al., 2000) dans des silicates amorphes. Matyunin et al. ont élaboré leurs échantillons en saturant progressivement la fonte verrière par ajouts de poudre d'oxyde d'uranium. La nature chimique des cristaux qu'ils ont observés a été caractérisée. Chevreux et al. s'intéressent à la morphologie des cristaux d'oxyde d'uranium qu'ils ont fait précipiter en abaissant la fugacité en oxygène d'une fonte initialement homogène. Matyunin et Chevreux observent des cristaux dendritiques pouvant atteindre jusqu'à 200 µm et se développant suivant un ou plusieurs axes préférentiels (Figure 17b, Figure 18c à f).

Matyunin et al. observent ces cristaux dans leurs verres borosilicatés élaborés en creuset froid (entre 1200 et 1300 °C sous air), trempés, et contenant la plus grande quantité d'uranium (Figure 17b). A partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, ils déterminent le paramètre de maille de l'oxyde d'uranium, égal à 5.4 Å et correspondant, selon eux, à l'oxyde d'uranium de composition UO_{2.25}. Ils remarquent aussi que les cristaux contiennent certaines impuretés comme le calcium. Matyunin et al. observent que dans les régions contenant ces cristaux, le verre est appauvri en uranium (Figure 17a). Selon les auteurs, le changement de concentration en uranium dans le verre à proximité de ces cristaux, ainsi que la forme et la répartition de ces derniers, laissent supposer un processus de cristallisation de l'uranium dans la fonte verrière. La forme « squelettique » des cristaux est liée au fait qu'une telle forme est énergétiquement plus favorable et est caractérisée par une diffusion lente de l'uranium. Dans ce cas, le taux de croissance est le plus élevé aux endroits ayant une surface spécifique maximale, c'est-à-dire aux extrémités et aux bords des cristaux. Cependant, il est possible que ces cristaux se forment lors du refroidissement du verre si celui-ci n'est pas assez rapide. La présence d'un gradient de concentration en uranium à proximité des cristaux traduit une situation hors-équilibre.



Figure 17. Photographie MEB en électrons rétrodiffusés des cristaux d'uranium présents dans un verre borosilicaté (figure extraite de (Matyunin, et al., 2000)). Mise en évidence d'une région appauvrie en uranium (a) par des cristaux dendritiques (b) et de la présence de cristaux automorphes (c) pouvant se rassembler (d).

Chevreux et al. observent de tels cristaux dendritiques (Figure 18d et f) dans un verre aluminosilicaté uniquement pour une température d'élaboration de 1250 °C et des conditions réductrices (fo₂ < 10⁻¹⁰ atm). Leur étude est réalisée sur différents échantillons contenant chacun 15 %_{mass.} d'UO₂ initialement solubilisé sous air et pour lesquels la fugacité en oxygène est progressivement abaissée. Les échantillons sont ensuite trempés à l'air lorsque l'équilibre est atteint. Ainsi, ils observent que la quantité de cristaux d'uranium augmente avec la diminution de la fugacité en oxygène. La teneur globale initiale en uranium dans leurs verres étant constante, l'abaissement de la fugacité en oxygène diminue la solubilité de l'uranium et provoque une augmentation de la densité de cristaux. Ces auteurs n'observent pas d'appauvrissement de la matrice vitreuse aux alentours de ces cristaux. Deux raisons permettent d'expliquer ces observations : l'équilibre thermodynamique a été atteint dans les verres et la trempe a été réalisée sur de faibles quantités évitant ainsi une recristallisation au cours du refroidissement. Par des analyses EDS/WDS, ils observent aussi la présence de calcium dans les cristaux d'uranium (jusqu'à 9 % mol. de CaO, référencé au système CaO – UO₂). Ils expliquent la formation de ces cristaux dendritiques par une trop lente diffusion de l'uranium dans le verre, provoquant une sursaturation plus importante au cœur des verres, nucléant les cristaux dendritiques qui sont énergétiquement plus favorables pour le système que la sursaturation.

Une seconde morphologie de cristaux est observée par ces deux auteurs ; il s'agit de cristaux automorphes. Ces cristaux sont de petite taille, avec un diamètre pouvant varier de 1 à 15 μ m (Figure 18a et b) mais pouvant se regrouper pour former des entités beaucoup plus grosses (Figure 17c et d, Figure 18b et f). Ces cristaux auraient tendance à sédimenter sous l'effet de la gravité au cours des expériences.



Figure 18. Clichés MEB de trois différents verres des cristaux d'uranium de types dendritique (d et f) et automorphes (b et f) (figure extraite de (Chevreux, 2016)).

Matyunin et al. n'observent pas d'appauvrissement en uranium autour des cristaux automorphes. Selon eux, la formation de ces cristaux proviendrait de l'oxyde d'uranium non-dissous dans le verre en fusion.

Dans les conditions d'étude de Chevreux et al., ces cristaux automorphes (vu uniquement à 1400 °C) précipiteraient en raison de la sursaturation en uranium dans le verre. Dans les verres où ces cristaux ont été observés, la diffusion a pu avoir lieu car ces verres ont été synthétisés à une température de 1400 °C. De plus, la nucléation de ces cristaux est facilitée aux interfaces (atmosphère/verre et sur le fil de platine) par un processus de nucléation hétérogène.

L'uranium est une espèce multivalente, pouvant avoir trois formes différentes dans les verres, à savoir l'U^{+VI}, l'U^{+V} et l'U^{+IV}. Ces trois espèces peuvent se retrouver simultanément au sein d'un même verre. De plus, chacune des espèces possède une solubilité et un environnement local propres, rendant la chimie de l'uranium complexe. Dans certaines conditions, différentes morphologies des cristaux d'uranium sont observées (dendritique et automorphe). Dans des verres calciques, le calcium se retrouve en proportion non négligeable dans les cristaux d'uranium, jusqu'à 9 %_{mol.} de CaO (référencé au système CaO – UO₂).

III. Conclusion

L'étude bibliographique réalisée a permis de montrer que l'uranium est un élément complexe dans le verre. Ses différentes formes (U^{+VI} , U^{+V} , U^{+IV}) et leurs différents environnements locaux peuvent avoir un impact sur sa solubilité dans une fonte verrière. Il est donc nécessaire de bien comprendre son comportement à haute température, notamment pour la mise en œuvre de procédés de vitrification des déchets nucléaires.

L'uranium possède trois formes, dont la plus soluble dans les verres est l'U^{+VI}. Sa solubilité peut atteindre plus de 50 %_{mass.} d'UO₂ dans certains types de verre. Cette plus grande solubilité semble venir de la structure plane de cette espèce. L'U^{+IV} semble être la forme la moins soluble, 2 à 3 fois moins soluble que l'U^{+VI}. Son environnement local ainsi que son mode d'insertion dans le réseau vitreux semblent en être l'origine, mais le manque de données ne permet pas de pouvoir l'affirmer. Enfin, le comportement de l'U^{+V} est encore très mal compris. Cette espèce étant toujours accompagnée d'une des deux autres, il est très difficile de l'étudier.

IV. Bibliographie

Abdelouhab, S. et al., 2008. Determination of Na2O activities in silicate melts by EMF measurements. *Journal of non-crystalline solids, 354(26),* pp. 3001-3011.

Ackermann, R. J., Chang, A. T. & Sorrell, C. A., 1977. Thermal expansion and phase transformations of the U3O8– z phase in air. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(1), pp. 75-85.

Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C., & Calas, G. (1999). Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chemical Geology*, *158*(1-2), 81-103.

Barton, J. & Guillemet, C., 2005. Le verre, science et technologie. EDP Sciences éd. s.l.:s.n.

Baucke, F. K. & Duffy, J. A., 1993. Redox reactions between cations of different polyvalent elements in glass melts : an optical basicity study. *Physics and chemistry of glasses, 34(4),* pp. 158-163.

Cachia, J. N., 2005. Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicates. Thèse de doctorat éd. s.l.:Université de Montpellier II.

Calas, G., 1979. Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas: États d'oxydation et coordinance. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 43(9),* pp. 1521-1531.

Chevreux, P., 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. *Thèse de l'Université de Lorraine.*

Chevreux, P. et al., 2017. Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids, 457*, pp. 13-24.

Chevreux, P. et al., 2020. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Article en cours de parution.*

Claes, P., 1999. Molten salts and fused oxides. L'Actualite Chimique, (5), pp. 10-15.

Connelly, A. J. et al., 2013. The effect of uranium oxide additions on the structure of alkali borosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids, 378,* pp. 282-289.

Cormack, A. N. & Du, J., 2001. Molecular dynamics simulations of soda–lime–silicate glasses. *Journal of non-crystalline solids, 293,* pp. 283-289.

Cormier, L. & Neuville, D. R., 2004. Ca and Na environments in Na2O–CaO–Al2O3–SiO2 glasses : influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chemical Geology, 213(1-3),* pp. 103-113.

Debets, P. C., 1964. Interpretation of the X-ray powder pattern of β -UO3. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(8), pp. 1468-1470.

Donald, I. W., Metcalfe, B. L. & Taylor, R. J., 1997. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of materials science*, *32(22)*, pp. 5851-5887.

Duffy, J. A. & Ingram, M. D., 1971. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society*, *93(24)*, pp. 6448-6454.

Duffy, J. A. & Ingram, M. D., 1976. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *21(3)*, pp. 373-410.

Dupree, R., Holland, D., McMillan, P. W. & Pettifer, R. F., 1984. The structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids, 68(2-3),* pp. 399-410.

Farges, F., Ponader, C., Calas, G. & Brown Jr, G. E., 1992. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. U(IV), U(V), and U(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(*12*), pp. 4205-4220.

Fincham, C. J. B. & Richardson, F. D., 1954. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 223(1152), pp. 40-62.

Flood, H. & Förland, T., 1947. The acidic and basic properties of oxides. *Acta Chem. Scand, 1*, pp. 592-604.

Fossati, P. C., Van Brutzel, L., Chartier, A. & Crocombette, J. P., 2013. Simulation of uranium dioxide polymorphs and their phase transitions. *Physical Review B, 88(21)*, p. 214112.

Girdhar, H. L. & Westrum, E. F., 1968. Lambda-type thermal anomaly in triuranium octaoxide at 482.7. deg. K. *Journal of Chemical & Engineering Data, 13(4),* pp. 531-533.

Greaves, G. N., 1985. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 71(1-3), pp. 203-217.

Guéneau, C. et al., 2011. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of nuclear materials, 419(1-3),* pp. 145-167.

Harrison, M. T., 2014. Vitrification of high level waste in the UK. *Procedia Materials Science*, *7*, pp. 10-15.

Holmquist, S., 1966. Oxygen ion activity and the solubility of sulfur trioxide in sodium silicate melts. *Journal of the American Ceramic Society, 49(9),* pp. 467-473.

Hopper, R. W. & Uhlmann, D. R., 1973. Temperature distributions during crystallization at constant velocity. *Journal of Crystal Growth, 19(3),* pp. 177-186.

Hunault, M. O. et al., 2019. Speciation Change of Uranyl in Lithium Borate Glasses. *Inorganic chemistry*, *58(10)*, p. 6858–6865.

IPGP, s.d. L'aluminium, un rôle clé dans la structure des silicates fondus et amorphes. [En ligne]

Available at: <u>http://www.ipgp.fr/fr/gm/laluminium-un-role-cle-structure-silicates-fondus-amorphes</u>

Katz, J. J., 2007. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements.* s.l.:Springer Science & Business Media.

Knapp, G. S. et al., 1984. EXAFS studies of silicate glasses containing uranium. *Materials Letters*, *2*(*4*), pp. 253-256.

Kovba, L. M., Vidavskii, L. M. & Lavut, E. G., 1963. Study of ε-UO3. *Journal of Structural Chemistry*, *4*(*4*), pp. 573-574.

Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P., 2013. Chemical state of complex uranium oxides. *Physical review letters, 111(25),* p. 253002.

Lam, D. J., Veal, B. W. & Paulikas, A. P., 1983. X-ray photoemission spectroscopy (xps) study of uranium, neptunium, and plutonium oxides in silicate-based glasses.

Le Losq, C. et al., 2014. The role of Al3+ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 126,* pp. 495-517.

Léonard, S., 2007. Hétérogénéité dynamique et échelles de longueur dans les systèmes vitreux hors-équilibre. (*Doctoral dissertation*).

Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 39(1-2),* pp. 92-96.

Lopez, C., 2003. Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. *Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes.* Thèse de doctorat éd. s.I.:Université Paris XI.

Lux, H., 1939. "Säuren" und "Basen" im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 45(4),* pp. 303-309.

Masaki, N. & Doi, R., 1972. Analysis of the Superstructure of U4O9 by Neutron Diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 28(3),* pp. 785-791.

Matyunin, Y. I. & Yudintsev, S. V., 1998. Immobilization of U3O8 in borosilicate glass in an induction melter with a cold crucible. *Atomic Energy*, *84*(*3*), pp. 173-178.

Matyunin, Y., Yudintsev, S. V. & Dikov, Y. P., 2000. Characterizatin of U-containing borosilicate glass GP-91 with X-ray photoelectron spectroscopy. *Proceeding in WM'00 Conference.*

Meaker, T. F., 1996. Homogeneous glass processing region defined for a lanthanide borosilicate glass composition for the mobilization of plutonium using thorium as a surrogate. (*No. WSRC-TR-96-0323*). Savannah River Site (SRS), Aiken, SC (United States).

Mysen, B. O. & Frantz, J. D., 1994. Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651 C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 117(1),* pp. 1-14.

Mysen, B. O., Virgo, D. & Seifert, F. A., 1985. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *American Mineralogist, 70(1-2),* pp. 88-105.

Naito, K., Inaba, H. & Takahashi, S., 1982. Phase transitions in U/sub 3/Osub (8-z): I, heat capacity measurements. *J. Nucl. Mater*, p. 110(2/3).

Neuville, D. R., Cormier, L. & Caurant, D., 2013. Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications.. *EDP sciences..*

Neuville, D. R., Cormier, L. & Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses : effects of composition determined by 27AI MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical geology, 229(1-3),* pp. 173-185.

Paul, A., 1989. Chemistry of glasses. p. 360: Springer Science & Business Media.

Pearce, M. L., 1964. Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in sodasilica melts. *Journal of the American Ceramic Society, 47(7),* pp. 342-347.

Perander, M. & Karlsson, K. H., 1986. Acidity and ionic structure of molten alkali silicates. *Journal of non-crystalline solids*, *80(1-3)*, pp. 387-392.

Pinet, O., 1999. Synthèse des études sur les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres. *Note technique, CEA, NT/SCD/N°99-26.*

Rawson, H., 1980. Glass science and technology. Properties and Applications of Glass, 3.

Rego, D. N., Sigworth, G. K. & Philbrook, W. O., 1988. Thermodynamic activity of Na2O in Na2O-CaO-SiO2, Na2O-MgO-SiO2, and Na2O-CaO-SiO2-Al2O3 melts at 1400 C. *Metallurgical Transactions B, 19(4),* pp. 655-661.

Richet, P. (2000). *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie.* Belin.

Rodriguez, C. P. et al., 2011. *Optical basicity and nepheline crystallization in high alumina glasses (No. PNNL-20184; EMSP-RPT-003),* Richland, WA (United States): Pacific Northwest National Lab.(PNNL).

Ruessel, C. & Freude, E., 1989. Voltammetric studies of the redox behaviour of various multivalent ions in soda-lime-silica glass melts. *Physics and chemistry of Glasses, 30(2),* pp. 62-68.

Rüssel, C., 1990. The electrochemical behavior of some polyvalent elements in a soda-limesilica glass melt. *Journal of non-crystalline solids, 119(3),* pp. 303-309.

Schreiber, H., 1983. The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts. *Journal of the Less-common Metals*, *91(1)*, pp. 129-147.

Schreiber, H., 1986. Redox processes in glass-forming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *84(1-3)*, pp. 129-141.

Schreiber, H. D., 1987. An electrochemical series of redox couples in silicate melts: a review and applications to geochemistry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 92(B9),* pp. 9225-9232.

Schreiber, H. D. et al., 1984. An electromotive force series in a borosilicate glass forming melt. *Journal of the American Ceramic Society, 67(6),* pp. C-106.

Schreiber, H. D., Balazs, G. B., Jamison, P. L. & Shaffer, A. P., 1982. The chemistry of uranium in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses, 23(5),* pp. 147-153.

Schreiber, H. D., Balazs, G. B. & Williams, B. J., 1982. Chemistry of uranium in aluminophosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society, 65(9),* pp. 449-453.

Schreiber, H. D. et al., 1994. Compositional dependence of redox equilibria in sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 177,* pp. 340-346.

Siegel, S. & Hoekstra, H. R., 1971. Bond lengths in gamma-uranium trioxide. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 7(5),* pp. 455-459.

Stebbins, J. F., Wu, J. & Thompson, L. M., 2013. Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts : Insights from NMR spectroscopy. *Chemical Geology, 346,* pp. 34-46.

Stefanovsky, S. V. et al., 2016. Oxidation state and coordination environment of uranium in sodium iron aluminophosphate glasses. *In Doklady Physical Chemistry*, pp. (Vol. 468, No. 1, pp. 76-79). Pleiades Publishing.

Toop, G. W. & Somis, C., 1962. Some new ionic concepts of silicate slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *1*(2), pp. 129-152.

Utlak, S. A., & McMurray, J. W. (2020). Thermodynamic modeling of the U3O8-x solid solution phase. *Journal of Nuclear Materials*, *530*, 151844.

Varshneya, A., 1994. Fundamentals of Inorganic Glasses. Gulf Professional Publishing.

Wait, E., 1955. A cubic form of uranium trioxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *1(4-5)*, pp. 309-312.

Wirkus, C. & Wilder, D., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146.

Zachariasen, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, *54*(*10*), pp. 3841-3851.

Zachariasen, W. H., 1948. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types. *Acta Crystallographica, 1(5),* pp. 265-268.

Chapitre II : Techniques de caractérisation

I. Manipulation de l'uranium	38
1. Aspects sécuritaires liés à la manipulation de l'uranium	39
2. Condition de manipulation	39
II. Caractérisation de la microstructure et de la composition des verres	39
1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	40
2. La microsonde électronique	42
3. La diffraction des rayons X	42
III. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	44
1. Principe du rayonnement synchrotron	44
2. Spectres XAS	45
2.1. Structure électronique de l'uranium : Le HERFD-XANES	48
2.2. Structure locale autour de l'uranium : La région EXAFS	49
IV. Mesure des propriétés physico-chimiques	51
1. La transition vitreuse (Tg)	51
2. Densité	51
3. Viscosité	51
V. Bibliographie	53

Chapitre II : Techniques de caractérisation

Pour caractériser les différents verres produits au cours de cette thèse et le comportement de l'Uranium en fonction des différentes conditions physico-chimiques imposées, nous avons utilisé différentes techniques pour déterminer la composition chimique et la microstructure des échantillons (MEB, MSE, DRX), l'état d'oxydation de l'uranium (XAS sur synchrotron), et les propriétés physicochimiques des verres avant dopage (ATD, densimétrie, viscosimètre). L'objectif de ce chapitre est de présenter ces différentes méthodes de caractérisation et les conditions expérimentales utilisées. Avant de présenter ces méthodes, les conditions d'expérimentation spécifiques à l'uranium seront rappelées (restriction liée à l'élément, transport des échantillons, formation nécessaire).

I. Manipulation de l'uranium

Comme tous produits chimiques l'uranium présente une toxicité chimique, mais il présente aussi une toxicité radiologique, liée à l'émission de rayonnements ionisants. Sa manipulation nécessite donc des connaissances et des précautions particulières liées à son caractère radioactif. Les isotopes de l'uranium se désintègrent principalement par émission de rayonnements α (Figure 19). Les noyaux en désintégration libèrent des noyaux d'hélium pouvant se déplacer de quelques centimètres dans l'air. Une simple feuille de papier permet de bloquer le rayonnement α .



Figure 19. Chaîne de désintégration de l'uranium (²³⁸U). Le temps de demi-vie de chaque élément ainsi que le type de désintégration sont indiqués.

Certains descendants de l'uranium émettent des rayonnements β^{-} , correspondant à l'émission d'électrons parcourant quelques mètres dans l'air. Quelques millimètres d'aluminium ou quelques centimètres de plexiglass permettent de se protéger de ce type de rayonnement.

L'uranium fait partie des matières nucléaires relevant du code de la défense, auxquelles s'appliquent des règles de gestion spécifiques et qui font l'objet de contrôles rigoureux.

1. Aspects sécuritaires liés à la manipulation de l'uranium

Au cours de cette étude, l'uranium utilisé – fournis par Nicolas Clavier (ICSM/LIME) – est de composition isotopique naturelle (99.275 % $^{238}_{92}$ U ; 0.72 % $^{235}_{92}$ U et 0.005 % $^{234}_{92}$ U) purifié des descendants après l' $^{234}_{92}$ U. Les expérimentations avec l'uranium ont été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. L'envoi de plusieurs grammes d'uranium depuis l'ICSM, d'une activité supérieure à 10⁴ Bq, a nécessité un transport routier.

Afin de pouvoir manipuler l'uranium, deux formations à la radioprotection ont été suivies. La première formation portait sur les risques d'expositions externes et internes, sur les procédures générales de radioprotection en vigueur, sur les contrôles à effectuer ainsi que sur les règles de protection contre les rayonnements ionisants. La seconde formation était une initiation aux travaux en boîte à gants.

Un suivi de l'uranium est aussi réalisé. Il est nécessaire de connaître le plus précisément possible la quantité d'uranium présente dans les différents échantillons, dans les déchets et l'uranium restant.

2. Condition de manipulation

Les expérimentations avec la poudre d'uranium se sont passées dans une salle spécifique au CRPG, placée en zone surveillée bleue. Les opérations se sont déroulées sous une hotte ventilée en présence du PCR (Personne Compétente en Radioprotection). Des contrôles de non-contamination étaient effectués avant et après chaque manipulation par frottis et avec un contaminamètre. Tous les déchets produits ont été triés selon le guide de l'ANDRA (ANDRA, s.d.) suivant les spécificités suivantes :

- Les déchets solides incinérables : Papiers, gants, chiffons, plastiques.
- Les déchets solides non-compactables : Métaux, verreries et céramiques cassées, cartouches de masque.

II. Caractérisation de la microstructure et de la composition des verres

Afin d'observer la microstructure et la composition des échantillons, des observations au microscope électronique à balayage ainsi qu'à la microsonde électronique ont été réalisées. De plus, des analyses par diffraction des rayons X sur solides ont été effectuées afin de caractériser les cristaux d'oxyde d'uranium. A cet effet, les échantillons ont été mis dans un support en plastique ou en métal et enrobés avec une résine époxy. Une fois la résine durcie, les échantillons sont polis en plusieurs étapes, soit avec des disques abrasifs diamantés (240, 75 et 35 μ m) puis des disques en toile avec une suspension diamantée (9 et 1 μ m), soit avec des disques en carbure de silicium (300, 600, 1200 grains.cm⁻²) puis avec des disques feutres imprégnés d'une pâte diamantée (3 et 1 μ m). Ces différentes étapes permettent d'éliminer les rayures à la surface de l'échantillon et d'obtenir une surface de type miroir.

Dans le cas des supports en plastique, les sections polies sont collées à un support métallique par un scotch carbone. Les échantillons sont ensuite métallisés au carbone avec une couche

d'environ 10 nm. Pour évacuer les électrons et éviter une accumulation de ceux-ci à la surface de l'échantillon, du scotch en aluminium est déposé entre la surface de l'échantillon et la partie métallique.

1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB (Microscope Electronique à Balayage) a été utilisé dans cette étude afin d'observer la microstructure de la surface de l'échantillon. Celui-ci a été couplé à des analyses en mode EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie des rayons X) pour quantifier de façon semi-quantitative la composition des matrices vitreuses des échantillons. Le principe du MEB est brièvement rappelé ci-dessous.

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière. Pour ce faire, un faisceau d'électrons primaires accélérés par une haute tension est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques, le tout sous vide. Ce faisceau balaie la surface de l'échantillon à analyser et interagit avec celle-ci, provoquant l'émission de différentes particules captées par plusieurs détecteurs. La désexcitation des atomes ionisés par les électrons primaires conduit à l'émission de rayons X. Les particules et rayonnements réémis utilisés dans cette étude, illustrés sur la Figure 20, sont :

- Les électrons secondaires, résultants d'un choc inélastique entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon. Un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation de ce dernier. De par leurs faibles énergies, les électrons secondaires sont émis depuis les couches superficielles proches de la surface de l'échantillon, et sont donc sensibles aux variations de la surface. Ces électrons permettent par conséquent d'obtenir des renseignements topographiques.
- Les électrons rétrodiffusés, résultants d'un choc quasi-élastique entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon. Ces électrons ont une énergie élevée, leur permettant d'être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. De plus, ils sont sensibles au numéro atomique des atomes. En effet, les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les légers, et apparaissent donc plus clairs sur les images. Ces électrons permettent donc d'obtenir un renseignement sur le contraste chimique. Ils ont notamment été utilisés dans notre étude pour apercevoir la présence, ou non, de cristaux d'oxyde d'uranium.
- Les rayons X résultent de la désexcitation des atomes ionisés par les électrons primaires. Leur énergie est caractéristique d'un atome et permet d'avoir un renseignement sur la nature chimique. Ces rayonnements sont captés par un détecteur EDS. Ils ont notamment été utilisés dans notre étude pour déterminer de manière semi-quantitative les compositions des matrices vitreuses.



Figure 20. Schéma simplifié de la « poire d'interaction » montrant les principales particules émises et les rayonnements X résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons primaire et la surface de l'échantillon.

Au cours de cette étude, deux MEB ont été utilisés, principalement pour l'acquisition d'images et pour déterminer les compositions des matrices vitreuses :

- Le Zeiss Supra 55 couplé à un détecteur EDS XFlash 4010 au CEA Marcoule (SEVT/LDMC) pour les verres sans uranium,
- Le Jeol JSM-6510 couplé à un détecteur EDS XFlash 5030 au CRPG pour les verres avec uranium.

Le logiciel utilisé est Esprit 2.2. Les spectres EDS sont réalisés avec un faisceau primaire fixe et focalisé à une tension d'accélération de 15 kV, et la quantification de tous les éléments constitutifs du verre. Le nombre total de coups compté pour une analyse est de 500 000 cps, avec des taux de comptage de 25 000 coups par seconde. Chaque analyse dure donc environ 20 secondes pour mesurer l'ensemble des éléments. Dans le cas des verres sans uranium, la quantification est réalisée à l'aide de standards réels préalablement enregistrés (Tableau 4). Dans le cas des verres avec uranium, la quantification est réalisée sans témoin.

Eléments	Standards
Si	FN1C124 (verre borosilicaté de référence)
AI	AI_2O_3
Са	CaSiO ₃ (Wollastonite)
Mg	MgO

Tableau 4. Standards utilisés pour les analyses MEB des verres sans uranium.

2. La microsonde électronique

La microsonde de Castaing, ou microsonde électronique (MSE) est une technique d'analyse élémentaire quantitative non-destructive. Comme la microscopie électronique à balayage, cette technique repose sur le bombardement par un faisceau d'électrons de la surface d'un échantillon poli placé sous vide. Les rayons X produits par ce bombardement sont collectés et analysés par spectrométrie à dispersion des longueurs d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au DMRC/SASP/LMAT sur le centre CEA Marcoule par Emmanuelle Brackx, avec la microsonde CAMECA SX FIVE FE TACTIS avec une tension d'accélération de 12 keV et une intensité du faisceau d'électrons de 10 nA en mode d'analyse par stœchiométrie. Les témoins utilisés pour la quantification sont indiqués dans le Tableau 5. Deux spectromètres WDS ont été utilisés, avec les cristaux suivants : le TAP pour mesurer le silicium, l'aluminium et le magnésium ; le LPET pour le calcium, l'oxygène et l'uranium.

Eléments	Standards
Si	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ (Andradite)
Al, Mg	MgAl ₂ O ₄
Са	CaCO ₃ (Calcite)
0	UO ₂
U	UO ₂

Tableau 5. Standards utilisés pour les analyses WDS des verres avec uranium.

3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non-destructive utilisée pour l'identification de la structure des phases cristallisées. La DRX repose sur le principe d'interaction rayonnement-matière, comme les deux techniques précédentes. Le principe de cette technique consiste à envoyer à la surface d'un échantillon un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ (m) et d'angle d'incidence θ (rad). Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soient ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soient ils continuent jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé, qu'on nomme distances réticulaires d (m). Les rayons X émis par les atomes de l'échantillon vont interférer entre eux, alternativement de manière constructive ou destructive. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg (Équation 29), avec n un nombre entier. Ces interférences sont représentées sur la Figure 21.

$$2dsin(\theta) = n\lambda$$
 Équation

29



Figure 21. Schéma de la diffraction de rayon X par une famille de plans réticulaires.

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées par micro-diffraction afin de déterminer la stœchiométrie des cristaux d'oxyde d'uranium. Le faisceau est focalisé à l'aide de collimateur permettant l'analyse des cristaux sur une section polie. Les échantillons n'ont pas été broyés pour pouvoir effectuer des analyses supplémentaires.

Comme pour les analyses de microsonde électronique, les analyses par DRX ont été réalisées au DMRC/SASP/LMAT par Emmanuelle Brackx. Les analyses ont été réalisées avec le Diffractomètre D8 ADVANCE de BRUKER AXS équipé d'un tube à cathode de cuivre. La tension d'utilisation du tube était de 40 kV avec une intensité de 40 mA.

Les échantillons ont été disposés dans le plan du diffractomètre. Les mesures ont été réalisées en micro-diffraction avec un collimateur circulaire de diamètre de 1 mm. Un balayage angulaire de 20° à 100° a été réalisé, avec un pas de 0.01° et un temps d'acquisition de 35 sec/pas. L'indexation des pics de diffraction a été réalisée avec le logiciel DiffracEva de BRUKER AXS avec la base de données internationale Powder Diffraction Files (PDF4+).

Ces techniques de caractérisations ont permis de sonder la microstructure et la composition de nos échantillons. Le MEB, couplé à de l'EDS, a permis de quantifier la composition des matrices (avec ou sans uranium) et d'identifier la présence ou non de cristaux d'oxyde d'uranium. Dans certains cas où les cristaux étaient présents, des analyses par DRX ont été effectuées pour déterminer la stœchiométrie des cristaux.

III. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est un outil sélectif permettant de choisir la nature de l'atome sondé pour obtenir des informations de structure moléculaire. La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique largement utilisée pour étudier la spéciation chimique, c'est-à-dire les états d'oxydation et la structure atomique locale. C'est une sonde spectroscopique qui nécessite un afflux important de photons X obtenus à partir du rayonnement synchrotron.

1. Principe du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un type de rayonnement émis par un anneau synchrotron. Au cours de cette thèse, du temps de faisceau a été obtenu au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE), dont une vue aérienne est visible sur la Figure 22.



Figure 22. Vue aérienne du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France)

Ce type de rayonnement est produit par des électrons se déplaçant sous vide à une vitesse proche de celle de la lumière dans un anneau de stockage (Figure 23). Les électrons sont émis par un canon à électrons (la source) puis accélérés dans un accélérateur linéaire de 16 m de long (le LINAC), leur permettant d'atteindre une énergie d'environ 100 MeV. Le faisceau est ensuite dirigé vers un second accélérateur circulaire (le booster) permettant de porter l'énergie du faisceau à 2.75 GeV. Les électrons sont ensuite transférés dans l'anneau de stockage de 354 m de circonférence, dans lequel ils perdent de l'énergie en produisant le rayonnement synchrotron. Placées de façon tangentielle à cet anneau, les lignes de lumière permettent de récupérer le rayonnement pour effectuer les analyses (Synchrotron-SOLEIL, s.d.).



Figure 23. Représentation de la structure du synchrotron SOLEIL

Les analyses XAS présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sur la ligne de lumière MARS (Multi-Analyses on Radioactive Samples) (Llorens, et al., 2014; Sitaud, et al., 2012). Cette ligne de lumière a pour objectif d'accroître les possibilités de recherche en biologie, chimie et physique sur la matière radioactive. Elle a été optimisée pour de nombreuses techniques d'analyse, comme la diffraction des rayons X en transmission et à haute résolution, la diffusion de rayons X aux grands angles et petits angles (SAXS, WAXS) ou encore la spectroscopie d'absorption de rayons X standard et à haute résolution (XANES, EXAFS, HERFD-XANES) (MARS, s.d.)

2. Spectres XAS

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un électron d'une couche de cœur (K, L ou M) absorbe le rayonnement synchrotron, celui-ci transite vers un état inoccupé. Cet électron est appelé photoélectron. La probabilité de transition dépend de la densité d'état accessible, elle-même reliée à la géométrie autour des atomes absorbeurs. En faisant varier l'énergie des photons incidents autour du seuil d'absorption électronique sélectionné, on obtient un spectre d'absorption (Figure 24), caractéristique de la structure électronique et de l'environnement local autour de l'atome absorbeur (dans ce cas le composé UO₂). Sur ce spectre, le maximum du seuil d'absorption (aussi appelé raie blanche) est le seuil L_{III} de l'uranium, représenté par E_0 est situé à 17.17 keV. Ce seuil est développé dans la partie III. 2.2.



Figure 24. Spectre XAS de l'UO₂ au seuil L_{III} de l'uranium (17.17keV). Les deux régions principales du spectre sont marquées, à savoir la région XANES et la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Figure extraite de (Pidchenko, 2016).

Dans ce type de spectre, on distingue deux régions principales : le XANES et l'EXAFS. La région encadrant la raie blanche constitue la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) utilisée pour déterminer la structure électronique de l'uranium. Le spectre XANES correspond à la partie du spectre XAS située de part et d'autre du maximum du seuil d'absorption, et s'étend environ jusqu'à 50 eV après le seuil (Figure 24). Le seuil d'absorption correspond au phénomène de photo-ionisation, où un électron d'une couche de cœur est éjecté vers le continuum interatomique. L'électron qui est éjecté d'une couche K, L, M, etc. d'un élément de numéro atomique Z est situé dans un domaine d'énergie bien distinct. Le seuil d'absorption K correspond à l'ionisation d'un électron de la couche 1s. Il existe trois seuils d'absorption L, notés LI, LII et LIII et correspondant respectivement à l'ionisation des couches 2s_{1/2}, 2p_{1/2} et 2p_{3/2}. De même, il existe cing seuils d'absorption M, notés MI, MII, MIII, MIV et MV, correspondant respectivement à l'ionisation des couches 3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2} et 3d_{5/2}. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la position du seuil d'absorption d'un spectre XANES renseigne sur la nature du photoabsorbeur et plus particulièrement sur son degré d'oxydation. La région du spectre XANES située après-seuil correspond au maximum du libre parcours moyen du photoélectron. Cette région est particulièrement sensible à l'environnement atomique des atomes premiers voisins (coordinance), mais aussi à l'environnement atomique de moyenne distance (pouvant atteindre jusqu'à 15 Å environ). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé plus particulièrement la technique du HERFD (High-Energy-Resolution Fluorescence-Detected), permettant d'améliorer considérablement la résolution énergétique et la sensibilité. Dans ce mode, les spectres d'absorption des rayons X sont mesurés en ne sélectionnant qu'une petite largeur de bande autour du maximum du seuil d'absorption (seuil M_{IV} de l'uranium), permettant de caractériser le degré d'oxydation (+V) de l'uranium (section III.2.1).

Au-delà de la zone XANES se trouve la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) avec ces oscillations caractéristiques. Pour comprendre les oscillations du signal EXAFS, le phénomène de la dualité onde-particule doit être pris en compte. La région EXAFS correspond à l'absorption de photons d'énergie supérieure à 50 eV au-delà du seuil

d'absorption jusqu'à environ 1000 eV. Le photoélectron est alors éjecté vers les états délocalisés du continuum et peut-être vu comme une onde sphérique sortante. Les oscillations présentes dans cette région du spectre sont dues à des phénomènes d'interférences en « diffusion simple » couplés à des phénomènes dits de « diffusions multiples ». Les phénomènes d'interférences en diffusion simple se produisent entre l'onde émise associée à l'électron éjecté de son nuage électronique, et l'onde directement rétrodiffusée par les potentiels des atomes environnants. L'onde rétrodiffusée va alors interférer avec l'onde incidente, représentée sur la Figure 25. Le chemin parcouru par l'onde est donc un simple aller-retour entre l'atome absorbeur et les atomes voisins ; on parle de chemin d'ordre 2. Dans le cas des phénomènes de diffusions multiples, les interférences sont plus complexes et peuvent faire intervenir plus de deux atomes. On parle alors de chemin d'ordre 3, 4 etc. Toutes ces interférences correspondent aux oscillations EXAFS.



Figure 25. Schéma de l'origine des oscillations EXAFS. Le photoélectron éjecté de l'atome central se propage sous la forme d'une onde sphérique (—) qui est rétrodiffusée par les atomes voisins (- - -).

Pour décrire les spectres EXAFS, l'équation de l'EXAFS dans le formalisme d'onde sphérique de diffusion simple est utilisée :

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{N} \frac{N_i S_0^2}{k(R - \varphi)_i^2} |f_i(k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2(R - \varphi)_i}{\lambda(k)}} \sin\left(2k(R - \varphi)_i + \phi_i(k)\right)$$
 Équation 30

Avec :

- *k* le module du vecteur d'onde du photoélectron
- ϕ_i la fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur
- $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photoélectron éjecté
- $|f_i(k)|$ la fonction d'amplitude de rétrodiffusion caractéristique de l'atome *i*
- S_0^2 le facteur de réduction de l'amplitude
- N_i le nombre de voisins de type *i* à une distance
- $(R \varphi)_i$ la distance entre l'atome absorbeur et les voisins *i*
- σ_i^2 le facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural et de désordre dynamique

La résolution des spectres EXAFS consiste donc à la détermination des divers paramètres structuraux, comme les distances interatomiques $(R - \varphi)_i$, le nombre de voisins N_i ou encore le facteur de Debye-Waller σ_i^2 (Calvin, 2013).

2.1. Structure électronique de l'uranium : Le HERFD-XANES

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la région XANES permet de caractériser les degrés d'oxydation de l'uranium dans une fonte verrière, en comparant le spectre de l'échantillon avec des composés de référence dont le ou les degrés d'oxydation sont connus. Pour cette étude, les spectres ont été acquis en mode fluorescence à haute résolution énergétique (HERFD-XANES), au seuil M_{IV} de l'uranium (3728 eV). Ce mode opératoire permet d'avoir la région XANES sur les spectres en haute résolution (Vitova, et al., 2013; Vitova, et al., 2015). Elle permet la quantification du degré d'oxydation (+V) de l'uranium (Bes, et al., 2016; Kvashnina, et al., 2013; Kvashnina, et al., 2014).

Le seuil M_{IV} de l'uranium correspond à l'absorption d'un photon par un électron de la couche $3d_{3/2}$ lui permettant d'atteindre un état excité, représenté par les flèches verticales sur la Figure 26. Un chemin de relaxation possible est alors la désexcitation d'un électron (transition électronique $3d_{3/2} - 4f_{5/2}$), émettant une raie de fluorescence M β . L'absorption ainsi que la fluorescence interviennent pour une énergie incidente légèrement différente selon le degré d'oxydation de l'uranium.



Figure 26. Schématisation de l'évolution de la configuration électronique des états d'oxydation de l'uranium lors d'une expérience au seuil M_{IV} de l'uranium. Seules les couches impliquées dans les transitions mesurées sont indiquées. Les couches de cœurs sont indiquées entre parenthèses pour les distinguer des couches de valences (Bes, et al., 2016).

L'énergie permettant l'acquisition des spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} est sélectionnée en utilisant un monochromateur à double cristal (DCM) Si(111). L'énergie incidente a été calibrée en utilisant l'absorption du potassium au seuil K dans une pastille de KBr (3614 eV). Un spectromètre à rayons X équipé d'un analyseur composé de cristaux courbes Si(220) et d'un détecteur à dérive au silicium KETEK (détecteur SSD) a permis de collecter la fluorescence M β (3339 eV). L'échantillon, l'analyseur et le détecteur sont positionnés dans un cercle de Rowland avec un rayon de courbure de 1 m. Une chambre remplie d'hélium recouvrant l'ensemble du dispositif a été utilisée pour réduire la diffusion des rayons X émis par l'air (Figure 27). La résolution énergétique globale du spectromètre d'émission était de 1.1 eV. Les spectres présentés au chapitre V sont la moyenne d'au moins trois spectres acquis sur la ligne MARS.



Figure 27. Photographie de la ligne de lumière MARS dans la configuration permettant l'acquisition des spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium en mode fluorescence.

2.2. Structure locale autour de l'uranium : La région EXAFS

Contrairement au seuil M_{IV} de l'uranium, le seuil L_{III} permet d'obtenir un spectre XAS avec les régions XANES et EXAFS. Le seuil L_{III} (17.166 keV) de l'uranium correspond à l'absorption d'un photon par un électron de la couche $2p_{3/2}$ lui permettant d'atteindre un état excité, représenté par les flèches verticales sur la Figure 28. Un chemin de relaxation possible est alors la désexcitation d'un électron (transition électronique $2p_{3/2} - 3d_{5/2}$), émettant une fluorescence L α_1 . Comme pour le seuil M_{IV} , l'absorption ainsi que la fluorescence interviennent pour des énergies légèrement différentes selon le degré d'oxydation de l'uranium.



Figure 28. Schématisation de l'évolution de la configuration électronique des états d'oxydation de l'uranium lors d'une expérience au seuil L_{III} de l'uranium. Seules les couches impliquées dans les transitions mesurées sont indiquées. Les couches de cœurs sont indiquées entre parenthèses pour les distinguer des couches de valences (Bes, et al., 2016).

L'énergie d'acquisition des spectres est sélectionnée en utilisant un monochromateur à double cristal (DCM) Si(220). La réjection des harmoniques supérieurs ainsi que la focalisation verticale ont été réalisées à l'aide de deux miroirs revêtus de platine en réflexion totale, à 3.1 mrad. Les miroirs étaient insérés avant et après le DCM. L'énergie incidente a été calibrée en utilisant une feuille d'yttrium métallique (seuil K à 17.038 keV). La fluorescence L α_1 a été mesurée à l'aide d'un détecteur VORTEX.

Le rayonnement synchrotron est une puissante source de rayonnement X permettant de sonder en profondeur la matière. Deux types d'expériences ont été menés sur la ligne MARS de SOLEIL. Les spectres HERFD-XANES acquis au seuil M_{IV} de l'uranium ont permis de connaître la proportion des différents états d'oxydation de l'uranium présents dans un échantillon. Les spectres EXAFS acquis au seuil L_{III} de l'uranium ont, quant à eux, permis d'obtenir une information sur les premiers voisins des différentes formes de l'uranium, notamment sur le nombre d'atome environnement et leurs distances avec l'atome d'uranium.

IV. Mesure des propriétés physico-chimiques

La mesure des différentes propriétés physico-chimiques permet de pouvoir caractériser les verres non-dopés en uranium. Les différentes caractérisations effectuées sont la mesure de la transition vitreuse, la densité et la viscosité des verres.

1. La transition vitreuse (T_g)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est un moyen permettant de mettre en évidence des phénomènes de changement d'état thermique comme la transition vitreuse T_g d'un verre. Le principe de cette méthode repose sur la mesure d'une différence de température entre un échantillon et un composé témoin inerte sans effet thermique dans le domaine de température étudié. Lors d'une rampe de température, différents phénomènes endothermiques (transition vitreuse, fusion de phases cristallines) ou exothermiques (cristallisation, réticulation) peuvent alors être mesurés.

Les analyses ATD ont été réalisées sur un appareil Setsys Evolution (Setaram) équipé du logiciel Calisto. Avant l'analyse des échantillons, l'appareil est étalonné par une mesure du blanc. Chaque échantillon (environ 70 mg de poudre) est ensuite placé dans un creuset en alumine de 80 µL dans l'un des supports de la canne ATD. Le second support est occupé par la référence, un creuset en alumine vide. Les expérimentations sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 1400 °C sous air. Les températures de transition vitreuse correspondent au point d'inflexion dans la zone de transition vitreuse.

2. Densité

Les densités de certains échantillons ont été mesurées avec une balance hydrostatique selon le principe de la poussée d'Archimède, en utilisant de l'eau distillée comme liquide d'immersion. Chaque densité est la moyenne de 6 mesures consécutives effectuées sur des morceaux de verre d'un même échantillon. La densité est obtenue par la relation :

$$d = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}}a$$
Équation 31

La densité *d* dépend de la masse du morceau de verre m_{air} (g), de la masse de ce même morceau de verre pesée dans l'eau distillée m_{eau} (g) et d'un facteur de correction a (sans unité) dépendant de la température de l'eau.

Les mesures de densité sont principalement réalisées afin de déterminer la masse de verre à introduire dans le creuset du viscosimètre. En effet, pour réaliser les mesures de viscosité, le même volume de verre est utilisé.

3. Viscosité

La viscosimétrie permet de caractériser le comportement rhéologique d'une fonte verrière. Les mesures sont effectuées à haute température en combinant un rhéomètre (Rheometrics Scientific SR 5000, avec le logiciel Orchestrator) et un four, représenté sur la Figure 29.

Les mesures de viscosité sont réalisées à vitesse de cisaillement imposée γ' (en s⁻¹). Sous l'action d'un couple mécanique constant C (en N.m), le rotor cylindrique cisaille le bain de verre avec une contrainte τ (en Pa) dans une géométrie de Couette. La viscosité η (en Pa.s) est déduite de la mesure de la vitesse angulaire θ' (en rad.s⁻¹) par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma'} = \frac{K_{\tau}C}{K_{\gamma'}\theta'}$$
 Équation 32

Avec K_{τ} et $K_{v'}$ des constantes géométriques connues.

Les morceaux de verre sont introduits dans un creuset en Pt – 10%Rh. La masse de verre nécessaire est calculée à l'aide des mesures de densité (creuset de 20.9 cm³). Concernant le cycle de température, une première fusion des verres est réalisée à 1500 °C pendant environ 1 heure afin de fondre et d'homogénéiser le verre. Les mesures sont ensuite faites par palier de 50 °C jusqu'à la perte du comportement newtonien, c'est-à-dire jusqu'à la formation des cristaux. Pour chaque température, les mesures de viscosité sont réalisées à plusieurs vitesses de cisaillement. La viscosité retenue est alors la moyenne des mesures effectuées. L'ensemble des mesures réalisées sur un échantillon permet de tracer des courbes de viscosités en fonction de la température.

Ces courbes peuvent être ensuite lissées à l'aide de l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (Fulcher, 1925) (VFT) dont l'expression est la suivante :

$$log_{10}(\eta) = A + \frac{B}{(T - T_0)}$$
 Équation 33

Avec A, B et T_0 des constantes.



Figure 29. Schéma du montage pour les mesures de viscosité.

La mesure des différentes propriétés physico-chimiques permet de pouvoir caractériser les verres non-dopés en uranium. Les différentes caractérisations effectuées sont la mesure de la transition vitreuse, la densité et la viscosité des verres. Elles ont été réalisées sur les différentes compositions de verre dans les systèmes $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ et $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ utilisées dans cette étude.

V. Bibliographie

ANDRA, s.d. Guide d'enlèvement des déchets radioactifs. Available at : https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-07/Andra-Guide_enlevement-2018C.pdf.

Andrew, E. R., Bradbury, A. & Eades, R. G., 1958. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature, 182(4650),* pp. 1659-1659..

Bes, R. et al., 2016. Use of HERFD–XANES at the U L3-and M4-Edges To determine the uranium valence state on [Ni (H2O) 4] 3 [U (OH, H2O)(UO2) 8O12 (OH) 3]. *Inorganic Chemistry*, *55(9)*, pp. 4260-4270.

Calvin, S., 2013. XAFS for Everyone.. s.l.:CRC press..

Denning, R. G., 2007. Electronic structure and bonding in actinul ions and their analogs.. *The Journal of Physical Chemistry A, 111(20),* pp. 4125-4143..

Fulcher, G. S., 1925. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses.—ii. *Journal of the American Ceramic Society*, *8*(12), pp. 789-794.

Keeler, J., 2015. Comprendre la RMN. s.l.: PPUR Presses polytechniques.

Koningsberger, D. C. & Prins, R. (., 1987. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES.. s.l.:s.n.

Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P., 2013. Chemical state of complex uranium oxides. *Physical review letters, 111(25)*, p. 253002.

Kvashnina, K. O., Kvashnin, Y. O. & Butorin, S. M., 2014. Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *194*, pp. 27-36.

Llorens, I. et al., 2014. X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron.. *Radiochimica Acta, 102(11),* pp. 957-972..

MARS, L., s.d. Available at : https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/mars.

Pidchenko, I., 2016. Characterization of structural properties of U and Pu in model systems by advanced synchrotron based X-ray spectroscopy. *Thèse de doctorat.*

Sitaud, B. et al., 2012. Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL.. *Journal of nuclear materials, 425(1-3),* pp. 238-243..

Synchrotron-SOLEIL, s.d. Available at: https://www.synchrotron-soleil.fr/fr.

Vitova, T. et al., 2013. Actinide and lanthanide speciation with high-energy resolution X-ray techniques. *In Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 430(1), p. 012117.

Vitova, T. et al., 2015. Polarization dependent high energy resolution X-ray absorption study of dicesium uranyl tetrachloride. *Inorganic chemistry*, *54*(*1*),, pp. 174-182.
Chapitre III : Développement de séries de verres aluminosilicatés

I. Choix des systèmes chimiques	55
1. Les verres du système CAS	. 55
2. Les verres du système MAS	. 58
3. Synthèse des verres de base	. 60
4. Terminologie des verres	. 62
II. Caractérisation des verres de base	63
1. Etude de l'absence de cristallisation et de l'homogénéité des compositions	. 63
2. La transition vitreuse (Tg)	. 65
3. La densité	. 68
4. La viscosité	. 68
III. Conclusion	70
IV. Bibliographie	.70

Chapitre III : Développement de séries de verres aluminosilicatés

Le but de ce chapitre est de présenter les différents systèmes non dopés en uranium utilisés au cours de cette étude. Dans une première partie sont explicités les choix des différentes matrices vitreuses et leurs modes de synthèse. Les verres étudiés sont des aluminosilicates à différentes teneurs en aluminium pouvant provenir du déchet. L'homogénéité de ces matrices vitreuses est ensuite étudiée. Enfin, différentes caractérisations physico-chimiques des verres sont présentées. Ces systèmes ternaires sont les verres qui seront dopés en uranium.

La synthèse des verres ainsi que les caractérisations associées ont été effectuées au SEVT/LDMC du CEA Marcoule.

I. Choix des systèmes chimiques

Le développement de nouveaux procédés de vitrification de déchets solides contaminés en uranium nécessite de prêter attention à la matrice de confinement. Ces déchets peuvent contenir des phases métalliques, nécessitant d'imposer une température plus élevée pour permettre la fusion de celles-ci par rapport au procédé de vitrification des solutions de produits de fission. Dans ce dernier cas, la température avoisine les 1100-1200 °C, contrairement aux nouveaux procédés dont la température peut atteindre les 1400 °C. Les verres borosilicatés n'étant pas adaptés à des températures aussi élevées en raison de la volatilisation du bore (Cable, 1978), la matrice vitreuse retenue est un verre aluminosilicaté.

Afin de simplifier la compréhension des phénomènes physico-chimiques dans les verres dopés en uranium, des verres à trois oxydes ont été sélectionnés pour cette étude. Le premier système est $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$. Ce système est choisi car le verre aluminosilicaté utilisé dans le procédé de vitrification est constitué de quatre oxydes majeurs, à savoir SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Na₂O. Le sodium est retiré afin de s'affranchir des contraintes liées à sa volatilisation à haute température. Le second système étudié est $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$. Ce système est choisi afin de voir l'influence de l'ion alcalino-terreux sur la solubilité de l'uranium. Dans la suite de cette étude, ces systèmes seront respectivement nommés CAS et MAS. Les différents verres sont choisis de manière à ne pas avoir de cristaux présents dans la fonte, ceux-ci pouvant interférer avec l'uranium une fois celui-ci ajouté, ce qui n'est pas voulu dans notre étude.

Pour la terminologie des noms des verres, la première lettre correspond à l'oxyde modificateur de réseau (C pour le CaO et M pour le MgO) et le chiffre à la teneur en $%_{mol.}$ d'Al₂O₃.

1. Les verres du système CAS

Cette étude porte sur quatre compositions du système CAS, dans lesquelles l'uranium sera ajouté (Tableau 6). Afin de permettre la comparaison entre les résultats obtenus lors de l'ajout de l'uranium, le verre C6, correspondant au verre B de l'étude menée par P. Chevreux, a été sélectionné et synthétisé (Chevreux, et al., 2021).

Trois autres compositions, nommées C8 à C12, sont définies par une augmentation progressive de la teneur en Al_2O_3 tout en conservant le rapport SiO₂/CaO constant. Ces compositions ont été choisies pour deux raisons. La première étant de pouvoir évaluer l'impact de l'aluminium sur le comportement et la solubilité de l'uranium. La seconde étant que les

déchets métalliques dont il faut assurer la décontamination peuvent contenir de l'aluminium métal, qui est très réducteur. Lorsque le liquide silicaté est au contact de la phase métallique fondue, l'aluminium métal réduit la silice du verre en silicium métallique, selon l'équation 34.

$$4Al^0 + 3SiO_2 \leftrightarrow 2Al_2O_3 + 3Si^0$$
 Équation 34

La présence d'aluminium métal provoque alors la réduction de la silice contenue dans le verre ce qui modifie la composition par un enrichissement en alumine et un appauvrissement en silice (Gao, et al., 1995; Liu & Köster, 1996; Moya, et al., 1999; Chevreux, 2016).

Les quatre verres ainsi définis permettent de recouvrir l'intégralité de la zone du liquidus à 1400 °C, le long de la ligne univariante, représentée sur la Figure 30.

Tableau 6. Compositions massiques et molaires nominales des verres de la série C.

		Oxydes				
		SiO ₂	AI_2O_3	CaO		
Verre C6	% _{mass.}	56.34	10.41	33.25		
	% _{mol.}	57.43	6.25	36.32		
Verre C8	% _{mass.}	54.49	13.35	32.16		
	% _{mol.}	56.28	8.13	35.59		
Verre C10	% _{mass.}	52.68	16.22	31.10		
	% _{mol.}	55.13	10.00	34.87		
Verre C12	% _{mass.}	50.93	19.01	30.06		
	% _{mol.}	53.98	11.88	34.14		



Figure 30. Diagramme ternaire du système SiO₂ – Al_2O_3 – CaO exprimé en fraction molaire, calculé à partir du logiciel FactSage pour une température de 1400 °C. La position des verres étudiés est représentée par des points rouges, sur l'axe ou le rapport SiO₂/CaO est constant.

L'ajout progressif de l'alumine a pour effet de polymériser le réseau, comme le montrent les calculs du NBO/T du Tableau 7.

Tableauz	Calavd de	de aurá de	n ali ma á ria atian	$(N \cap O / T)$	dee verree de	la aária C
Tableau 7.	Calcul du	aeare ae	DOIVMENSATION	(NBU/D)	aes verres ae i	a serie C.
	• • • • • • • • •		p 0. j 0 0 0	(

	Verre C6	Verre C8	Verre C10	Verre C12	
NBO/T	0.86	0.76	0.66	0.57	

Des calculs thermodynamiques, effectués avec le logiciel FactSage, ont été réalisés afin de vérifier que les compositions sont exemptes de phases cristallines. Sur la Figure 31 est tracé le % de présence d'une phase (liquide et cristalline) en fonction de la température pour les verres C6 et C12. Dans le cas du verre C6, à la température d'intérêt (1400 °C), seule la phase liquide est présente. Les phases cristallines CaAl₂Si₂O₈, CaSiO₃ et SiO₂ se développeraient pour des températures inférieures à 1250 °C. Dans le cas du verre C12, la phase liquide est aussi la seule en présence à la température d'intérêt (1400 °C).



Figure 31. Calculs thermodynamiques montrant les différentes phases présentes en fonction de la température, réalisés avec le logiciel FactSage, pour les verres C6 et C12.

2. Les verres du système MAS

Une seconde série de verres est étudiée afin de voir l'influence de l'ion alcalino-terreux sur la solubilité de l'uranium. La série MAS est constituée de trois verres (Tableau 8), déterminée par une substitution molaire du CaO dans les verres de la série C par du MgO.

			Oxydes	
		SiO ₂	AI_2O_3	MgO
Vorro M10	%mass.	57.73	17.78	24.49
Verre M10	% _{mol.}	55.13	10.00	34.87
Verre M12	% _{mass.}	55.63	20.77	23.60
	% _{mol.}	53.98	11.88	34.14
Verre M14	% _{mass.}	53.59	23.67	22.74
	% _{mol.}	52.83	13.75	33.41

Tableau 8. Compositions massiques et molaires nominales des verres de la série M.



Figure 32. Diagramme ternaire du système SiO₂ – Al₂O₃ – MgO exprimé en %mass. La position des verres étudiés est représentée par des points rouges, sur l'axe ou le rapport SiO₂/MgO est constant. (Kowalski, et al., 1995)

La substitution du calcium dans les verres C6 et C8 ne permettait pas d'obtenir des verres dont le liquidus était inférieur à 1400 °C. C'est pourquoi, seuls les verres M10 et M12 correspondent aux verres C10 et C12. Un dernier verre, le M14, est étudié afin de recouvrir l'intégralité de la zone du liquidus à 1400 °C (Figure 32). Comme pour les verres de la série C, l'ajout progressif de l'alumine a pour effet de polymériser le réseau, comme le démontrent les calculs du NBO/T du Tableau 9.

Tableau 9. Calcul du degré de polymérisation (NBO/T) des verres de la série M.

	Verre M10	Verre M12	Verre M14
NBO/T	0.66	0.57	0.49

Enfin, des calculs thermodynamiques des phases présentes en fonction de la température ont été réalisés pour les verres M10 et M14 (Figure 33). A la température d'intérêt (1400 °C), la seule phase présente pour le verre M10 serait la phase liquide. Les différentes phases cristallines, à savoir Mg₂Al₄Si₅O₁₈, Mg₂Si₂O₆ et SiO₂ se développeraient pour des températures

inférieures à 1400 °C. Dans le cas du verre M14, à la température d'intérêt, une quantité non-négligeable de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ serait présent en plus de la phase liquide. Cependant, selon le diagramme ternaire $SiO_2 - MgO - Al_2O_3$, le verre devrait être exempt de phases hétérogènes. L'homogénéité de ce verre sera vérifiée après sa synthèse.



Figure 33. Calculs thermodynamiques montrant les différentes phases présentes en fonction de la température, réalisés avec le logiciel FactSage, pour les verres extrêmes M10 et M14.

3. Synthèse des verres de base

Afin de pouvoir étudier le comportement de l'uranium dans les verres simplifiés des systèmes CAS et MAS, il est nécessaire d'élaborer les différents verres, qui seront ultérieurement nommés « verres de base ». Seuls les verres extrêmes sont élaborés (C6, C12, M10 et M14) à partir des mélanges d'oxydes, les verres intermédiaires (C8, C10 et M12) sont obtenus par mélange des verres extrêmes. Les verres extrêmes sont préparés à l'aide de différents précurseurs sous forme de poudre d'oxyde, référencés dans le Tableau 10.

Oxyde	Pureté	Fournisseur
SiO ₂	99.4%	Sifraco
Al ₂ O ₃	98%	Sigma-Aldrich
CaO	99.9%	Sigma-Aldrich
MgO	96%	Prolabo

Tableau 10. Précurseurs commerciaux utilisés pour l'élaboration des verres de base

Après avoir pesé les précurseurs, les poudres sont mélangées puis homogénéisées à l'aide d'un agitateur mécanique (Turbula) pendant environ 5 minutes. Le mélange est ensuite placé dans des creusets en platine rhodié (Pt – 10%Rh) d'une contenance de 200 grammes. Ce type de creuset permet possède une bonne résistance à la corrosion et une grande rigidité à haute température. Même s'il est possible qu'une faible quantité de platine diffuse du creuset au verre, cette diffusion n'a pas été détectée dans nos verres. La fusion des verres est réalisée dans un four à moufle selon l'un des deux cycles de la Figure 34. Pour les verres de la série C, un temps d'affinage de 3 heures est réalisé à 1400 °C, tandis que pour les verres de la

série M, ce même temps d'affinage est réalisé à 1500 °C. Il a été choisi d'augmenter la température pour les verres M10 et M14 afin d'accélérer la fusion des verres. Par la suite, un équilibre à 1400 °C est réalisé pendant 1 heure.

Après le temps d'affinage, les différents verres sont coulés dans un bac en acier réfractaire afin d'effectuer une trempe du verre. Ce type de refroidissement est suffisamment rapide pour éviter des phénomènes de cristallisation. Visuellement, les différents verres sont transparents et incolores, ne semblant pas montrer de défauts ou d'inclusions pouvant être attribués à des cristaux.

Une fois refroidi, les verres extrêmes sont concassés à l'aide d'un marteau puis broyés en une fine poudre à l'aide d'un broyeur planétaire à billes dans des pots en carbure de tungstène.



Figure 34. Schéma des cycles thermiques appliqués pour les deux séries de verres.

4. Terminologie des verres

Dans le cas des verres de base, la première lettre (C ou M) correspond à la série de verre $(SiO_2 - Al_2O_3 - CaO \text{ ou } SiO_2 - Al_2O_3 - MgO \text{ respectivement})$. Le chiffre correspond à la teneur en Al_2O_3 (en $\%_{mol.}$).

Pour les chapitres suivants, dans le cas des verres dopés en uranium et élaborés à une condition redox particulière, la lettre U est ajoutée avant la lettre correspondant à la série de verre, signifiant la présence d'uranium. Un chiffre est ajouté après celui de la teneur en Al_2O_3 correspondant à la fugacité en oxygène sous laquelle l'échantillon a été élaboré. La terminologie des noms des verres est détaillée dans le Tableau 11 en prenant comme exemple le verre UC6-7.5.

Exemple	Verre UC6-7.5						
	UC6-7.5	U <mark>C</mark> 6-7.5	UC <mark>6</mark> -7.5	UC6-7.5			
Signification	Dopant	Verre de base	% _{mol.} d'Al ₂ O ₃ du verre de base	Conditions redox d'élaboration des verres en uranium			
Détail	U (ajout d'uranium) ou aucune lettre	Verres C ou M	6, 8, 10, 12 ou 14	-0.7, -3, -4.5, -5.5, -7.5, -9.7, -11, -13, -16			

Tableau 11. Terminologie des noms des verres utilisés dans ce manuscrit. Exemple du verre UC6-7.5 dopé avec de l'uranium et élaboré à 10^{-7.5} atm. Chaque colonne explicite la lettre en rouge.

Au cours de cette étude, deux séries de verres (CAS et MAS) sont étudiées. La substitution du calcium par du magnésium permettra d'évaluer l'impact de l'ion alcalino-terreux sur le comportement de l'uranium, tandis que l'augmentation progressive en aluminium entre les différents verres permettra de voir l'effet de l'Al provenant du déchet sur la solubilité de l'uranium. Les verres ont été choisis de sorte à être homogènes à 1400 °C.

Seuls les verres extrêmes sont élaborés, c'est-à-dire les verres C6 et C12 pour la série CAS et les verres M10 et M14 pour la série MAS. Les verres intermédiaires sont obtenus en mélangeant ces verres extrêmes.

II. Caractérisation des verres de base

1. Etude de l'absence de cristallisation et de l'homogénéité des compositions

Pour rappel, les compositions ternaires ont été choisies afin d'être totalement fondues à 1400 °C. La présence de différentes phases pouvant interférer lors de l'ajout de l'uranium, et pouvant donc avoir un impact sur sa solubilité, n'est pas souhaitable pour notre étude.

L'homogénéité des verres ternaires extrêmes (C6, C12, M10 et M14) est vérifiée par des analyses MEB sur plusieurs morceaux de chaque verre. Les clichés MEB, effectués en électrons rétrodiffusés, permettent d'attester l'absence de cristallisation au sein de la matrice vitreuse (Figure 35). Ces clichés, pris à un fort grossissement, sont représentatifs de l'ensemble des échantillons observés. Les différents verres n'ont pas été caractérisés par DRX.

L'absence de contraste chimique permet de confirmer l'homogénéité des verres à l'échelle micrométrique. Cette homogénéité est confirmée par des cartographies chimiques X au MEB (Figure 36).



Figure 35. Clichés MEB (grossissement x5000) en électrons rétrodiffusés représentatifs de l'ensemble de la surface observée des verres extrêmes (a) C6, (b) C12, (c) M10 et (d) M14.



Figure 36. Cartographie MEB (grossissement x250) réalisée pour le verre C6. Des cartographies ont été réalisées sur chacun des verres extrêmes et sont semblables à celle-ci.

Les compositions chimiques des verres extrêmes sont déterminées par semi-quantification des spectres EDS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Pour chacun des verres, une quinzaine de pointés EDS sont réalisés. Après normalisation, les compositions obtenues par EDS sont en adéquation avec les compositions nominales précédemment présentées (Tableau 6 et Tableau 8). Une erreur relative de 3 % au maximum est calculée.

Les verres intermédiaires (C8, C10 et M12) sont obtenus en mélangeant les bonnes proportions des verres extrêmes de chaque série. Ces trois verres ont été élaborées en suivant le même protocole que les verres extrêmes (paragraphe I.3) afin de vérifier pour ces compositions l'absence de cristallisation et l'homogénéité des compositions.

		Oxydes				
		SiO ₂	AI_2O_3	CaO	MgO	
Verre C6	% _{mass.}	56.7 ± 0.3	10.8 ± 0.1	32.5 ± 0.4	/	
Vene Co	% _{mol.}	57.9 ± 0.4	6.5 ± 0.1	35.6 ± 0.4	/	
Verre C12	% _{mass.}	50.0 ± 1.2	19.5 ± 0.2	30.5 ± 1.1	/	
	% _{mol.}	53.1 ± 1.3	12.2 ± 0.2	34.7 ± 1.2	/	
Verre M10	%mass.	56.7 ± 1.1	18.0 ± 0.3	/	25.2 ± 1.4	
verre wro	% _{mol.}	54.1 ± 1.5	10.1 ± 0.2	/	35.8 ± 1.7	
Verre M14	% _{mass.}	52.6 ± 0.8	23.9 ± 0.4	/	23.5 ± 1.2	
verre M14	% _{mol.}	51.7 ± 1.1	13.9 ± 0.4	/	34.4 ± 1.5	

Tableau 12. Compositions massiques et molaires normalisées, analysées par EDS (15 pointés) des verres extrêmes des séries C et M.

2. La transition vitreuse (T_g)

Les thermogrammes ATD des verres des séries C et M sont présentés sur les Figure 37 et Figure 38 respectivement. Les différents verres subissent une montée en température de 5 °C/min afin d'identifier les différents phénomènes thermiques. Sur chacune des figures, trois phénomènes sont observés et regroupés dans le Tableau 13. Le premier pic endothermique (1) témoigne de la température de transition vitreuse T_g , le second pic exothermique (2) correspond à l'apparition de cristallisation et le troisième pic endothermique (3) représente la fusion des cristaux.



Figure 37. Evolution des thermogrammes ATD des verres de la série C. L'indice (1) représente le phénomène de transition vitreuse, l'indice (2) le phénomène de cristallisation et l'indice (3) le phénomène de fusion des cristaux.

Pour la série C, l'augmentation progressive de la teneur en alumine a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse, passant de 787 °C pour le verre C6 à 813 °C pour le verre C12, signe d'une polymérisation progressive du réseau. Des auteurs ont obtenu des températures de transitions vitreuses similaires à celles obtenues dans cette étude, pour des verres de compositions proches (Higby, et al., 1990; Takahashi, et al., 2015).

Les thermogrammes ATD des verres de la série M ne permettent pas d'obtenir précisément la T_g des verres M10 et M14. Aucun pic endothermique n'est visible sur la Figure 38. Pour le verre M12, un léger pic est visible, permettant d'estimer la température de transition vitreuse à environ 780 °C.



Figure 38. Evolution des thermogrammes ATD des verres de la série M. L'indice (1) représente le phénomène de transition vitreuse, l'indice (2) le phénomène de cristallisation et l'indice (3) le phénomène de fusion des cristaux.

A noter que les températures de fusion des cristaux T_f pour tous les verres sont inférieures à 1400 °C (Tableau 13), permettant de corroborer l'absence de cristaux observée au MEB.

Tableau 13. Température de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion des cristaux pour les verres des séries C et M. Dans le cas des verres M10 et M14, les températures de transition vitreuse n'ont pas pu être déterminées sur les thermogrammes ATD, tandis que pour le verre M12, un très faible pic endothermique est présent.

		Verre C6	Verre C8	Verre C10	Verre C12	Verre M10	Verre M12	Verre M14
Température de transition vitreuse (°C)	Tg	787	794	807	813	/	780	/
Température de cristallisation (°C)	T_{c}	1067	1134	1129	1113	1041	1055	1000
Température de fusion des cristaux (°C)	T _f	1203	1243	1263 1280	1272 1288	1371 1375	1336	1327 1338

3. La densité

L'ajout progressif d'alumine dans les verres du système CAS a pour effet de diminuer très légèrement la densité du verre, dans les barres d'erreur des mesures (Tableau 14). Cette observation, ainsi que les densités des verres C6 et C12 sont cohérentes avec les données de la littérature (Takahashi, et al., 2015).

Dans le cas des verres M10 et M14, l'ajout d'alumine semble augmenter significativement la densité. Cette augmentation n'est pas systématiquement observée dans des verres de compositions proches (Gui, et al., 2019; Lange, 1997). Cependant, les densités déterminées par ces auteurs sont proches de celles obtenues dans le Tableau 14.

Tableau 14. Densité des verres extrêmes. Les incertitudes représentent l'écart-type sur une série de 6 mesures.

	Verre C6	Verre C12	Verre M10	Verre M14
Densité	2. 75±0.01	2.73±0.02	2.59±0.01	2.66±0.1

Pour rappel, les mesures de densité ont principalement été réalisées afin de préparer les mesures de viscosité.

4. La viscosité

La viscosité des verres est mesurée pour une gamme de température entre 1500 °C et 1300 °C (Figure 39). Pour les verres C6 et C12, la perte du comportement newtonien s'effectue respectivement à 1350 °C et 1300 °C, empêchant de poursuivre les mesures expérimentales. L'augmentation de la teneur en alumine dans les verres de la série C augmente la viscosité sur la gamme de température étudiée expérimentalement. Ce résultat est cohérent avec les mesures ATD et les calculs de NBO/T effectués précédemment. Le verre C12, possédant une plus forte teneur en alumine est plus polymérisé que le verre C6 et possède ainsi une viscosité plus élevée. Les viscosités obtenues pour les verres C6 et C12 sont cohérentes avec les données de la littérature (Machin & Yee, 1948; P. Chevreux, 2016).

La substitution du calcium par le magnésium a pour effet d'augmenter la viscosité des verres à 1400 °C (Tableau 15). Contrairement aux verres C6 et C12, les mesures expérimentales effectuées pour les verres M10 et M14 ne permettent pas de réaliser un ajustement des données par le modèle VFT, car la perte du comportement newtonien s'effectue entre 1400 et 1450 °C. Seuls les résultats obtenus à 1400 °C sont donc présentés.

La viscosité du verre C10 est sûrement inférieure à celle du verre C12. Ainsi, la substitution du calcium par du magnésium semble augmenter la viscosité du verre. Les résultats obtenus pour la viscosité des verres M10 et M14, plus élevée que pour les verres C6 et C12, sont cohérents avec l'hypothèse d'un comportement différent entre le magnésium et le calcium au sein du réseau vitreux.

Tableau	15. Viscosité	des verres	extrêmes o	déterminée	expérimental	ement pour	une tempé	rature de 140)0 °C.

		Verre C6	Verre C12	Verre M10	Verre M14
Viscosité	η(dPa.s)	39.62	79.1	83	110.9
	Log(η)	1.598	1.898	1.919	2.045



Figure 39. Logarithme de la viscosité pour les verres C6 et C12 en fonction de la température. Les symboles représentent les mesures de viscosités expérimentales. Les traits pleins représentent l'ajustement des données par le modèle VFT et les tirets correspondent à l'ajustement des données après la perte du comportement newtonien.

Les verres extrêmes (C6, C12, M10 et M14) ont été caractérisés par MEB et EDS. Les observations réalisées en électrons rétrodiffusés permettent d'attester l'absence de cristallisation sur l'ensemble des échantillons tandis que les cartographies permettent de montrer l'homogénéité de la matrice vitreuse. Les compositions obtenues par quantification EDS sont en adéquation avec les compositions nominales.

Différents paramètres physico-chimiques ont été déterminés expérimentalement afin de comprendre l'impact de l'augmentation de la teneur en alumine dans une série de verres et de comprendre l'impact de la substitution de l'ion alcalino-terreux sur les verres de base.

Les mesures ATD effectuées sur les verres de la série C permettent de voir l'augmentation de la T_g avec l'augmentation de la teneur en alumine. Les mesures de viscosité effectuées sur le verre extrême C12 démontrent un réseau plus polymérisé que le verre C6. Ces mesures sont cohérentes avec les calculs de NBO/T précédemment effectués.

Les mesures ATD n'ont pas permis de déterminer la T_g des verres M10 et M14. Cependant, les mesures de viscosité sont en accord avec les calculs de NBO/T effectués. La substitution du calcium par du magnésium a aussi pour effet d'augmenter la viscosité des verres à 1400 °C, démontrant un comportement différent entre le calcium et le magnésium au sein du réseau vitreux.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, le choix des verres de base pour l'étude du comportement de l'uranium a été explicité. Les verres choisis sont deux séries de verres ternaires aluminosilicate à différentes teneurs en aluminium. L'ion alcalino-terreux de la première série est le calcium tandis que pour la seconde série, le calcium est remplacé par du magnésium. Ces différentes verres de base, homogènes à 1400 °C, sont les verres hôtes dans lesquels l'uranium sera incorporé.

Différentes propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. L'ajout de l'aluminium ainsi que la substitution du calcium par du magnésium modifient les propriétés (T_g , densité, viscosité) des verres. L'ajout de l'aluminium a pour effet de polymériser les réseaux vitreux des séries C et M, confirmé par les mesures de T_g (pour le système CAS) ainsi que les mesures de viscosité. Ces modifications structurales des matrices vitreuses peuvent avoir un impact significatif sur la solubilité de l'uranium (Farges, et al., 1992; Dominé & Velde, 1985; Lam, et al., 1982).

IV. Bibliographie

Cable, M., 1978. Kinetics of volatilization of sodium borate melts. Dans: *Borate Glasses*. Boston, MA: Springer, pp. 399-411.

Chevreux, P., 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. *Thèse de l'Université de Lorraine.*

Chevreux, P. et al., 2021. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666.

Dominé, F. & Velde, B. D., 1985. Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts. *Bulletin de minéralogie, 108(6),* pp. 755-765.

Farges, F., Ponader, C. W., Calas, G. & Brown Jr, G. E., 1992. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, *56*(*12*), pp. 4205-4220.

Gao, Y., Jia, J., Loehman, R. E. & Ewsuk, K. G., 1995. Transmission electron microscopy study of Al/Al2O3 composites fabricated by reactive metal infiltration. *Journal of materials research, 10(5),* pp. 1216-1225.

Gui, H. et al., 2019. Glass forming, crystallization, and physical properties of MgO-Al2O3-SiO2-B2O3 glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO. *Journal of the European Ceramic Society*, *39*(*4*), pp. 1397-1.

Higby, P. L., Ginther, R. J., Aggarwal, I. D. & Friebele, E. J., 1990. Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *126(3)*, pp. 209-215.

Kowalski, M., Spencer, P. & Neuschiitz, D., 1995. *Phase diagrams, [in:]Slag Atlas, 2ndedn..* Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.

Lam, D. J., Veal, B. W. & Paulikas, A. P., 1982. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) study of uranium, neptunium and plutonium oxides in silicate-based glasses. s.l., s.n.

Lange, R. A., 1997. A revised model for the density and thermal expansivity of K2O-Na2O-CaO-MgO-Al2O3-SiO2 liquids from 700 to 1900 K: extension to crustal magmatic temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 130(1),* pp. 1-11.

Lin, C. et al., 2018. Study on the structure, thermal and optical properties in Cr2O3incorporated MgO-Al2O3-SiO2-B2O3 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *500*, pp. 235-242.

Liu, W. & Köster, U., 1996. Fabrication of ceramic/metal composites by reduction of glass SiO2 preforms in molten metals and alloys. *Journal of materials science letters, 15(24),* pp. 2188-2191.

Machin, J. S. & Yee, T. B., 1948. Viscosity studies of system CaO-MgO-Al2O3-SiO2: II, CaO-Al2O3-SiO2. *Journal of the American Ceramic Society*, *31*(7), pp. 200-204.

Moya, J. S., Steier, H. P. & Requena, J., 1999. Interfacial reactions in aluminum alloys/mullite– zirconia composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 30(4),* pp. 439-444.

P. Chevreux, 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. *Thèse de l'Université de Lorraine.*

Takahashi, S., Neuville, D. R. & Takebe, H., 2015. Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus CaO–Al2O3–SiO2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 411*, pp. 5-12.

Chapitre IV : Etude de la solubilité de l'uranium

I. Résumé étendu de la publication	73
II. Publication	
III. Etude des précipités d'uranium	
1. Analyse des phases cristallines par microsonde	
2. Analyse des phases cristallines par micro-DRX	
IV. Conclusion	
V. Bibliographie	

Chapitre IV : Etude de la solubilité de l'uranium

L'étude de la solubilité de l'uranium au sein d'un liquide silicaté nécessite un contrôle strict de la fugacité en oxygène imposée. De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence que la solubilité de l'uranium est dépendante des espèces présentes (U^{+IV}, U^{+V}, U^{+VI}) dans le liquide silicaté (Schreiber, et al., 1982; Lam, et al., 1983; Wirkus & Wilder, 1962; Chevreux, et al., 2021). Des travaux antérieurs ont permis de solubiliser de l'uranium dans deux verres aluminosilicatés en contrôlant la fugacité en oxygène (Chevreux, et al., 2017; Chevreux, et al., 2021). Bien que fournissant des données à différents potentiels redox, les résultats de cette étude ne permettent pas de prédire la solubilité de l'uranium en fonction du redox du liquide silicaté.

En se basant sur la même méthodologie, ce chapitre détaille l'étude de la solubilité de l'uranium dans les différents verres présentés dans le chapitre précédent et pour une large gamme redox. Les résultats ont fait l'objet d'un article publié au *Journal of Non-Crystalline Solids* (Podda, et al., 2022) rapporté ici dans son intégralité et précédé d'un résumé étendu. Des résultats complémentaires de l'étude des précipités d'oxydes d'uranium sont également présentés.

I. Résumé étendu de la publication

Dans cette étude, la solubilité de l'uranium est déterminée dans les systèmes $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ (système CAS) et $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ (système MAS) à 1400 °C sur une large gamme de fugacité en oxygène (-16.1 ≤ log(fo₂) ≤ -0.7).

Ces expérimentations ainsi que les analyses associées ont été effectuées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), à Nancy.

a) Elaboration des verres dopés à l'uranium et conditions redox imposées

Les sept compositions ternaires, présentées dans le chapitre précédent, ont été dopées avec 20 $\%_{mass.}$ d'UO₂⁴, introduit sous forme d'U₃O₈. Une première fusion est réalisée à 1400 °C pendant trois heures, sous air, afin de solubiliser l'uranium dans les différentes matrices vitreuses. Des analyses par MEB et EDS ont ensuite été effectuées pour vérifier que l'uranium est totalement solubilisé dans la matrice vitreuse.

La fugacité en oxygène est imposée aux échantillons (billes de verre d'environ 30 mg) grâce à un mélange de gaz $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$. Les échantillons sont suspendus dans le four à l'aide d'un fil de platine (fil de rhénium pour fo₂ = 10⁻¹³ atm) et sont laissés 24 heures à 1400 °C afin d'atteindre les équilibres chimiques. Nous verrons dans la partie suivante que ce temps est suffisant. La trempe à l'air de petits échantillons permet de limiter au maximum la précipitation d'oxyde d'uranium lors du refroidissement.

Il est à noter un changement de terminologie des échantillons entre la publication et le manuscrit. Les verres C0, C1, C2 et C3 dans la publication correspondent respectivement aux

⁴ Pour rappel, les teneurs en uranium sont exprimées en %_{mass.} ou %_{mol.} d'UO₂, quelle que soit la fo₂ considérée, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

verres C6, C8, C10 et C12 du manuscrit tandis que les verres M1, M2 et M3 correspondent respectivement aux verres M10, M12 et M14.

b) <u>Solubilité de l'uranium dans les systèmes CAS et MAS. Validation de l'atteinte</u> <u>de l'équilibre</u>

On rappelle que la limite de solubilité de l'uranium se réfère à la concentration maximale d'uranium au sein de la matrice vitreuse en équilibre avec des cristaux d'oxyde d'uranium, comme présenté au chapitre I. Cependant, cette publication ne traite pas des cristaux d'uranium présents dans la matrice vitreuse. Cette étude est présentée plus loin dans le chapitre (partie III).

Afin de déterminer la solubilité de l'uranium, nous avons établi, dans un premier temps, que les cristaux d'uranium et la fonte étaient en équilibre. Pour cela, nous avons vérifié l'homogénéité de la concentration en uranium dans les matrices vitreuses en effectuant une série de 30 pointés EDS à la surface des billes de verre polies. Nous avons aussi vérifié que les cristaux d'uranium n'ont pas été formés lors de la trempe en effectuant des profils EDS à proximité des cristaux. Ceux-ci ont montré l'absence de gradient de concentration d'uranium à l'interface verre/cristal.

Une comparaison entre deux durées d'affinage à fo_2 imposée a été effectuée pour l'une des expérimentations. Pour $fo_2 = 10^{-9.7}$ atm, les sept compositions ont subi un traitement respectivement de 6 heures et de 24 heures. La teneur en uranium au sein de la matrice vitreuse est tracée sur la Figure 40 et les compositions des verres sont compilées dans le Tableau 16.



Figure 40. Teneur en uranium (‰_{mol.}) pour les verres (gauche) de la série UC et (droite) de la série UM. La fugacité en oxygène imposée aux échantillons est de 10^{-9.7} atm. Les résultats présentés sont la moyenne de 30 pointés EDS.

La teneur en uranium est similaire dans les deux expérimentations. Dans le cas des échantillons UC6 à UC10, les teneurs mesurées sont très proches. Dans le cas de l'échantillon UC12, une teneur légèrement plus faible est obtenue dans l'échantillon élaboré pendant 24 heures. Pour les trois échantillons de la série UM, les teneurs obtenues après un traitement de 6 heures et de 24 heures sont sensiblement égales.

Le Tableau 16 répertorie les compositions des différents verres. Les compositions des verres élaborés pendant 6 et 24 heures sont semblables. On notera cependant un écart-type

beaucoup plus élevé dans le cas des échantillons élaborés pendant 6 heures, signifiant que la matrice vitreuse n'est pas complétement homogène.

En revanche, un traitement de 24 heures permet d'obtenir une matrice homogène et d'atteindre l'équilibre.

Tableau 16. Compositions des échantillons après traitement thermique de 6 heures et 24 heures à $fo_2 = 10^{-9.7}$ atm. Les écarts-type sont calculés à partir de la reproductibilité de 30 analyses EDS.

				Oxydes	(% _{mass.})		
	Temps passé dans le four (heures)	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	UO2	SiO2	Na ₂ O
	6	10.64±0.31	28.66±0.76	/	9.89±0.26	50.65±0.65	0.16±0.10
000	24	10.36±0.07	29.14±0.13	/	9.92±0.06	50.58±0.09	/
	6	13.49±0.50	28.12±0.99 / 8.74±0.2 28.10±0.13 / 8.57±0.0 27.93±1.03 / 7.78±0.2	8.74±0.23	49.47±0.72	0.18±0.08	
008	24	13.44±0.08	28.10±0.13	/	8.57±0.09	49.80±0.09	0.09±0.07
	6	16.15±0.52	27.93±1.03	/	7.78±0.25	48.00±0.76	0.14±0.10
0010	24	15.83±0.07	28.39±0.12	/	7.67±0.07	48.03±0.10	0.08±0.06
	6	18.39±0.16	28.03±0.37	/	7.24±0.15	46.34±0.37	/
0012	24	19.05±0.09	27.24±0.14	/	6.64±0.09	46.99±0.07	0.08±0.06
	6	17.01±0.66	/	24.64±1.42	6.11±0.81	51.28±2.06	0.95±0.76
	24	17.23±0.06	/	23.04±0.09	6.29±0.07	52.37±0.13	1.08±0.13
	6	19.57±0.25	/	23.51±0.42	6.14±0.50	50.12±0.42	0.66±0.23
UIVITZ	24	19.98±0.05	/	22.71±0.08	6.11±0.08	50.01±0.10	1.19±0.08
	6	22.12±0.18	/	22.79±0.45	5.91±0.34	48.30±0.66	0.88±0.29
UIVI I 4	24	22.50±0.05	/	21.87±0.05	6.04±0.08	48.38±0.09	1.21±0.08

c) Limite de solubilité de l'uranium

Dans cette publication, nous avons montré que la solubilité de l'uranium est dépendante des conditions redox imposées ainsi que de la composition de la matrice vitreuse.

Pour la série UC, l'absence de cristallisation et une teneur environ égale à $5.5 \,\%_{mol.} d'UO_2$ dans la matrice vitreuse (correspondant à la teneur en uranium introduite) pour les verres élaborés sous air indique que la limite de solubilité de l'uranium n'est pas atteinte (Figure 41). La diminution de la fugacité en oxygène entraine une diminution de la solubilité de l'uranium jusqu'à atteindre un palier, aux alentours de $10^{-9.7}$ atm, à partir duquel la solubilité de l'uranium se stabilise. De plus, l'augmentation de la teneur en alumine a un effet significatif sur la solubilité de l'uranium. Pour log(fo₂) = -16, la limite de solubilité de l'uranium pour le verre UC0 est de 2.2 $\%_{mol.}$ d'UO₂ tandis que pour le verre UC3, la limite de solubilité de l'uranium est de 1.6 $\%_{mol.}$ d'UO₂ (Figure 41).



Figure 41. Solubilité de l'uranium (%_{mol.}) pour les verres (gauche) de la série UC et (droite) de la série UM en fonction du logarithme de la fugacité en oxygène. Les verres UC0 à UC3 correspondent respectivement aux verres UC6 à UC12 et les verres UM1 à UM3 correspondent respectivement aux verres UM10 à UM14.

La substitution du calcium par du magnésium modifie le comportement de l'uranium. Comme pour la série UC, la limite de solubilité de l'uranium diminue jusqu'à atteindre un plateau. Cependant, pour les deux fugacités en oxygène les plus oxydantes ($\log(fo_2) = -0.7$ et $\log(fo_2) = -3$), nous avons montré que l'uranium se volatilisait, induisant une forte baisse de la teneur en uranium au sein de la matrice vitreuse. Contrairement à la série UC, nous avons montré que l'augmentation de la teneur en alumine dans la série UM n'affectait pas la limite de solubilité de l'uranium. Pour $\log(fo_2) = -16$, la limite de solubilité de l'uranium pour les verres de la série UM est de 1.5 $\%_{mol.}$ d'UO₂ (Figure 41).

d) Discussion des résultats et interprétation

Quelle que soit la série de verre, nous avons émis l'hypothèse que la diminution de la solubilité de l'uranium avec la fugacité en oxygène était due à la réduction progressive de l'U^{+VI} en U^{+V} puis en U^{+IV}. Nous avons émis une seconde hypothèse quant à la stabilisation de la solubilité de l'uranium pour des fugacités en oxygène inférieures à 10^{-9.7} atm, en supposant que cette stabilisation était due à la présence unique d'U^{+IV} dans les matrices vitreuses. Nous verrons

dans le chapitre suivant que la première hypothèse sera confirmée tandis que la seconde sera réfutée.

L'impact de la teneur en aluminium dans les verres sur la solubilité de l'uranium est différent entre les deux séries de verres. Dans le cas de la série UC, l'augmentation de la teneur en aluminium diminue la solubilité de l'uranium tandis que pour la série UM, aucun impact significatif n'est mis en évidence. Cette différence de comportement démontre la différence de rôle entre le magnésium et le calcium dans le réseau vitreux. De plus, on a émis l'hypothèse que la coordinance de l'aluminium, et donc son rôle dans les matrices vitreuses, pouvait avoir un effet sur la solubilité de l'uranium. Dans les verres de la série UM, une plus grande proportion d'aluminium en coordinance 5 serait présente en comparaison à la série UC. Le rôle de l'aluminium en coordinance 5 est encore largement discuté à ce jour, mais cet aluminium semble augmenter la connectivité du réseau de tétraèdres et ainsi la polymérisation du réseau vitreux.

La seconde différence notable entre les deux séries de verre UC et UM est la volatilisation de l'uranium en conditions oxydantes pour la série UM. Cette volatilisation a été mise en évidence par une baisse de la teneur en uranium dans les verres au cours du temps. De plus, un dépôt d'uranium a pu être constaté sur les parois du four. Nous avons supposé que l'U^{+VI} se volatilise dans ces verres, de par sa plus grande présence en conditions oxydantes et l'absence de volatilisation pour des fugacités en oxygène plus basses. Il est admis que l'uranium sous sa forme oxydée (U^{+VI}) est volatil selon l'équation 35 (Ackermann & Chang, 1973; Alexander, 2005) :

$$\frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{1}{6}O_2 = UO_{3(g)}$$
 Équation 35

Enfin, nous avons émis l'hypothèse que le calcium est plus favorable à la stabilisation de l'uranium (+VI) dans la fonte verrière que le magnésium.

Des analyses RMN-MAS ont été entamées pour valider ou non l'impact de la coordinance de l'aluminium sur la solubilité de l'uranium, tout comme l'impact de l'ion modificateur sur le réseau vitreux en présence d'uranium, mais n'ont pas encore permis d'avoir des conclusions définitives.

II. Publication

Solubility of uranium oxide in ternary aluminosilicate glass melts

Olivier Podda^{1,2*}, Laurent Tissandier², Annabelle Laplace¹, Etienne Deloule²

¹CEA, DES, ISEC, DE2D, Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement, Univ. Montpellier, Marcoule, France

²Université de Lorraine, CNRS, CRPG, 54500 Vandoeuvre les Nancy, France

*Corresponding Author, E-mail: olivier.podda@cea.fr

Highlights

- Uranium solubility was determined in two simplified glass systems over a wide redox range
- The effect of aluminum content is attributed to the proportion of ^[5]Al
- Uranium volatilization in each MAS system glass was observed under oxidizing atmospheres

Abstract

Uranium solubility was measured in melts belonging to the CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) and MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) systems using the Pt wire loop technique, enabling independent control of the temperature (1400°C), glass composition, and oxygen fugacity (-16.1<log(fO_2)<-0.7). The low sample masses allowed the equilibrium state to be reached quickly and rapid quenching of the glasses was performed in order to immobilize each system as close as possible to the molten state. The compositions of the different quenched glasses were analyzed by EDS. Uranium solubility decreased with decreasing oxygen fugacity, highlighting the lower solubility of uranium at reduced oxidation states. For each system, uranium solubility was constant from $log(fO_2)$ <-9.7. Moreover, different uranium behavior was evidenced between the two ternary systems. Modification of the Al content affected only uranium solubility in the CAS compositions, while uranium volatilization for oxidizing conditions was noted in the MAS system. This difference in behavior may be attributed to structural changes and probably to the variable proportions of ^[5]Al in each glass system.

KEYWORDS: Uranium, solubility, aluminosilicate glass melt, oxidation states

1. INTRODUCTION

The immobilization of highly radioactive waste using a vitrification process has been used for many decades [1] [2] [3]. This process reduces the migration or dispersion potential of radionuclides [4] by their chemical incorporation into the structure of a glass matrix. The process is now under investigation for conditioning Intermediate Level Waste – Long Life (ILW-LL) from production activities or from decommissioning, using aluminosilicate glasses as host matrices. These very diverse wastes are highly contaminated with actinides, some of them are largely contaminated with uranium, and metals can be present. The aim of the process is to solubilize actinides in the molten glass while ensuring the decontamination and melting of the metallic parts. This means many additional constraints for the industrial process, such as a potentially higher temperature in order to fuse and decontaminate the metallic parts, or a wide range of glass compositions and redox conditions. It is therefore essential to understand uranium behavior in glass melts thoroughly in order to predict the different phenomena occurring in nuclear waste immobilization [5], and more generally in U chemistry [6].

Uranium behavior in glass-forming systems is complex, due to the presence of various oxidation states. Many studies [7] [8] [9] [10] have shown that uranium can be stabilized as U^{VI}, U^V, and U^{IV} in aluminosilicate, borosilicate, and phosphate glasses. To the authors' knowledge, only one study has shown that uranium can stabilize into U^{III} at very reduced atmospheres [11]. U^{VI} occurs in the melts as the uranyl ion (UO₂²⁺) with four to six U-O_{eq} equatorial bonds (\approx 2.21-2.25 Å) and two U-O_{ax} axial bonds (≈ 1.77-1.85 Å) [8] [10] [12]. The planar structure of the uranyl ion could explain the high solubility of U^{VI} in melts. In fact, when this oxidation state is predominant, uranium solubility in silicate glasses can easily reach 15 mol% UO₂ [7] [11]. U^v seems to occur in a moderately distorted polyhedral shape with U^v-O≈2.19-2.24 Å [8]. However, this oxidation state is hard to study and data on its solubility are almost inexistent because U^V is always detected in equilibrium with U^{VI} and/or U^{IV}. According to Schreiber and al., the solubility of the uranium pentavalent state is closer to U^{VI} than U^{IV} [13], while according to Chevreux and al. U^V solubility is near U^{IV} [14]. The uranium tetravalent state occurs in less distorted octahedra with U^{IV}-O≈2.26-2.29 Å [8]. Unlike U^{VI}, when U^{IV} is predominant, uranium solubility can barely reach 5 mol% in silicates [15]. Finally, many parameters can affect uranium solubility and the distribution of uranium oxidation states. Reduced species are favored by high temperatures and low oxygen fugacity, while the opposite conditions favor oxidized species. The composition effects are difficult to interpret. Changing the composition of a glass causes a change in the glass network, but also affects the values of the redox activity coefficients and the glass basicity. However, increasing the glass basicity seems to favor oxidized species [16]. Mutual interactions between redox couples - for example with cerium - can also perturb the uranium redox equilibrium [17] [18]. It is therefore essential to control all parameters during the elaboration of U-doped glasses in order to accurately study uranium solubility in melts. Very little data about uranium solubility in glasses melted in intermediate and reducing conditions has been given in the literature [7] [15] [19]. Moreover, many authors do not specify how they define uranium solubility, and experimental conditions are not always explicitly stated, making the interpretation of uranium solubility even harder.

The main purpose of this paper is to describe the uranium behavior in a glass melt under various redox conditions, and then to determine uranium solubility as a function of the glass composition and the redox conditions. We present uranium solubility data in two aluminosilicate systems (CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂) melted under oxygen fugacities ranging from 0.21 (air) to $10^{-16.1}$ atm. Under these conditions, all uranium oxidation states could be investigated. Uranium crystallization is not investigated in this paper.

2. ANALYTICAL PROCEDURE

During this study, uranium solubility in aluminosilicate glass melts was analyzed. To do so, seven Ufree compositions (four in the ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂ and three in the ternary system MgO-Al₂O₃-SiO₂) were first synthesized. In each ternary system, there were two endmembers, with different Al₂O₃ contents, and one or two intermediate compositions. These glasses were the host matrices into which uranium was incorporated. To accelerate the equilibrium within the glass melt and to quench the glass structure as close as possible to its molten state, small quantities of glass were used (< 50mg). The experiments were performed at nine different oxygen fugacities.

2.1 SYNTHESIS OF U-FREE COMPOSITIONS

The ternary aluminosilicate glass compositions used in this study are given in Table 1. The aluminum content was steadily increased in each glass series while keeping the SiO₂/CaO or SiO₂/MgO ratio constant. The glasses were prepared with the following commercial precursors: SiO₂ (Sifraco, purity \geq 99.4%); Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, purity \geq 98%); CaO (Sigma-Aldrich, purity \geq 99.9%); MgO (Prolabo, purity \geq 96%). After weighing the required amounts of precursors, the mixtures (\approx 200g for each endmember) were blended in an automatic mixer. C0 and C3 glasses were fused at 1400°C for 3 hours in a platinum crucible (Pt-10%Rh), under air in a muffle furnace. M1 and M3 glasses were fused at 1500°C for 3 hours, then equilibrated at 1400°C for 1 hour, also in a platinum crucible and under air. The glass melts were quenched to solid glasses on a stainless steel plate. The amorphous character of the endmembers (C0, C3, M1, and M3) were verified by scanning electron microscopy (Zeiss supra 55, operating at 15kV, using Esprit 2.2 as software), and the homogeneity and composition were assessed by energy dispersive spectroscopy (EDS) with an XFlash 4010 detector and a 15kV accelerating voltage. Glasses were then ground in a planetary mill. Glasses C1, C2, and M2 were obtained by mixing appropriate amounts of the two endmember compositions and further grinding in a planetary mill. To compare the C and M series, M1 and M2 glasses were obtained by a molar substitution of CaO by MgO from the C2 and C3 glasses respectively.

Glass	C0 (mol%)	C1 (mol%)	C2 (mol%)	C3 (mol%)	M1 (mol%)	M2 (mol%)	M3 (mol%)
SiO ₂	57.43 (57.88)	56.28	55.13	53.98 (53.08)	55.13 (54.08)	53.98	52.83 (51.72)
Al ₂ O ₃	6.25 (6.51)	8.13	10.00	11.88 (12.20)	10.00 (10.12)	11.88	13.75 (13.85)
CaO	36.32 (35.61)	35.59	34.87	34.14 (34.72)	0	0	0
MgO	0	0	0	0	34.87 (35.79)	34.14	33.41 (34.43)

Table 1 : Initial nominal glass compositions (mol%). For endmembers, EDS analysis results are shown in brackets.

2.2 SYNTHESIS OF U-DOPED COMPOSITIONS

As uranium is in its most soluble form under oxidizing conditions, doping experiments were performed under atmospheric conditions to ensure a maximum uranium incorporation in the glass melt. The uranium used in this study was natural material from which all the descendant elements had been removed. It was added as U_3O_8 raw material to the initial glasses at 20wt% UO_2 (~5.5 mol%). The resulting glass and U_3O_8 powders (\approx 500mg) were placed in a platinum crucible (Ø=10mm, h=10mm) in a muffle furnace for 3 hours at 1400°C. The resulting glasses were then quenched in air. Pieces of each glass were prepared for SEM and EDS analyses in order to assess the absence of crystallization (Figure 1) and the homogeneity of the glass matrices (Table 2). All the samples were homogeneous and crystalfree. Sodium contaminations were detected in the UM glass series, likely coming from previous experiments in the same furnace. The remaining glasses were subsequently ground in a planetary mill.



Figure 1. SEM images of (a) UC0 glass and (b) UM3 glass

Glass	UC0	UC1	UC2	UC3	UM1	UM2	UM3
	(mol%)						
SiO ₂	53.69±0.80	53.28±0.55	51.63±0.45	50.71±0.18	51.78±0.46	49.82±0.15	48.59±0.14
	(54.35)	(53.22)	(52.1)	(50.98)	(52.35)	(51.22)	(50.09)
Al ₂ O ₃	6.26±0.15	8.42±0.10	10.35±0.09	12.15±0.07	9.80±0.06	11.44±0.08	13.28±0.08
	(5.92)	(7.69)	(9.45)	(11.22)	(9.50)	(11.27)	(13.04)
CaO	34.12±0.32 (34.37)	33.14±0.28 (33.66)	32.26±0.23 (32.95)	31.84±0.17 (32.24)	/	/	/
MgO	/	/	/	/	32.81±0.63 (33.11)	33.25±0.16 (32.39)	32.85±0.11 (31.68)
UO ₂	5.93±0.77	5.16±0.39	5.75±0.45	5.30±0.10	5.37±0.09	5.29±0.07	5.10±0.11
	(5.37)	(5.43)	(5.50)	(5.57)	(5.04)	(5.12)	(5.20)
Na ₂ O	/	/	/	/	0.23±0.09 (0)	0. 20±0.07 (0)	0.18±0.07 (0)

Table 2: EDS analyses (mol%) of U-doped glasses. Nominal compositions are shown in brackets. Standard deviations were based on the reproducibility of 15 EDS analyses for each glass.

2.3 OXYGEN FUGACITY IMPOSITION

Nine oxygen fugacities were used in the range $\log(fO_2)$ =-0.7 to -16.1 (Table 3). Except for $\log(fO_2)$ =-16.1, the samples were synthetized using the wire loop technique [20] [21]. Approximately 30 milligrams of uranium-doped glass powder were mixed with polyvinyl alcohol and hung on a platinum wire (or a rhenium wire for $\log(fO_2) = 10^{-13}$ atm). Each sample was then attached to an alumina rod and placed in a tubular furnace at 1400°C for 24 hours. The oxygen fugacity was controlled by appropriately calibrated amounts of $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$ gas mixtures. For $\log(fO_2)$ =-16.1, the samples were placed in a graphite crucible

 $Log(fO_2)$ -7.5 -9.7 -13 -16.1 -3 -4.5 -5.5 -11 (dimensionless, with fO2 (atm)) 0 $%CO_2$ 100 99.1 97.2 78.3 21.7 6.0 0.6 Gas mixture (% by volume) %CO 0 0.9 2.8 21.7 78.3 94.0 99.4 100

under a CO_(g) atmosphere. After 24 hours, the melt was quenched in air. Due to the low sample mass, the glass matrix quenched in a state equivalent to the molten condition.

Table 3: Oxygen fugacity values imposed by a gas mixture at 1400°C. For $log(f_{O_2})$ =-16.1, a graphite crucible was used.

2.4 URANIUM SOLUBILITY MEASUREMENTS

In this study, uranium solubility refers to the maximum U concentration (expressed as UO₂ mol%) in a glass matrix in equilibrium with uranium oxide crystals, i.e. when the saturation of uranium in the melt is reached. Since a large quantity of uranium was added, U-oxide crystals should have been present in equilibrium with the vitreous phase and confirm that uranium solubility limit was reached.

The quenched glass samples were embedded in epoxy resin, polished, and carbon coated before being characterized. The glass compositions were determined using a Jeol-JSM 6510 scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) with an XFlash 5030 detector. The Esprit 2.2 software was used. All SEM photos shown in this study were acquired in back-scattered electron mode (BSE). The conditions for EDS analyses involved a 15kV acceleration voltage, using virtual controls for the element quantifications. The glass compositions listed here are the average of 30 analyses with 1 σ of uncertainties, corresponding to the standard deviation for the glass samples (15 analyses for checking the compositions, Table 2).

XRD analyses were not performed in this study. When no crystallization was visible on the SEM images, an observation by optical microscopy in transmission mode was carried out on the glass sample to confirm the absence of crystals.

3. RESULTS

The objective of this work was to study uranium solubility in CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ aluminosilicate glass melts by measuring the uranium concentration in the melt, expressed as mol% UO₂. Experiments were performed over a wide redox range (from $10^{-0.7}$ atm to 10^{-16} atm) in order to gradually reduce U^{VI} to U^{IV} and determine the evolution of U solubility. Several features were developed in this study:

- (1) Validation of the equilibrium state in the samples
- (2) Uranium solubility study in each ternary system
- (3) Impact of the aluminum content in each ternary system
- (4) Comparison of the results for the two systems

3.1 URANIUM BEHAVIOR IN THE MELT

In order to study uranium solubility in aluminosilicate glass melts, it is necessary to check whether equilibrium had been attained within the melt. Figure 2 shows SEM images of the UC2 glasses for four different redox conditions. None of the glasses synthetized under air (Figure 2a) present uranium crystals. This observation and further EDS analyses proved that the uranium solubility limit was not reached for any of the samples elaborated at $fO_2 = 0.21$ atm. As expected, as the oxygen fugacity decreases, the number of crystals increases. It would appear that less and less uranium can solubilize in the glass melt, and the excess U is incorporated into newly-formed crystals. As mentioned in a previous publication [14], two crystal types could be observed. The first morphology is isometric and euhedral crystals less than 20µm in size. The second morphology corresponds to dendritic crystals, whose size can easily exceed 100µm. Contrary to the UM series, EDS analyses performed on UC glasses revealed that these crystals are not pure uranium oxide, but may contain calcium impurities.



Figure 2. SEM images of UC2 glass samples at (a) $log(f_{0_2}) = -0.7$; (b) $log(f_{0_2}) = -3$; (c) $log(f_{0_2}) = -7.5$; (d) $log(f_{0_2}) = -16.1$.

Uranium and silicon concentration profiles were acquired in the vicinity of the crystals (Figure 3). These profiles show that the uranium content increases abruptly when the amorphous matrix/crystal boundary is crossed, while in the glass, its concentration remains uniform. This observation leads to the conclusion that the melt is in equilibrium with uranium crystals, and that the crystals were formed by saturation and not during the quenching step. Even if a crystal overgrowth occurs during this fast cooling, it is very limited because there is no gradient within a few microns from the crystals. Additional evidence proving that the glass melt is in equilibrium with the crystals comes from the absence of a concentration gradient within the matrix, as shown by the set of 30 EDS analyses spread over the entire glassy part of the sample (Figure 4). These observations led to the conclusion that the equilibrium between the melt and the crystals was established in our samples. It should also be noted that some samples were contaminated with Na₂O up to 3 mol% (see Table S1 in supplementary data), certainly coming from the sample synthesis.



Figure 3. Uranium and silicon concentration profile



Figure 4. Total uranium content in mol% UO₂ measured by EDS analyses for each UC glasses synthetized at $log(fo_2) = -9.7$

3.2 URANIUM SOLUBILITY

3.2.1 CAS system

The total uranium content in the melt, expressed as $UO_2 \text{ mol}\%$, was plotted as a function of the oxygen fugacity imposed for the different glass compositions in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system (Figure 5). All data are available in Table S1 in the Supplementary Data.

All the compositions followed a similar trend. All the samples elaborated under air ($f_{O_2}=10^{-0.7}$ atm) exhibit a U content around 5.5mol% (~20 wt%, the nominal composition) and no crystals are present in the SEM images (Figure 2a). This indicates that uranium solubility was not reached, and was higher than 5.5mol% UO₂ under air. For oxygen fugacities from 10⁻³ atm down to 10^{-9.7} atm, the uranium solubility progressively decreased, while it seems to have remained constant in more reducing conditions ($f_{O_2} < 10^{-9.7}$).

On the other hand, uranium solubility was clearly affected by the aluminum content. For this system, decreasing the aluminum content (from UC3 to UC0 glass) increased the uranium solubility, with uranium oxide being about 1.5 times more soluble in UC0 than in UC3, whatever the f_{O_2} .



Figure 5. Total uranium content reported as mol% UO₂ as a function of oxygen fugacity for UC glasses. Equilibration temperature was 1400°C for 24h. Error bars represent the standard deviation based on reproducibility of 30 EDS analyses for each sample. Dotted lines represent polynomial regressions (degree 2) between $log(fo_2)=-3$ and $log(fo_2)=-9.7$ and simple linear regressions between $log(fo_2)=-9.7$ and $log(fo_2)=-16.1$.

3.2.2 MAS system

As for the CAS system, the total uranium content in the melt is expressed as a function of the imposed oxygen fugacity for different glass compositions in the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system (Figure 6). From $10^{-4.5}$ atm to $10^{-9.7}$ atm, the decrease in uranium solubility (~2.56 mol% to ~1.40 mol%) was similar to the CAS system and a plateau was reached at around $fO_2=10^{-9.7}$ atm. The uranium solubility of these glasses was slightly lower than UC3 uranium solubility. Nevertheless, unlike the UC system, changes in the aluminum content in the UM series had no impact on uranium solubility.



Figure 6. Total uranium content reported as mol% UO₂ as a function of oxygen fugacities for each UM glass. Equilibration temperature was 1400°C for 24h. Error bars represent the standard deviation based on reproducibility of 30 EDS analyses for each sample. Dotted lines represent polynomial regressions (degree 2) between $log(fo_2)$ =-4.5 and $log(fo_2)$ =-9.7 and simple linear regressions between $log(fo_2)$ =-9.7 and $log(fo_2)$ =-16.1.

However, for the two most oxidizing conditions ($f_{0_2}=10^{-0.7}$ atm and $f_{0_2}=10^{-3}$ atm), the results did not follow the trend observed for the CAS compositions. For these samples, the U contents were drastically lower than in the initial doped glasses (Table 2), even though the most soluble U^{VI} should be the dominant oxidation state. Moreover, as no crystals could be observed in these 6 glass beads, uranium was probably lost by volatilization. To check this possibility, small samples of glasses from the UM series were placed in a vertical furnace at 1400°C under air and for different durations. From the initial U-doped glass compositions (see section 2.2 and Table 2), samples (see Table S2 in Supplementary Data) show a clear progressive decrease in their uranium content without any crystallization (Figure 7). After 40 hours spent in the furnace, only ~10% of the initial U was still present in the glass matrices. It can be noted that uranium content at 24 hours (Figure 7) are close to those in Figure 6 at log(f_{0_2})=-0.7, i.e between 1.5 and 2 mol% UO₂.



Figure 7. Uranium volatilization in the UM glass series under air.

4. **DISCUSSION**

All the results will now be discussed in the following two paragraphs. The first deals with uranium solubility in the two different systems (UC and UM glass series) regardless of any effect of the composition. The second discusses the effect of the aluminum content on both uranium solubility and volatilization.

4.1 URANIUM SOLUBILITY

Whatever the composition, uranium solubility decreased as the oxygen fugacity lowered. For the UC glass samples prepared under air, the absence of crystallization (as seen in the SEM images - Figure 2a) indicates that the uranium solubility limit was not reached. In more reducing environments and whatever the aluminum content for each system, uranium solubility decreased until it reached a plateau at around 10^{-9.7} atm (Figure 5 and Figure 6). For lower oxygen fugacities, uranium solubility seems stable. Under an oxidizing atmosphere, more than 5 mol% UO₂ could be incorporated in the melt at 1400°C, whereas in a reduced atmosphere, between 1.4 mol% and 2.2 mol% UO₂ were incorporated.

It is well known that the oxygen fugacity imposed modifies the redox equilibria U^{V_1} - U^{V_2} - U^{V_2} . At $f_{O_2} = 0.21$ atm, we expected a large majority of U^{V_1} in the melt, leading to a significant solubility (Table 4). This was not reached for our samples. For a lower temperature (1250°C), Chevreux & al. determined that U^{V_1} was the sole oxidation state in their samples [14]. However, at 1400°C there is a possibility that uranium in the U^V form is also present. For a multivalent element such as uranium, high temperatures increase the proportion of reduced species. For an even higher processing temperature (1500°C), Schreiber estimated the presence of U^V at more than 50% of the total uranium in aluminosilicate melts [13]. When the oxygen fugacity decreases, the U^{V_1} oxidation state is progressively reduced to the U^V and then to the U^{IV} species. These two oxidation states are less soluble than U^{V_1} species. Then, at $f_{O_2} = 10^{-3}$ and lower, the glass melt becomes supersaturated and uranium oxide crystals precipitate (Figure 2b, c and d) until a crystal/melt equilibrium is reached.

Conditions	Glass type	Sample name	fo₂ (atm)	T(°C)	Uranium solubility	Crystallization	Ref
	Aluminosilicates	UC0	air	1400	At least 5.5 mol% UO ₂	Absence of crystallization	This study
	Aluminosilicates	UC0-UC3	10 ⁻³	1400	Between 5 and 3 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
Ovidizing	Aluminosilicates	AU4	air	1400	At least 4.2 mol% UO ₂	Absence of crystallization	[14]
C/ddi_iiig	Borosilicate	U-5	air	1100	At least 4.8 mol% UO ₃	Absence of crystallization	[22]
	Aluminosilicates	S-6	air	1250	At least 5.9 mol% UO ₂	Absence of crystallization	[23]
	Aluminosilicates	S-7	air	1250	6.8 mol% UO2	Presence of crystallization	[23]
	Aluminosilicate	All samples	10 ^{-4.5}	1400	Between 4.1 and 2.5 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
	Aluminosilicate	All samples	10 ^{-5.5}	1400	Between 3.5 and 1.8 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
	Aluminosilicate	All samples	10 ^{-7.5}	1400	Between 2.9 and 1.5 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
	Aluminosilicate	DI2	~10 ⁻⁷	~1450	0.7 mol% UO2	Absence of crystallization	[8]
Intermediate	Aluminosilicate	AU4-NNO	10 ^{-7.1}	1250	2.3 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
	Aluminosilicate	AU4- NNO2	10 ^{-5.8}	1400	2.1 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
	Aluminosilicate	BU4- NNO2	10 ^{-5.6}	1400	2.9 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
	Potassium aluminosilicate	A 100 K1	10 ⁻⁸	1450	4.18 mol% U ₃ O ₆	Presence of crystallization	[7]
	Potassium aluminosilicate	A 107 B4	10 ⁻⁸	1450	0.06 mol% U ₃ O ₆	Presence of crystallization	[7]
	Aluminosilicate	All samples	10 ^{-9.7}	1400	Between 2.5 and 1.4 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
	Aluminosilicate	All samples	10 ⁻¹¹	1400	Between 2.4 and 1.4 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
Peducing	Aluminosilicate	All samples	10 ⁻¹³	1400	Between 2.4 and 1.4 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
Reducing	Aluminosilicate	All samples	10 ^{-16.1}	1400	Between 2.4 and 1.4 mol% UO ₂	Presence of crystallization	This study
	Aluminosilicate	AU4-IW2	10 ^{-9.7}	1400	1.9 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
	Aluminosilicate	BU4-IW2	10 ^{-9.7}	1400	1.9 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]

Aluminosilicate	AU4-IW	10 ^{-11.3}	1250	1.2 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
Aluminosilicate	BU4-C2	1 0 ⁻¹³	1400	1.7 mol% UO2	Presence of crystallization	[14]
Aluminosilicate	AU4-C	10 ⁻¹⁵	1250	1 mol% UO ₂	Presence of crystallization	[14]
Aluminosilicate	DI1	~10 ⁻¹⁰	~1450	0.7 mol% UO2	Absence of crystallization	[8]

Table 4. Uranium solubility for different conditions, together with data reported in the literature for comparison.

As shown in Figure 5 (between $log(fO_2)=-3$ and $log(fO_2)=-9.7$) and Figure 6 (between $log(fO_2)=-4.5$ and $log(fO_2)=-9.7$), uranium solubility is at least divided by a factor 2. Within this range, our data do not allow a conclusion as to which oxidation state is predominant. However, it seems highly probable that this solubility decrease is related to the progressive reduction of U^{VI} (assumed as predominant under air) with decreasing fO_2 . For both systems, between $log(fO_2)=-9.7$ and $log(fO_2)=-16.1$, the stable solubilities suggests that no further reduction of uranium occurs and that solubility is governed by U^{IV}. However without XANES analyses, it is important to remain cautious regarding the proportions of the uranium oxidation states.

The results of these experiments are in agreement with previous studies. Table 4 compares our results with some other studies for different ranges of redox conditions, and similar glass types and elaboration temperatures. It is important to take care when comparing data (redox conditions, glass compositions are not always the same), but our results are in the same range as the previous data. Under oxidizing conditions, high uranium solubility is found in glasses due to the high solubility of U^{VI}. Moreover, to our knowledge there is no precise data on uranium crystals under oxidizing conditions (crystals were found in [23] but were not discussed). This may be explained by i) a very high U-solubility in O_2 -rich environments, never reached experimentally, or ii) a quick evaporation of U-species preventing the formation of crystals at the solubility limit. Under intermediate and reducing conditions, our data are in the same order of magnitude as the results reported in the literature.

In order to understand uranium solubility in glass melts, it seems necessary to know the uranium oxidation state distribution over the redox range. This information is important to understand which oxidation state controls uranium solubility, a question still under discussion. Further XAS experiments will be performed on new UC0, UC3, and UM2 samples, equilibrated at different f_{O_2} , in order to know the oxidation state distribution and try to predict U^V solubility.

4.2 ALUMINUM EFFECT ON URANIUM BEHAVIOR

In both systems, the aluminum content was progressively increased, from 5.92 mol% to 11.22 mol% for UC glasses and from 9.50 mol% to 13.04 mol% for UM glasses (Table 2). The modifications to the AI content only affected uranium solubility for the UC glass series (Figure 8). This behavior discrepancy is a demonstration of the different structural roles of Mg and Ca in the silicate melt network, and can also be related to the aluminum coordination.


Figure 8. Aluminum effect on uranium solubility for glasses elaborated at $log(f_{0_2})$ =-5.5. Error bars represent the standard deviation based on reproducibility of 30 EDS analyses for each sample.

Many authors have studied the coordination distribution of aluminum in CAS and MAS glasses. Within a glass network, aluminum is mostly in coordinance 4, meaning it forms tetrahedra (AIO4)⁻ participating in the network formation but requiring a charge compensator to balance the negative charge. When there are not enough charge compensators within the glass to balance the negative charge of the (AIO4)⁻ tetrahedra, the excess aluminum forms high-coordinated AI species, mainly the ^[5]AI species, with some maybe acting as compensators. In the peralkaline region (CaO/Al₂O₃ or MgO/Al₂O₃ > 1, which was the case in our study), even though alkali earth elements can compensate all the AI, authors have found that some ^[5]AI was still present, and in a significantly higher proportion in MAS glasses than in CAS glasses. For example, in reference [24], the authors show that the substitution for Ca by Mg increased the ^[5]AI proportion from 7.6% to 14.3% of the total aluminum content. In addition, the concentration of fivefold coordinated aluminum systematically increased, while the ratio CaO/Al₂O₃ decreased at constant silica content [25]. All these observations are in accordance with our data. Figure 9a also shows that increasing the Al/(Al+Si) ratio affected the uranium solubility of the UC glass series. For the UC glass series, we can also see that the linear regressions are different as a function of oxygen fugacity.

Under oxidizing conditions, the slopes are steeper and tend to flatten when reaching reducing conditions. However, if we calculate the ratio between the uranium solubility of two glasses of the same oxygen fugacity (for example UC0 and UC3), it can be seen that this ratio remains approximately constant with f_{O_2} (~1.5). Thus, the composition effects on uranium solubility seem to be the same for each oxygen fugacity. For the UM glass series, the increase in the Al/(Al+Si) ratio did not affect uranium solubility (Figure 9b), raising the hypothesis of a different effect of Al in these glasses compared to the UC series. Changes in the proportions of the uranium oxidation states do not seem to affect glass compositions.



Figure 9. Uranium solubility as a function of Al/(Al+Si) ratio for (a) UC glass system and (b) UM glass system. For UC glasses, low Al/(Al+Si) correspond to UC0 glasses and high Al/(Al+Si) correspond to UC3 glasses. Data for $log(fo_2)=-0.7$ are not present on this graph because uranium solubility was not reached in these glasses. For UM glasses, low Al/(Al+Si) correspond to UM1 glasses and high Al/(Al+Si) correspond to UM3 glasses. Data for $log(fo_2)=-0.7$ and $log(fo_2)=-3$ are not present on this graph because uranium solubility was not reached in these glasses. Data for $log(fo_2)=-0.7$ and $log(fo_2)=-3$ are not present on this graph because uranium solubility was not reached in these glasses due to uranium volatilization. Data for $log(fo_2)=-9.7$ to $log(fo_2)=-13$ are also not represented because they are similar to $log(fo_2)=-7.5$ and $log(fo_2)=-16.1$

Uranium volatilization was only detected in the UM glass series, and only under oxidizing atmospheres. It is accepted that uranium in its oxidized form (i.e. U^{VI}) is volatile [26] [27] according to the equation:

$$1/3 U_3 O_8 + 1/6 O_2 = UO_{3(g)} \tag{1}$$

However, this phenomenon appeared only in the UM glass series, meaning that Ca is more favorable to the stabilization of U in the silicate melt network than Mg. Calcium was found in six (or seven)-fold coordinated ions (and showed a similar modifying role to Na ions), while magnesium ions can be found in five-fold but also in four-fold coordination [28] [29] [30]. This suggests two possible roles for magnesium: Mg can compete with aluminum for network forming positions and will not be available for charge compensations of (AIO₄)⁻ tetrahedra, or Mg is localized in tetrahedral interstices of the network, leading to a considerable distortion of the aluminosilicate network [30]. It was also noted that Mg perturbs the aluminosilicate network more than Ca [31]. Thus, all these results indicate that the roles of the different elements in the silicate melts are intimately inter-related, making it difficult to infer the influence of a particular atom without considering the others. Consequently we plan to perform new experiments that will be analyzed through XANES/EXAFS and RMN studies to investigate the structure of these different melts more accurately. This will contribute new insights into the processes responsible for U incorporation in the silicate network.

5. CONCLUSION

To study uranium solubility, two ternary U-doped aluminosilicate systems were used, CAS and MAS, with Al₂O₃ content variations. Each composition was studied over a wide redox range, imposed by a $CO_{(0)}/CO_{2(q)}$ gas mixture. Once equilibrium was reached between the crystals and the melt, a rapid guenching was carried out in order to investigate uranium solubility in the glass melt. The data obtained enabled us to follow the evolution of uranium solubility by a precise wide-range redox imposition. For the atmospheric conditions implemented here, the uranium solubility limit was not reached. Assuming that the uranium is mostly in the U^{VI} form, the solubility of this valence is greater than 5.5 mol%, whatever the composition. A decrease in oxygen fugacity leads to a reduction in the U^{VI} oxidation state, thus increasing the proportions of U^V and then of U^{IV}. Our results show that these oxidation states are much less soluble than UVI, explaining the decrease in uranium solubility. At around 10^{-9.7} atm, uranium solubility stabilizes, suggesting that U^{IV} becomes the predominant oxidation state and imposes solubility. Assuming that U^{V} is the only oxidation state present at $log(fO_2)=-16.1$ (consistent with data from literature), the solubility of U^{IV} is thus between 2.2mol% and 1.4mol% at 1400°C. For the UC glass series, the increase in the aluminum content decreased uranium solubility, while for the UM glass series, no effect was observed. The highest solubility was obtained for calcic glasses with a lower aluminum content. This phenomenon seems to be linked to the different ^[5]Al proportions in the glasses. In order to verify this hypothesis, some planned NMR-MAS experiments will allow us to quantify the ^[5]Al proportions in several glasses. Concerning the MAS system, we highlight the uranium volatilization phenomenon attributed to the somewhat different roles of calcium and magnesium in glass networks.

6. ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the French Atomic Energy Commission (CEA). The authors gratefully acknowledge the help of N. Clavier from the ICSM in providing us with the uranium raw material used in this study. The authors would also like to thank the CRPG director, M. Ford, and the CRPG radiation protection team (C. Kieffer and D. Mangin) for their support and for giving us a room in a supervised area.

7. REFERENCES

- [1] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo and G. Scarinci, "Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(3), pp. 225-239, 2003.
- [2] J. R. Grover, "High-level waste solidification: why we chose glass," *Radioactive Waste Management*, *1(1)*, pp. 1-12, 1980.
- [3] C. H. Oh, Hazardous and radioactive waste treatment technologies handbook, CRC press, 2001.
- [4] M. I. Ojovan, W. E. Lee and S. N. Kalmykov, An introduction to nuclear waste immobilisation, Elsevier, 2019.
- [5] H. D. Schreiber, G. B. Balazs, B. J. Williams and S. M. Andrews, "Structural and redox properties of uranium in Ca-Mg-Al-Silicate glasses," *In Scientific basis for nuclear waste management*, vol. 3, 1981.
- [6] H. D. Schreiber, G. B. Balazs and B. J. Williams, "The chemistry of uranium in synthetic silicate liquids," *In Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 12, pp. 943-945, 1981.
- [7] F. Dominé and B. D. Velde, "Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts," *Bulletin de minéralogie, 108(6)*, pp. 755-765, 1985.
- [8] F. Farges, C. W. Ponader, G. Calas and G. E. Brown Jr, "Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI," *Geochimica* and Cosmochimica Acta, 56(12), pp. 4205-4220, 1992.
- [9] K. I. Maslakov, Y. A. Teterin, S. V. Stefanovsky, S. N. Kalmykov, A. Y. Teterin and K. E. Ivanov, "XPS study of uranium-containing sodium-aluminum-iron-phosphate glasses," *Journal of Alloys and Compounds, 712*, pp. 36-43, 2017.
- [10] S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovskaya, V. Y. Murzin, A. A. Shiryaev and B. F. Myasoedov, "Oxidation state and coordination environment of uranium in sodium iron aluminophosphate glasses," *In Doklady physical chemistry*, Vols. 468, No. 1, pp. 76-79, 2016.
- [11] H. D. Schreiber and G. B. Balazs, "Chemistry of uranium in borosilicate glasses. Pt. 1. Simple base compositions relevant to the immobilisation of nuclear waste.," *Phys. Chem. Glasses; (United Kingdom), 23(5).,* 1982.
- [12] G. S. Knapp, B. W. Veal, D. J. Lam, P. A. P. and H. K. Pan, "EXAFS studies of silicate glasses containing uranium," *Materials Letters*, 2(4), pp. 253-256, 1984.
- [13] H. D. Schreiber, "The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts," *Journal of the Less Common Metals*, 91(1), pp. 129-147, 1983.
- [14] P. Chevreux, L. Tissandier, A. Laplace, T. Vitova, S. Bahl, F. Le Guyadec and E. Deloule, "Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts," *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666, 2021.

- [15] D. J. Lam, B. W. Veal and A. P. Paulikas, "X-ray photoemission spectroscopy (XPS) study of uranium, neptunium and plutonium oxides in silicate-based glasses," 1982.
- [16] H. D. Schreiber, B. K. Kochanowski, C. W. Schreiber, A. B. Morgan, M. T. Coolbaugh and T. G. Dunlap, "Compositional dependence of redox equilibria in sodium silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, *177*, pp. 340-346, 1994.
- [17] H. D. Schreiber, G. B. Balazs and S. J. Kozak, "Chemistry of uranium in glass-forming melts: Redox interactions of uranium with chromium and iron in aluminosilicates," *Journal* of the American Ceramic Society, 66(5), pp. 340-346, 1983.
- [18] H. D. Schreiber, "The chemistry of uranium in glass-forming melts: Redox interactions of U (VI)-U (V)-U (V)-U (IV) with cerium in aluminosilicates," *Journal of Non-Crystalline Solids, 49(1-3),* pp. 189-200, 1982.
- [19] Y. I. Matyunin and S. V. Yudintsev, "Immobilization of U3O8 in borosilicate glass in an induction melter with a cold crucible," *Atomic Energy*, 84(3), pp. 173-178, 1998.
- [20] C. H. Donaldson, R. J. Williams and G. Lofgren, "A sample holding technique for study of crystal growth in silicate melts," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 60(3-4)*, pp. 324-326, 1975.
- [21] D. C. Presnall and N. L. Brenner, "A method for studying iron silicate liquids under reducing conditions with negligible iron loss," *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 38(12), pp. 1785-1788, 1974.
- [22] A. J. Connelly, N. C. Hyatt, K. P. Travis, R. J. Hand, M. C. Stennett, A. S. Gandy and D. C. Apperley, "The effect of uranium oxide additions on the structure of alkali borosilicate glasses.," *Journal of non-crystalline solids*, *378*, pp. 282-289, 2013.
- [23] C. D. Wirkus and D. R. Wilder, "Uranium bearing glasses in the silicate and phosphate systems.," *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146, 1962.
- [24] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J. C. Rifflet and D. Massiot, "Structure of Mg-and Mg/Ca aluminosilicate glasses: 27AI NMR and Raman spectroscopy investigations," *American Mineralogist*, 93(11-12), pp. 1721-1731, 2008.
- [25] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout and D. Massiot, "Local AI site distribution in aluminosilicate glasses by 27AI MQMAS NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2), pp. 180-184, 2007.
- [26] R. J. Ackermann and A. T. Chang, "Thermodynamic characterization of the U3O8– zz phase.," *The Journal of Chemical Thermodynamics, 5(6),* pp. 873-890, 1973.
- [27] C. A. Alexander, "Volatilization of urania under strongly oxidizing conditions," *Journal of nuclear materials, 346(2-3),* pp. 312-318, 2005.
- [28] A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani, U. Segre and A. N. Cormack, "Role of magnesium in soda-lime glasses: insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations," *The Journal of Physical Chemistry C, 112(29),* pp. 11034-11041, 2008.
- [29] D. R. Neuville, L. Cormier, A. M. Flank, V. Briois and D. Massiot, "Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy," *Chemical Geology, 213(1-3),* pp. 153-163, 2004.

- [30] M. Guignard and L. Cormier, "Environments of Mg and Al in MgO–Al2O3–SiO2 glasses: A study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling," *Chemical Geology*, 256(3-4), pp. 111-118, 2008.
- [31] A. Navrotsky, G. Peraudeau, P. McMillan and J. P. Coutures, "A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate," *Geochimica and Cosmochimica Acta, 46(11),* pp. 2039-2047, 1982.
- [32] D. R. Neuville, L. Cormier, D. De Ligny, J. Roux, A. M. Flank and P. Lagarde, "Environments around AI, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature," *American Mineralogist*, 93(1), pp. 228-234, 2008.
- [33] D. J. Lam, B. W. Veal and A. P. Paulikas, "X-ray photoemission spectroscopy (XPS) study of uranium, neptunium and plutonium oxides in silicate-based glasses.," 1982.

III. Etude des précipités d'uranium

Pour rappel, les échantillons en uranium sont synthétisés par la méthode des boucles de platine (Donaldson, et al., 1975). Une bille de poudre de verre dopé avec de l'uranium et mélangée avec de l'alcool polyvinylique est accrochée à une boucle de fil de platine (ou rhénium). Le système (fil + échantillon) est placé dans un four tubulaire vertical parcouru par un flux de gaz CO/CO₂ permettant d'imposer les conditions redox. Les échantillons (billes de verre d'environ 30 mg) subissent une trempe rapide à l'air.

Lorsque la fugacité en oxygène diminue, les cristaux d'oxyde d'uranium sont le résultat de la sursaturation en uranium dans la fonte verrière. Les premiers cristaux qui nucléent sont les cristaux automorphes, de tailles micrométriques (Figure 42a) et pouvant s'agglomérer. Ces cristaux apparaissent au niveau du bord de l'échantillon ou à proximité du fil de platine, formant des germes stables par un processus de nucléation hétérogène (Neuville, et al., 2013). Lorsque la fugacité en oxygène atteint des conditions plus réductrices, la saturation importante au centre des échantillons et l'absence de surface (interface verre/air, fil de platine) permettant une nucléation hétérogène a pour effet la cristallisation de dendrites par un processus de nucléation homogène (Figure 42). L'objectif de cette partie est d'étudier les cristaux d'oxyde d'uranium afin de déterminer quelles espèces (U^{+VI}, U^{+V}, U^{+IV}) de l'uranium sont présentes. Deux séries de verres possédant la même teneur en aluminium ont été choisies. Les séries UC12 et UM12 n'étant pas disponibles car caractérisées par XAS (chapitre V et VI), le choix s'est porté sur les séries UC10 et UM10. Les analyses ont été effectuées par microsonde électronique et par micro-DRX en collaboration avec le SASP/LMAT du CEA Marcoule. A cause de contraintes de délais, un nombre limité d'échantillons sont analysés au SASP/LMAT.



Figure 42. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (a) UC10-4.5 et (b) UM10-7.5.

1. Analyse des phases cristallines par microsonde

Les résultats des analyses microsonde réalisées sur les cristaux d'oxyde d'uranium présents dans les échantillons de la série UC10 (hors sous air et à 10⁻¹³ atm⁵) sont synthétisés dans le Tableau 17.

Les résultats obtenus pour la série UC montrent une diminution de la proportion d'oxygène par rapport à l'uranium dans les cristaux, avec la diminution de la fugacité en oxygène. Le rapport O/U pour le verre UC10-3 est de 2.62, tandis que ce même rapport est de 1.97 pour le verre UC10-16.

Hormis pour l'échantillon UC10-16, on remarque une forte présence de calcium dans les cristaux d'oxyde d'uranium. La teneur en calcium est de 10.79 $\%_{at.}$ dans le cas de l'échantillon UC10-3 et décroît avec la fugacité en oxygène jusqu'à 2.53 $\%_{at.}$ pour l'échantillon UC10-9.7. La présence de calcium dans des cristaux d'oxyde d'uranium a déjà été observée (Chevreux, et al., 2021) et est en bon accord avec le diagramme de phase UO₂ – CaO (Holc & Kolar, 1986; Yamashita, 1988).

Dans le cas des cristaux présents dans l'échantillon UC10-3, on remarquera une composition proche de celle du composé CaU_2O_6 , dans laquelle l'U^{+V} est la seule espèce présente (Miyake, et al., 1987; Yamashita, 1988). La diminution de la fugacité en oxygène augmente la proportion atomique d'uranium tout en baissant la proportion de calcium. Pour l'échantillon UC10-16, les analyses microsonde semblent indiquer une composition UO₂, dans laquelle l'U^{+IV} est la seule espèce présente. Pour la série de verres UC10, dans la gamme de fo₂ de 10⁻³ atm à 10⁻¹⁶ atm, les espèces présentes dans les cristaux d'oxyde d'uranium seraient U^{+V} et/ou U^{+IV}.

Les résultats obtenus pour l'échantillon UC10-11 semblent incohérents. Une présence non-négligeable d'aluminium et de silicium a été déterminée par microsonde, signifiant certainement que la matrice vitreuse a été analysée.

Les résultats des analyses par microsonde réalisées sur les cristaux d'oxyde d'uranium présents dans les échantillons de la série UM10 sont résumés dans le Tableau 17. Moins d'échantillons ont été analysés pour cette série, pour des raisons de logistique et de transport.

Contrairement au calcium, le magnésium ne semble pas être présent de manière significative dans les cristaux. Hormis pour l'échantillon UM10-9.7, les résultats obtenus par microsonde semblent montrer une composition proche de l'UO₂, et donc des cristaux d'oxyde d'uranium composés d'U^{+IV}. Dans le cas de l'échantillon UM10-9.7, on notera une présence significative de magnésium et de silicium, certainement due à la matrice vitreuse.

⁵ Ces échantillons ne sont pas analysés par microsonde, car sous air, l'échantillon ne contient pas de cristallisation et les cristaux dans l'échantillon élaboré à 10⁻¹³ atm sont supposés être très proches de ceux présents dans les échantillons UC10-11 et UC10-16.

	%Atomique					
Echantillon	AI	Si	0	U	Ca	Total
UC10-3	0.05±0.11	0.03±0.05	64.53±2.67	24.61±1.92	10.79±0.79	100
UC10-4.5	0.11±0.29	0.84±1.64	65.66±3.53	24.61±2.14	8.78±1.05	100
UC10-5.5	0.08±0.03	0.23±0.10	64.26±0.78	28.31±0.54	7.12±0.25	100
UC10-7.5	0.34±0.59	0.47±0.64	64.87±0.71	30.28±1.84	4.05±1.90	100
UC10-9.7	0.42±0.76	1.56±2.79	64.42±2.27	31.07±3.18	2.53±1.83	100
UC10-11	1.23±1.29	6.51±7.81	60.80±6.39	27.24±7.34	4.23±4.57	100
UC10-16	0.01±0.07	0.12±0.13	65.99±0.43	33.53±0.38	0.36±0.11	100
Echantillon	AI	Si	0	U	Mg	Total
UM10-4.5	0.00±0.06	0.00±0.09	65.64±0.21	33.46±0.20	0.91±0.08	100
UM10-7.5	0.05±0.07	0.08±0.08	65.89±0.71	33.49±0.75	0.50±0.24	100
UM10-9.7	0.70±0.65	1.58±1.46	64.78±3.05	29.88±4.41	3.06±2.67	100
UM10-16	0.03±0.05	0.05±0.06	66.28±0.45	33.60±0.45	0.03±0.16	100

Tableau 17. Compositions atomiques mesurées des cristaux d'oxyde d'uranium présents dans les échantillons de la série UC10 et UM10. Les résultats présentés sont la moyenne de 4 à 8 analyses.

2. Analyse des phases cristallines par micro-DRX

Les cristaux d'oxyde d'uranium ont été analysés par micro-DRX au SASP/LMAT par E. Brackx. Ces analyses ont pour but d'identifier la phase UO_{2+x} dans les différents cristaux d'oxyde d'uranium. La méthode utilisée est la méthode Rietveld, permettant de déterminer le paramètre de maille de la phase UO_{2+x} . Cette méthode consiste à décrire un diffractogramme (bruit de fond, forme, position et intensités des raies de diffraction) expérimental d'une phase à l'aide de modèles structuraux. Il est à noter une faible intensité du signal dans ces échantillons analysés par micro-DRX. Les diffractogrammes des échantillons sont présentés en Annexe 6.

Pour l'échantillon UM10-4.5, l'analyse micro-DRX ne permet pas de détecter la phase UO_{2+x} en raison d'un signal trop faible pour identifier une phase cristalline. Pour les échantillons UC10-3 à UC10-5.5, l'affinement Rietveld ne met pas en évidence la phase UO_{2+x} , en raison de la forte proportion en calcium dans ces cristaux. Enfin, la faible intensité du signal mesuré pour l'échantillon UC10-11 et n'a pas permis d'identifier une phase cristalline.

Les paramètres de maille a (Å) sont répertoriés dans le Tableau 18. Pour l'échantillon UM10-16, le paramètre de maille obtenu est très proche de celui de la phase cristalline U^{+IV}O₂ (a = 5.470 Å) (Nerikar, et al., 2009), signifiant que les cristaux présents dans cet échantillon seraient des cristaux composés exclusivement de l'espèce U^{+IV} et d'oxygènes. Pour la majorité des échantillons, le paramètre de maille obtenu est inférieur à celui de la phase cristalline UO₂. Ce rétrécissement du paramètre de maille est caractéristique de cristaux d'UO₂ hyperstœchiométriques (Grønvold, 1955; Lynds, et al., 1963, Elorrieta, et al., 2016), qui seraient donc de composition UO_{2+x} et dans lesquels U^{+V} et U^{+IV} sont présents. En effet, la structure UO_{2+x} dérive de celle de l'UO₂ par insertion d'ions oxygène dans le cristal. Afin de conserver l'électroneutralité du cristal, la proportion d'ions U^{+V} augmente au fur et à mesure que le rapport O/U augmente. L'augmentation de la proportion d'ions U^{+V} induit une diminution du paramètre de maille, car le rayon ionique de l'U^{+V} est plus faible que celui de l'U^{+IV} (0.88 Å et 1.00 Å respectivement). Notons que la présence d'une phase UO_{2+x} est en accord avec le diagramme de phase U – O présenté au chapitre I (Figure 10, page 18).

Les valeurs de x sont répertoriées dans le Tableau 18 et peuvent être calculées selon la loi de Vegard (Équation 36) déterminée dans la publication de Elorrieta et al. (Elorrieta, et al., 2016) à partir d'analyses effectuées par microscopie Raman.

$$a_0 = 5.470 \pm 0.006 - (0.24 \pm 0.08)x, (0 < x < 0.13)$$
 Équation 36

Les résultats obtenus permettent de montrer une diminution de la teneur en oxygène dans les cristaux d'uranium avec la diminution de la fugacité en oxygène, en lien avec la réduction du degré d'oxydation (+V) en degré d'oxydation (+IV).

Echantillon	$\%_{mass.}$ d'UO ₂	a (Å)	Valeur de x pour la stœchiométrie UO _{2+x}
UC10-7.5	8.13	5.46±0.004	0.055±0.02
UC10-9.7	7.67	5.46±0.0009	0.032±0.01
UC10-16	6.89	5.48±0.0011	/
UM10-7.5	6.81	5.47±0.0025	0.005±0.002
UM10-9.7	6.29	5.47±0.0015	0.012±0.004
UM10-16	6.51	5.47±0.0002	/

Tableau 18. Paramètres de maille de la phase UO_{2+x} déterminés par analyses micro-DRX et affinement Rietveld pour les échantillons des séries UC10 et UM10. La valeur de x pour certains des échantillons est calculée selon l'Équation 36.

L'augmentation du paramètre de maille avec la diminution de la valeur de x pour les échantillons UC10-7.5 et UC10-9.7 signifie très probablement une augmentation du degré d'oxydation (+IV) dans les cristaux d'uranium tandis que la proportion d'U^{+V} diminue. Cependant, les analyses effectuées par microsonde montrent également une teneur non-négligeable en calcium dans ces échantillons.

Enfin, dans le cas de l'échantillon UC10-16, un paramètre de maille de 5.48 \pm 0.001 Å semble indiquer une composition du type UO_{2-x}. pouvant suggérer une faible teneur en U^{III}, qui est par ailleurs calculée dans la publication de Guéneau et al. (Guéneau, et al., 2011). Dans le cas de l'oxyde d'uranium pur, pour une température de 1700 K et des fo₂ inférieures à 10⁻¹⁶ atm, ces auteurs calculent un ratio O/U très proche de 2. Ce ratio décroit lorsque la température augmente. Kapshukov et al. (Kapshukov, et al., 1990) ont proposé la formule suivante pour calculer x dans le cas d'une composition UO_{2-x} (Équation 37), avec a le paramètre de maille (nm). Sur la base de cette équation, la valeur calculée pour l'échantillon UC10-16 est x = 0.06. Ainsi, les cristaux seraient de composition UO_{1.94}, très proche du rapport O/U calculé à partir des analyses microsondes. Il est nécessaire de rester prudent sur le résultat obtenu, car l'intensité du signal lors des analyses par micro-DRX était faible.

$$x = 39.2(a - 0.54705)$$
 Équation 37

Pour la série UM10, des paramètres de maille très proches de celui de la phase UO₂ et ainsi de faibles valeurs de x suggèrent une très grande proportion $d'U^{+IV}$ dans les cristaux. Les résultats des analyses microsonde indiquent également des compositions proches $d'UO_2$.

Les analyses élémentaires réalisées par microsonde ont permis de déterminer la composition des cristaux d'oxyde d'uranium précipité dans les échantillons. Dans le cas de la série UC, une forte proportion de calcium est trouvée dans les cristaux d'uranium. Pour l'échantillon élaboré en atmosphère oxydante (10⁻³ atm), la composition du précipité est proche de celle du composé CaU₂O₆, dans lequel seul l'U^{+V} est présent. En atmosphère réductrice, les cristaux ont des compositions très proches d'UO₂. Dans le cas de la série UM, les précipités analysés par microsonde se rapprochent de l'UO₂ pour l'ensemble des échantillons.

Les analyses réalisées par micro-diffraction permettent d'identifier la phase UO_{2+x}. Les affinements Rietveld semblent montrer une diminution de la teneur en oxygène dans les cristaux avec la diminution de la fugacité en oxygène imposée aux échantillons. Ces analyses confirment les conclusions obtenues à partir des analyses par microsonde. Dans le cas de la série UC10, l'U^{+V} et l'U^{+IV} seraient impliqués dans la cristallisation tandis que dans le cas de la série UM, l'U^{+IV} serait en grande majorité impliqué dans la cristallisation.

IV. Conclusion

La solubilité de l'uranium a été déterminée dans deux familles de verre, $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ (CAS) et MgO - SiO₂ - Al₂O₃ (MAS), dans lesquelles la teneur en alumine a été augmentée. Chacune des compositions a été étudiée sur une large gamme de fugacité en oxygène, de 0.21 à 10^{-16.1} atm, imposée par un mélange de gaz $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$ de proportions variables. Dans la majorité des échantillons élaborés, la fonte verrière est en équilibre avec des cristaux d'oxyde d'uranium. Des analyses par microsonde et micro-DRX ont permis de mieux caractériser ces cristaux.

Pour les verres élaborés sous air, quelle que soit la composition du verre (séries UC ou UM), à 20 ‰_{mass.} d'UO₂, la limite de solubilité de l'uranium n'a pas été atteinte. Un phénomène de volatilisation a été mis en évidence dans les verres de la série UM, attribué au caractère volatil de l'U^{+VI} ainsi qu'à une moins bonne stabilisation de l'uranium dans les verres UM par rapport aux verres UC.

La baisse de la fugacité en oxygène a entraîné la diminution de la limite de solubilité de l'uranium, attribuée à la réduction de l'U^{+VI} en espèces de degré d'oxydation plus faible, à savoir U^{+V} et U^{+IV}. Pour toutes les compositions étudiées, la limite de solubilité de l'uranium se stabilise aux alentours de 10^{-9.7} atm, ce qui est attribué à la présence uniquement d'U^{+IV} dans les matrices vitreuses. En supposant que l'U^{+IV} est la seule espèce présente à 10^{-16.1} atm, sa solubilité est comprise entre 2.2 %_{mol.} et 1.4 %_{mol.} à 1400 °C.

L'augmentation de la teneur en aluminium dans les verres affecte la limite de solubilité de l'uranium uniquement pour ceux de la série UC. La limite de solubilité de l'uranium diminue dans les verres calciques lorsque la teneur en aluminium augmente. Dans les verres magnésiens, la modification de leur teneur en aluminium n'a pas d'impact significatif sur la limite de solubilité de l'uranium. Cette différence notable entre les deux séries de verres est attribuée à la plus forte proportion en ^[5]Al dans les verres de la série MAS par rapport à celle dans les verres de la série CAS.

L'étude des cristaux d'oxyde d'uranium par microsonde a permis de mettre en évidence une forte proportion de calcium dans les cristaux présents dans les verres de la série UC10. Ainsi, les cristaux présents dans le verre UC10-3 ont une composition proche de $CaU^{+V}_2O_6$. La diminution de la fugacité en oxygène entraîne une diminution de la quantité de calcium dans les cristaux. Pour le verre UC10-16, une composition proche d' $U^{+IV}O_2$ est déterminée. Dans tous les échantillons de la série UM10, la composition des cristaux serait très proche d' UO_2 . Les analyses micro-DRX viennent confirmer ces observations. Ces analyses ont permis d'identifier la phase UO_{2+x} dans les différents cristaux d'oxyde d'uranium. Dans le cas de la série UC10, la diminution de la valeur de x suggère que l' U^{+V} est progressivement remplacé par l' U^{+IV} en diminuant la fugacité en oxygène. Dans les verres de la série UM10, les paramètres de maille, déterminés par affinement Rietveld, sont proches de l' UO_2 et suggèrent que l' U^{+IV} est l'espèce majoritaire.

Les résultats obtenus permettent de confirmer que les espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} jouent un rôle primordial dans le comportement de l'uranium au sein de la fonte verrière. Il est indispensable d'approfondir la connaissance sur la répartition des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} au sein de la matrice vitreuse afin d'interpréter les données de solubilité. Le prochain chapitre présente donc une étude sur la spéciation de l'uranium dans trois séries de verres, à savoir UC6, UC12 et UM12.

V. Bibliographie

Ackermann, R. J., & Chang, A. T. (1973). Thermodynamic characterization of the U3O8– zz phase. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *5*(6), 873-890.

Alexander, C. A. (2005). Volatilization of urania under strongly oxidizing conditions. *Journal of nuclear materials*, *346*(2-3), 312-318.

Chevreux, P. et al., 2017. Hafnium solubility determination in soda-lime aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids, 457,* pp. 13-24.

Chevreux, P. et al., 2021. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666.

Donaldson, C. H., Williams, R. J. & Lofgren, G., 1975. A sample holding technique for study of crystal growth in silicate melts. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, *60*(*3*-4), pp. 324-326.

Elorrieta, J. M. et al., 2016. A detailed Raman and X-ray study of UO 2+ x oxides and related structure transitions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *18(40)*, pp. 28209-28216.

Grønvold, F. (1955). High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO2 U3O8 region. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *1*(6), 357-370.

Guéneau, C. et al., 2011. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems. *Journal of nuclear materials, 419(1-3),* pp. 145-167.

Holc, J. & Kolar, D., 1986. Reinvestigation of phase relations in the CaO-UO2 system. *Journal of Solid State Chemistry*, *61(2)*, pp. 260-262.

Kapshukov, I. I. et al., 1990. Preparation of hypostoichiometric UO2-x at low temperatures and study of some properties. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 143*, p. 213-220.

Lam, D. J., Veal, B. W. & Paulikas, A. P., 1983. X-ray photoemission spectroscopy (xps) study of uranium, neptunium, and plutonium oxides in silicate-based glasses.

Lynds, L., Young, W. A., Mohl, J. S., & Libowitz, G. G. (1963). X-ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides.

Miyake, C., Isobe, T., Yoneda, Y. & Imoto, S., 1987. Magnetic properties of pentavalent uranium ternary oxides with fluorite structure: ScUO4, YUO4, CaU206 and CdU2O6. *Inorganica Chimica Acta, 140,* pp. 137-140.

Nerikar, P. V. et al., 2009. Thermodynamics of fission products in UO2±x. *Journal of Physics: Condensed Matter, 21(43),* p. 435602.

Neuville, D. R., Cormier, L., Caurant, D. & Montagne, L., 2013. *Du verre au cristal. Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications.* Les Ulis Cedex A, France: EDP Sciences.

Podda, O., Tissandier, L., Laplace, A. & Deloule, E., 2022. Solubility of uranium oxide in ternary aluminosilicate glass melts.. *Journal of Non-Crystalline Solids, 595,* p. 121845.

Schreiber, H. D., Balazs, G. B., Jamison, P. L. & Shaffer, A. P., 1982. The chemistry of uranium in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, *23(5)*, pp. 147-153.

Wirkus, C. & Wilder, D., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146.

Yamashita, T., 1988. Study on the solid state chemistry of ternary uranium oxides. *Japan Atomic Energy Research Inst...*

Chapitre V : Etude de la spéciation de l'uranium dans les verres ternaires

I. Préparation des échantillons 1	06
1. Choix des échantillons et synthèse des verres ternaires1	06
2. Composés d'uranium choisis comme références cristallines1	11
3. Montage des portes-échantillons1	12
II. Interprétation des spectres XANES 1	14
1. Analyse qualitative des spectres1	14
1.1. Analyse des spectres des composés de référence1	14
1.2. Spectres des échantillons1	17
2. Détermination quantitative de la spéciation de l'uranium1	21
2.1. Extraction des spectres individuels de l'U ^{+VI} , l'U ^{+V} et l'U ^{+IV}	21
2.2. Ajustement des spectres des échantillons de verre avec les spectres des espèces U ^{+VI} , L et U ^{+IV}	+∨ 26
III. Evolution de la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium en fonction de fugacité en oxygène	la 28
1. Détermination des fugacités en oxygène caractéristiques pour chaque couple redox 1	28
2. Modélisation de la proportion des espèces en fonction des conditions redox 1	32
IV. Lien entre solubilité et proportion des espèces1	35
V. Conclusion1	38
VI. Bibliographie1	39

Chapitre V : Etude de la spéciation de l'uranium dans les verres ternaires

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la solubilité de l'uranium dans une fonte verrière varie avec les conditions redox d'élaboration. Comme présenté au chapitre I, l'uranium peut présenter trois degrés d'oxydation différents (+IV, +V et +VI) dans les verres en fonction de la fugacité en oxygène imposée lors de la synthèse du verre. La solubilité totale de l'uranium varie en fonction de sa spéciation car la solubilité des espèces U^{+IV}, U^{+V} et U^{+VI} diffère (Dominé & Velde, 1985; Farges, et al., 1992). Nous avons montré au chapitre précédent qu'en passant d'une atmosphère oxydante à une atmosphère réductrice, la solubilité de l'uranium était divisée par au moins deux. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les proportions des différents degrés d'oxydation de l'uranium présent dans nos séries de verre et de lier les résultats obtenus avec ceux du chapitre précédent. La méthode utilisée est la spectroscopie des rayons X. La démarche de traitement des différents spectres est développée afin de mettre en avant les forces et les faiblesses de la méthode. Les limites de cette méthode seront discutées.

I. Préparation des échantillons

1. Choix des échantillons et synthèse des verres ternaires

Les expériences de HERFD-XANES ont été réalisées au synchrotron SOLEIL. Le temps alloué sur la ligne de lumière MARS pour la réalisation de ces expériences était de 120 heures, imposant un choix dans les échantillons à analyser. Les résultats de solubilité ont montré des comportements différents entre les séries UC et UM. De manière générale, la limite de solubilité de l'uranium reste dans le même ordre de grandeur dans toutes les séries de verres. Cependant, pour la série UC, l'ajout d'Al₂O₃ entraîne une diminution de la limite de solubilité de l'uranium (pour une fugacité en oxygène donnée), alors que ce phénomène n'est pas significatif pour la série UM. C'est pourquoi, les échantillons des séries UC6 et UC12 ont été sélectionnés pour les expérimentations par HERFD-XANES. Les échantillons de la série UM12 ont aussi été choisis afin de déterminer l'influence de l'ion alcalino-terreux sur la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium. Au total, 24 échantillons ont été sélectionnés, reportés dans le Tableau 19.

Série de verre	Système	AI_2O_3 (% _{mol.})	Fugacités en oxygène étudiées	Nombre d'échantillons
UC6	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-UO ₂	6.25	Toutes les	8
UC12	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-UO ₂	12	fugacités, hormis 10 ⁻¹³ atm (Tableau	8
UM12	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-UO ₂	12	3 de l'article)	8

Tableau 19. Liste des échantillons sélectionnés pour les expérimentations par HERFD-XANES.

Pour pouvoir réaliser les mesures au synchrotron, de nouvelles synthèses de verre ont dû être effectuées. En effet, la forte densité de cristaux d'uranium à la surface des sections polies déjà réalisées (Figure 42, page 96), notamment pour des fugacités en oxygène inférieures à $10^{-5.5}$ atm, rend ces échantillons difficiles à analyser. La taille du faisceau disponible sur la ligne MARS pour ces analyses est de 250 µm x 150 µm et, sachant que les échantillons sont orientés à 45° par rapport au faisceau incident, le faisceau a donc une empreinte sur les échantillons de l'ordre de 500 µm à l'horizontal. Le faisceau aurait donc sondé une zone contenant de très nombreux cristaux ce qui n'aurait pas permis de déterminer les différentes proportions des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} dans la matrice vitreuse seule.

Les nouvelles synthèses de verres suivent le même protocole d'élaboration décrit dans le chapitre IV. Cependant, les échantillons ont un temps d'affinage de 72 heures dans le four au lieu de 24 heures, afin de laisser sédimenter les cristaux d'oxyde d'uranium (Figure 43). Ces nouvelles synthèses sont réalisées pour les verres élaborés en conditions intermédiaires et réductrices (log(fo₂) $\leq 10^{-5.5}$ atm). La liste des échantillons ainsi que la proportion en uranium déterminée par une série de 30 pointés EDS sont regroupées dans le Tableau 20. En comparant ces clichés MEB avec ceux obtenus précédemment (Figure 42, chapitre IV, page 96), on constate de plus larges zones dépourvues de cristaux, indiquant que la sédimentation a été efficace. Cependant, même si les images MEB montrent de larges zones dépourvues de cristallisation, des cristaux présents sous la surface peuvent être inclus dans l'analyse avec le rayonnement synchrotron. En effet, les images MEB sont réalisées en électrons rétrodiffusés, dont la profondeur de pénétration est d'environ 0.5 µm tandis que la profondeur de pénétration des rayons X au seuil M_{IV} de l'uranium est de l'ordre de 5 µm.

	UC6-5.5	UC6-7.5	UC6-9.7	UC6-11	UC6-16.1
UO ₂ (% _{mol.})	2.63±0.25	2.17±0.11	1.93±0.08	1.92±0.12	1.74±0.13
	UC12-5.5	UC12-7.5	UC12-9.7	UC12-11	UC12-16.1
UO ₂ (% _{mol.})	1.66±0.12	1.35±0.11	1.19±0.12	1.19±0.14	1.13±0.15
	UM12-5.5	UM12-7.5	UM12-9.7	UM12-11	UM12-16.1
UO2 (%mol.)	1.71±0.21	1.31±0.11	1.22±0.08	1.32±0.17	1.27±0.12

Tableau 20. Solubilité de l'uranium (exprimée en %mol. d'UO2) pour les verres des séries UC6, UC12 et UM12.



Figure 43. Image MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons de la série UC12 pour (a) $log(fO_2) = -5.5$; (b) $log(fO_2) = -9.7$; (c) $log(fO_2) = -11$ et (d) $log(fO_2) = -16.1$.

Les résultats obtenus (Tableau 20 et Figure 44) montrent une plus faible limite de solubilité en uranium par rapport à celle déterminée dans le chapitre précédent (Figure 5 et Figure 6 de l'article, pages 85 et 86 respectivement), sachant que le même protocole d'analyse des échantillons a été suivi. Un contrôle de l'homogénéité de la teneur en uranium dans la matrice a été effectué ainsi qu'un contrôle de l'absence de gradient de concentration en uranium autour des cristaux d'oxyde d'uranium. La solubilité de l'uranium est comprise entre $3.51 \, \%_{mol.}$ (fo₂ = $10^{-5.5}$ atm) et $2.24 \, \%_{mol.}$ (fo₂ = $10^{-16.1}$ atm) pour la série UC6 lorsque le temps d'affinage est de 24 heures tandis qu'elle est comprise entre $2.63 \, \%_{mol.}$ (fo₂ = $10^{-5.5}$ atm) et $1.74 \, \%_{mol.}$ (fo₂ = $10^{-16.1}$ atm) pour cette même série lorsque le temps d'affinage est de 72 heures. Ce même constat peut être réalisé pour les séries UC12 et UM12. La différence de limite de solubilité observée provient vraisemblablement d'une différence de composition des verres. Les teneurs en oxydes sont significativement différentes entre les verres dont le temps d'affinage est de 24 heures (Annexe 1 et Annexe 3 respectivement), notamment pour le silicium (environ 4-5 $\%_{mol.}$ en plus dans ces nouveaux échantillons), induisant un degré de polymérisation du réseau plus important.



Figure 44. Solubilité de l'uranium dans les verres des séries UC6, UC12 et UM12 ayant subi un traitement thermique de 72 heures dans le four, en fonction de la fugacité en oxygène.

Pour interpréter les résultats obtenus par HERFD-XANES, sur la série d'échantillons combinant ceux ayant subi un traitement thermique de 72 heures (fo₂ \leq 10^{-5.5} atm) et ceux ayant subi un traitement thermique de 24 heures (fo₂ > 10^{-5.5} atm), nous effectuons deux hypothèses. Premièrement, que la modification de la composition du verre de base n'impacte pas significativement la répartition des degrés d'oxydation de l'uranium. Deuxièmement, que la plus faible solubilité en uranium dans les verres élaborés pendant 72 heures n'impacte pas la répartition des degrés d'oxydation par rapport aux échantillons élaborés pendant 24 heures. Selon la littérature, l'effet de la concentration en uranium sur la répartition des différents degrés d'oxydation est négligeable pour des verres aluminosilicatés et borosilicatés dopés entre 1 à 9 $%_{mass.}$ d'UO₂ (correspondant à 0.25 $%_{mol.}$ – 2.5 $%_{mol.}$ d'UO₂) (Schreiber & Balazs, 1982; Schreiber, 1983). Ces données appuient la seconde hypothèse. La validité de ces hypothèses sera revue par la suite dans la partie III.2.

Le Tableau 21 récapitule les échantillons qui sont analysés en HERFD-XANES.

Tableau 21. Liste des échantillons analysés en HERFD-XANES. Les échantillons annotés d'un astérisque sont ceux ayant subi un traitement thermique de 24 heures (présentés au chapitre précédent). Les échantillons annotés d'un obèle sont ceux dont la solubilité de l'uranium n'a pas été atteinte. Dans le cas des deux échantillons UM12-0.7 et UM12-3, un phénomène de volatilisation en est la cause.

Série de verres	Log(fO ₂)	Temps d'affinage dans le four (heures)	Nom de l'échantillon	UO2 (%mol.)
	-0.7	24	UC6-0.7*†	5.59±0.07
	-3	24	UC6-3*	5.03±0.04
	-4.5	24	UC6-4.5*	4.14±0.03
	-5.5	72	UC6-5.5	2.63±0.25
UC6	-7.5	72	UC6-7.5	2.17±0.11
	-9.7	72	UC6-9.7	1.93±0.08
	-11	72	UC6-11	1.92±0.12
	-16.1	72	UC6-16.1	1.74±0.13
	-0.7	24	UC12-0.7* [†]	5.40±0.03
UC12	-3	24	UC12-3*	3.25±0.05
	-4.5	24	UC12-4.5*	2.87±0.05
	-5.5	72	UC12-5.5	1.66±0.12
	-7.5	72	UC12-7.5	1.35±0.11
	-9.7	72	UC12-9.7	1.19±0.12
	-11	72	UC12-11	1.19±0.14
	-16.1	72	UC12-16.1	1.13±0.15
	-0.7	24	UM12-0.7* [†]	1.43±0.03
	-3	24	UM12-3*†	1.29±0.03
	-4.5	24	UM12-4.5*	2.59±0.03
UM12	-5.5	72	UM12-5.5	1.71±0.21
	-7.5	72	UM12-7.5	1.31±0.11
	-9.7	72	UM12-9.7	1.22±0.08
	-11	72	UM12-11	1.32±0.17
	-16.1	72	UM12-16.1	1.27±0.12

2. Composés d'uranium choisis comme références cristallines

Pour déterminer la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium à partir des spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium, il est nécessaire de disposer et de caractériser par cette même technique des références cristallines dont la proportion des degrés d'oxydation est connue. Trois références d'uranium ont été préparées, à partir des oxydes $(U^{+VI}O_2)O_2(H_2O)_2$ (métastudtite), $U_3^{+VI/+V}O_8$ et $U^{+IV}O_{2+x}$; elles ont ensuite été caractérisées sur la ligne MARS. La notation $U^{+IV}O_{2+x}$ est adoptée pour cet oxyde car il ne s'agissait pas d'un $U^{+IV}O_2$ stœchiométrique. Les références cristallines sont préparées en mélangeant intimement 3mg d'un oxyde d'uranium avec 20mg de nitrure de bore. Elles sont ensuite pressées afin d'obtenir une pastille.

En plus des spectres HERFD-XANES obtenus à partir de ces références, plusieurs spectres d'oxyde d'uranium (à savoir U^{+VI}O₃, U₃^{+VI/+V}O₈, U₄^{+V/+IV}O₉ et U^{+IV}O₂) ont été obtenus auprès de P. Martin indépendamment du temps de faisceau qui nous a été alloué (Kvashnina, et al., 2013; Desfougeres, et al., 2020). Les spectres de l'U₃^{+VI/+V}O₈, l'U₄^{+V/+IV}O₉ et l'U^{+IV}O₂ ont été acquis sur la ligne de lumière ID26 (Gauthier, et al., 1999) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble et le spectre de l'U^{+VI}O₃ a été acquis sur la ligne MARS de SOLEIL.

Les proportions des degrés d'oxydation présents dans les différents oxydes d'uranium sont indiquées dans le Tableau 22.

Références cristallines	% des	priques	
	U ^{+VI}	U ^{+V}	U ^{+IV}
$(U^{+\vee l}O_2)O_2(H_2O)_2$	100	0	0
$U^{+\vee I}O_3$	100	0	0
$U_3^{+VI/+V}O_8$	33.33	66.66	0
$U_4^{+V/+IV}O_9$	0	50	50
U ^{+IV} O ₂	0	0	100

Tableau 22. Proportions des degrés d'oxydation présents dans les différents oxydes d'uranium (Bes, et al., 2016; Leinders, et al., 2017).

À noter que nous ne disposions pas d'un oxyde U^{+V} pur, ni d'un spectre acquis au seuil M_{IV} de l'uranium d'un tel oxyde (tel que KU^{+V}O₃). La proportion d'U^{+V} est déterminée à partir des références mixtes U₃^{+VI/+V}O₈, U₄^{+V/+IV}O₉.

3. Montage des portes-échantillons

Afin de réaliser les analyses en spectroscopie des rayons X, deux porte-échantillons développés pour la ligne MARS de SOLEIL et approuvés par les services de radioprotection de SOLEIL ont été utilisés (Figure 45). Le confinement des échantillons uranifères est fait en deux temps :

- Le premier confinement consiste en 'l'emballage' de l'échantillon entre du scotch Kapton et une feuille de Kapton fine,
- Le second confinement est assuré par le grand cadre grâce à des joints et des feuilles Kapton placées à l'avant et à l'arrière.



Figure 45. Photographie d'un porte-échantillon utilisé pour les expérimentations sur la ligne de lumière MARS et schéma de la section transversale représentant le porte-échantillon préparé.

Au seuil M_{IV} de l'uranium (3.7keV), l'absorption des rayons X par les fenêtres Kapton ainsi que l'absorption et la diffusion des rayons X par l'air sont très significatifs ; ils doivent être minimisés au maximum. L'utilisation de Kapton très fin (8 µm d'épaisseur) et un positionnement correct des échantillons sont des conditions sine qua non pour pouvoir réaliser les analyses. Les conditions expérimentales d'acquisition des spectres HERFD-XANES sont explicitées au chapitre II (page 48)

Après avoir mis en place les échantillons, un contrôle final est nécessaire pour s'assurer que la radioactivité est négligeable et que les porte-échantillons peuvent être manipulés sans risque. Ce contrôle consiste en un frottis à la surface des porte-échantillons (recherche de contamination α et β), une mesure de débit de dose au contact et à un mètre, ainsi qu'une analyse par spectrométrie gamma à haute résolution pour connaître l'activité des radio-isotopes présents. Les données de ces contrôles sont recensées dans le Tableau 23.

Les porte-échantillons peuvent alors être transférés sur la ligne MARS, via un transport spécifique de matière radioactive.

Tableau 23. Caractéristiques radiologiques des porte-échantillons mesurées par spectrométrie gamma à haute résolution et par frottis.

Porte-échantillon	Masse (g)	Recher Débit de dose (µSv/h) contamin frottis (E		rche de nation par 3q.cm ⁻²)	Activité (Bq)		
		Pseudo- contact	1 m	α global	β global		
NIº1	251	0.3	< 0.17	< 0.02	< 0.2	²³⁸ U	50 ± 15
	251	0.5	< 0.17	< 0.02	< 0.2	²³⁵ U	2.0 ± 0.5
NIºO	201	0.19	< 0.17	< 0.02	< 0.2	²³⁸ U	40 ± 10
N°2	201	0.10	< 0.17	< 0.02	< 0.2	²³⁵ U	1.3 ± 0,4

De nouvelles synthèses de verres ont dû être effectuées pour les échantillons dont la densité de cristaux était trop importante pour réaliser les analyses en spectroscopie des rayons X. Ces échantillons ont subi une durée d'affinage de 72 heures dans le four, permettant aux cristaux de sédimenter. Les analyses EDS montrent une plus faible teneur en UO_2 dans la matrice vitreuse de ces échantillons par rapport à ceux ayant subi une durée d'affinage de 24 heures ; attribuée à la modification de la composition des verres de base. Il est supposé que cette modification de composition ainsi que la plus faible teneur en UO_2 n'impactent pas la proportion des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} de manière significative.

Des références d'uranium sont nécessaires pour quantifier la proportion des degrés d'oxydation en HERFD-XANES. Des spectres d'oxydes d'uranium composés uniquement d' U^{+VI} et d' U^{+IV} ont pu être obtenus, tandis que l' U^{+V} est quantifié à l'aide des oxydes mixtes $U_3^{+VI/+V}O_8$ et $U_4^{+V/+IV}O_9$.

II. Interprétation des spectres XANES

Cette partie décrit les différentes étapes réalisées pour traiter et exploiter les spectres obtenus en HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium. Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel ATHENA, appartenant à la suite logiciel DEMETER (Ravel & Newville, 2005). Ce logiciel permet le traitement des données XANES et EXAFS.

Chaque spectre HERFD-XANES présenté dans ce manuscrit est une moyenne de plusieurs spectres acquis (au minimum trois) afin d'améliorer le rapport signal/bruit. La proportion des degrés d'oxydation de l'uranium est obtenue à l'aide de la fonction « linear combination fitting » (LCF) du logiciel ATHENA. Cette fonction reconstruit le spectre de l'échantillon en utilisant une combinaison linéaire de spectres modèles sélectionnés au préalable, représentant chaque espèce (U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}). La précision de cette méthode dépend de la façon dont les spectres modèles choisis représentent chaque espèce au sein de la matrice vitreuse.

La méthodologie suivie consiste dans un premier temps à effectuer le même prétraitement pour chacun des spectres HERFD-XANES. Dans un second temps, la combinaison linéaire est effectuée en utilisant les spectres des oxydes d'uranium purs comme spectres modèles dans la partie II.2.1. Ces spectres n'étant pas parfaitement représentatifs des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} au sein de la matrice vitreuse, une première approximation de la proportion des degrés d'oxydation présents dans les échantillons sélectionnés est effectuée. A partir des résultats obtenus, trois spectres représentant les espèces dans la matrice vitreuse (U^{+VI}, U^{+V}, U^{+IV}) sont extraits. Enfin, à partir de ces nouveaux spectres modèles, une nouvelle combinaison linéaire est effectuée dans la partie II.2.2 afin de déterminer quantitativement la spéciation de l'uranium au sein de la matrice vitreuse.

1. Analyse qualitative des spectres

Les données analysées sont issues de la moyenne entre plusieurs spectres acquis afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Les spectres ont ensuite été normalisés à leur maximum. Tous les spectres sont traités de la même manière afin de pouvoir les comparer.

1.1. Analyse des spectres des composés de référence

Les spectres des oxydes d'uranium des composés de référence (dont la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} est connue) sont présentés sur la Figure 46. Les données proviennent de plusieurs sessions sur des synchrotrons différents. Nous avons analysé l'UO_{2+x}, l'U₃O₈-SOLEIL ainsi que la métastudtite sur la ligne MARS de SOLEIL. Les autres composés de référence, à savoir l'UO₂, l'U₄O₉, l'U₃O₈ et l'UO₃ ont été analysés par Ph. Martin à SOLEIL et à l'ESRF.

Les données provenant de mesures effectuées par Ph. Martin ont été décalées en énergie de +0.3 eV afin d'aligner la position du maximum d'absorption des deux spectres de l'U₃O₈, acquis respectivement sur SOLEIL et à l'ESRF. C'est pourquoi, sur la Figure 46, les deux spectres U₃O₈ sont superposés. Ces décalages de quelques eV sont le résultat d'un calibrage différent du monochromateur entre deux lignes de lumière, et même entre deux sessions sur une même ligne de lumière. La calibration du monochromateur dépend de différents paramètres, tels que les moteurs utilisés, le réglage des cristaux du monochromateur, les miroirs de la ligne ou encore les optiques utilisés.

Les spectres des composés de référence se caractérisent par un maximum du seuil d'absorption, et dont la position en énergie varie avec le degré d'oxydation de l'uranium. Les différentes valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 24 au côté de plusieurs données de la littérature pour comparaison. Plus le degré d'oxydation de l'uranium est élevé, plus la position en énergie du maximum d'absorption est élevée (Conradson, et al., 2004).

Sur la Figure 46, la position en énergie de chaque degré d'oxydation est indiquée d'après la nature connue des échantillons. Les positions des différents maximums d'absorption sont similaires à celles rencontrées dans la littérature (Tableau 24)



Figure 46. Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium des références. Les composés de référence UO_{2+x} , U_3O_8 -SOLEIL et $(UO_2)O_2(H_2O)_2$ ont été analysés lors d'une session à SOLEIL tandis que les composés UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 -ESRF et UO_3 ont été analysés par Ph. Martin lors d'autres sessions. Les données provenant des mesures effectuées par Ph. Martin ont été décalées en énergie afin d'aligner les maximums d'absorption entre les jeux de données. Les indices A et B représentent respectivement la seconde et la troisième résonances, caractéristique de l'U+^{VI}. Il est à noter la proportion non-négligeable d'U+^V dans la référence UO_{2+x} .

On constate que :

 Pour l'U^{+VI}: Dans le cas de la métastudtite, la position en énergie du maximum d'absorption (3727.1 eV) est caractéristique de l'U^{+VI}. On observe également deux autres pics à 3729.0 eV et 3732.7 eV (respectivement notés A et B sur la Figure 46) caractéristiques de la forme uranyle de l'U^{+VI}. (Amidani, et al., 2021; Hunault, et al., 2021)

Dans UO₃, la structure locale de l'uranium est différente et ne présente pas d'uranyle. Pour U₃^{+VI/+V}O₈, on observe un large pic autour du maximum d'absorption 3726.9 eV correspondant à la contribution des deux espèces U^{+VI} et U^{+V} présentes dans cet oxyde (Leinders, et al., 2020). Notons que, dans le cas de cette référence, les pics A et B sont absents malgré la présence d'U^{+VI}, car l'U^{+VI} n'est pas sous forme uranyle dans ce composé.

Pour l'U^{+IV}: pour l'U^{+IV}O_{2+x} le premier maximum à 3725.6 eV est caractéristique de l'U^{+IV}. Notons la présence d'un second pic d'absorption à 3726.7 eV, caractéristique de l'U^{+V} ainsi que deux faibles épaulements respectivement à 3729 eV et 3732.7 eV, attribués à la présence d'U^{+VI}.

Tableau 24. Énergies des résonances principales des références mesurées par HERFD-XANES au seuil *M*_{IV} de *l'uranium, des spectres fournis par P. Martin corrigés en énergie ainsi que des données de la littérature pour comparaison.*

Oxydes	Maximum d'absorption (eV)	Seconde résonance (eV)	Troisième résonance (eV)	Références
	3727.1	3729.0	3732.7	Cette étude
(U ^{+∨I} O ₂)O ₂ (H ₂ O) ₂	3726.5	3728.4	3731.6	(Chevreux, et al., 2021)
	3726.6	3728.7	3732.1	(Vitova, et al., 2018)
	3727.1	3728.9	3732.3	Spectre fourni
	3726.8	3728.6	3732.1	(Smith, et al., 2015)
U ^{+VI} O ₃	3726.9	3728.6	/	(Bes, et al., 2016)
	3726.8	3728.3	/	(Leinders, et al., 2017)
	3726.9	/	/	Cette étude
$U_3^{+VI/+V}O_8$	3726.2	/	/	(Popa, et al., 2016)
	3726.4	/	/	(Smith, et al., 2015)
	3726.8	/	/	(Leinders, et al., 2017)
KU⁺ [∨] O₃	3726.3	/	/	(Leinders, et al., 2017)
	3725.6	3726.7	/	Spectre fourni
U ₄ ^{+v/+1v} O ₉	3725.3	3726.4	/	(Leinders, et al., 2017)
U ^{+IV} O _{2+x}	3725.6	3726.7	/	Cette étude
	3725.6	/	/	Spectre fourni
	3724.8	/	/	(Chevreux, et al., 2021)
U ^{+1v} O ₂	3725.1	/	/	(Kvashnina, et al., 2013)
	3725.3	/	/	(Bes, et al., 2016)

1.2. Spectres des échantillons

Les spectres des séries UC6, UC12 et UM12 sont respectivement tracés sur la Figure 47, la Figure 48 et la Figure 49, tandis que les positions en énergie des premiers maximum sont reportées dans le Tableau 25. Sur chacune des figures, les énergies caractéristiques des degrés d'oxydation de l'uranium obtenues à partir des spectres des oxydes de référence sont indiquées. On note que dans chacune des séries de verres, plus les conditions d'élaborations sont réductrices, plus le maximum d'absorption des spectres se décale vers les basses énergies.



Figure 47. Spectres HERFD-XANES au seuil *M*_{IV} de l'uranium dans les verres de la série UC6 élaborés sous différentes conditions redox.

Dans le cas de la série UC6 (Figure 47), le spectre de l'échantillon UC6-9.7 est absent. Lors des analyses sur la ligne MARS, cet échantillon s'était déplacé dans le porte-échantillon, rendant son analyse impossible.

La comparaison entre les spectres des verres et ceux des oxydes de référence montre que le spectre de l'échantillon UC6-0.7 contient une proportion majoritaire en U^{+VI}. Les spectres UC6-3 à UC6-5.5 indiquent une forte proportion en U^{+V}, avec une diminution progressive de la proportion en U^{+VI} et une augmentation de la proportion d'U^{+IV}, identifiée par l'augmentation progressive de l'épaulement à basse énergie. Les spectres des échantillons UC6-7.5 à UC6-16, quant à eux, sont dominés par la contribution attribuée à U^{+IV}, et indiquent une diminution progressive de la proportion d'U^{+V}. Les mêmes observations sont faites pour les spectres de la série UC12 (Figure 48).



Figure 48. Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium dans les verres de la série UC12 élaborés sous différentes conditions redox.

Dans la série UM12 (Figure 49), on constate une tendance similaire, avec la réduction de l'uranium avec la baisse de la fugacité en oxygène. Néanmoins, plusieurs différences spectrales à fo₂ donnée, suggèrent des différences de spéciation. Comparativement aux spectres des échantillons UC6-0.7 et UC12-0.7, le spectre de l'échantillon UM12-0.7 semble montrer une plus faible proportion en U^{+VI}, car les pics A et B sont beaucoup moins marqués.

Les spectres des échantillons UM12-4.5 à UM12-7.5 sont pratiquement superposables suggérant donc une proportion similaire d'U^{+V} et d'U^{+IV}. Il est possible que des cristaux d'uranium aient été analysés. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les cristaux présents dans les échantillons de la série UM10 seraient majoritairement constitués d'U^{+IV}. En supposant que les mêmes cristaux soient présents dans la série UM12 et qu'ils aient été sondés par le faisceau, la proportion d'U^{+IV} caractérisée avec les spectres des échantillons UM12-4.5 à UM12-7.5 est très certainement surestimée.

Les spectres des échantillons UM12-9.7 à UM12-16 montrent une évolution similaire aux spectres des séries UC6 et UC12, à savoir une majorité croissante d'U^{+IV} et une quantité d'U^{+V} qui diminue en abaissant la fugacité en oxygène.



Figure 49. Spectres HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium dans les verres de la série UM12 élaborés sous différentes conditions redox.

Il est important de noter que, dans les spectres des échantillons acquis, un phénomène d'autoabsorption est présent, notamment car les échantillons sont épais et concentrés en uranium. Ce phénomène consiste en la réabsorption d'un photon émis, pouvant abaisser la précision des résultats et rendre l'analyse plus difficile. Idéalement, pour éviter ce phénomène, des échantillons moins concentrés en uranium sont nécessaires mais nous sortirions alors de l'objectif initial de cette thèse. Des échantillons plus fins auraient pu permettre d'éviter ce phénomène, mais la manipulation de tels échantillons aurait été trop difficile. Alternativement, l'utilisation de méthodes de correction de ce phénomène pourrait être considérée. Cependant, cette correction n'est actuellement pas disponible pour les seuils M_{IV} de l'uranium et son développement et son implémentation auraient largement dépassé le champ de recherche de cette thèse. Ne pouvant contourner ce phénomène lors de l'acquisition des spectres, nous essayons de limiter son effet en traitant tous les spectres de la même manière et en les normalisant à leur maximum.

Une dernière alternative aurait été de faire l'acquisition des données en incidence rasante. Néanmoins, dans cette gamme d'énergie, l'augmentation géométrique d'épaisseur de Kapton traversée par le faisceau de rayons X induite aurait rendu les mesures impossibles.

Série	Echantillon	Maximum d'absorption (eV)
	UC6-0.7	3727.16
	UC6-3	3726.71
	UC6-4.5	3726.64
UC6	UC6-5.5	3726.62
	UC6-7.5	3725.98
	UC6-11	3725.64
	UC6-16.1	3725.61
	UC12-0.7	3727.07
	UC12-3	3726.90
	UC12-4.5	3727.14
11040	UC12-5.5	3726.64
UC12	UC12-7.5	3725.64
	UC12-9.7	3725.61
	UC12-11	3725.61
	UC12-16.1	3725.52
	UM12-0.7	3727.24
	UM12-3	3726.77
	UM12-4.5	3726.61
	UM12-5.5	3726.67
UMTZ	UM12-7.5	3726.65
	UM12-9.7	3725.68
	UM12-11	3725.59
	UM12-16.1	3725.61

Tableau 25. Énergies des résonances principales des échantillons mesurés par HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium.

2. Détermination quantitative de la spéciation de l'uranium

Dans chacun des verres, l'uranium peut être présent sous la forme d'une ou plusieurs espèces, c'est-à-dire U^{+VI}, U^{+V} et/ou U^{+IV}. Par conséquent, chaque spectre HERFD-XANES des échantillons présentés précédemment résulte de la contribution de chacune de ces espèces. Les spectres des échantillons sont donc la combinaison linéaire des composantes spectrales pures de chacune des espèces, pondérées par leurs proportions respectives. Afin d'obtenir la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium dans chacun des échantillons, il est nécessaire de déterminer les spectres de chacune de ces espèces au sein de la matrice vitreuse.

Nous recherchons les contributions des trois degrés d'oxydation possibles de l'uranium dans les verres : +IV, +V et +VI. Il y a donc, a priori, trois composantes spectrales, sous réserve que chaque degré d'oxydation ne corresponde qu'à une seule espèce chimique avec un environnement structural local similaire dans tous les verres d'une même série. En effet, pour une espèce donnée, le spectre HERFD-XANES peut changer en fonction de l'environnement local atomique de l'uranium. C'est particulièrement le cas pour l'U^{+VI} (Amidani, et al., 2021; Hunault, et al., 2019). Nous rechercherons donc les trois composantes spectrales pour chaque série.

La détermination de la spéciation de l'uranium est ainsi effectuée en deux étapes.

La première étape consiste à estimer la proportion de chaque degré d'oxydation de l'uranium dans les verres en réalisant une combinaison linéaire des spectres des composés de référence (oxydes d'uranium). A partir des résultats obtenus, le spectre individuel de chacune des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}, au sein de la matrice vitreuse est obtenu mathématiquement pour chaque série de verre. Cette étape est développée dans la partie 2.1.

La seconde étape consiste à utiliser les spectres individuels de chacune des espèces de l'uranium au sein de la matrice vitreuse pour réaliser une nouvelle combinaison linéaire et déterminer la spéciation de l'uranium. Cette étape est développée dans la partie 2.2.

2.1. Extraction des spectres individuels de l'U^{+VI}, l'U^{+V} et l'U^{+IV}

Cette partie décrit la méthode employée pour extraire les spectres individuels de chacune des espèces, c'est-à-dire de l'U^{+VI}, l'U^{+V} et l'U^{+IV}. L'estimation de la proportion de chaque degré d'oxydation de l'uranium au sein de la matrice vitreuse est obtenue par combinaison linéaire des spectres des composés de références cristallines. Les spectres des oxydes d'uranium utilisés pour la combinaison linéaire sont les spectres d'U^{+VI}O₃, d'U₃^{+VI/+V}O₈, d'U₄^{+V/+IV}O₉ et d'U^{+IV}O₂.

Pour réaliser cette combinaison linéaire, et d'après l'analyse qualitative présentée précédemment, trois hypothèses sont émises :

- Les verres les plus oxydés, élaborés sous air (log(fo₂) = -0.7), sont exempts de l'espèce U^{+IV}. L'absence de contribution significative vers 3725.5 eV suggère que le degré d'oxydation (+IV) de l'uranium n'est effectivement pas présent. Par ailleurs, pour une température d'élaboration plus élevée (1500 °C, favorisant les espèces réduites), Schreiber ne trouve pas d'U^{+IV} dans ses verres aluminosilicatés élaborés sous air (Schreiber, 1983). Ceci est aussi confirmé par l'ajustement par combinaison linéaire que nous réalisons, qui indique des contributions nulles pour U^{+IV}O₂ et U₄^{+V/+IV}O₉ dans les verres élaborés sous air.
- Les verres les plus réduits, élaborés à log(fo₂) = -16.1, ne contiennent que le degré d'oxydation (+IV) de l'uranium ; leurs spectres correspondent aux spectres U^{+IV} purs.

Schreiber estime à 100% la proportion d'U^{+IV} présent dans des verres borosilicatés élaborés entre 1050 °C et 1150 °C (Schreiber & Balazs, 1982) pour des fugacités en oxygène similaires.

Dans chaque série, nous identifions le verre le plus riche en U^V, comme étant celui présentant un maximum à 3726.2 eV. Ce spectre est alors ajusté par combinaison linéaire avec les spectres de référence pour obtenir les proportions en U^{+IV}, U^{+V} et U^{+VI}.

De plus, nous faisons l'hypothèse que la concentration en uranium dans la matrice vitreuse n'a pas d'effet significatif sur la répartition des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} . Pour rappel, l'effet de la concentration en uranium sur la répartition de ces différentes espèces est négligeable pour les verres (aluminosilicatés et borosilicatés) dopés entre 0.25 %_{mol.} et 2.5 %_{mol.} d'UO₂ (Schreiber & Balazs, 1982; Schreiber, 1983). Dans notre cas, nous extrapolons cette hypothèse aux verres élaborés en conditions oxydantes et contenant plus de 2.5 %_{mol.} d'UO₂. Nous vérifierons par la suite que ces hypothèses sont justifiées.

Pour ne pas surcharger le corps du manuscrit, la méthode d'extraction des spectres est présentée uniquement pour la série UC6. La même méthode a été suivie pour les séries UC12 et UM12. Pour la série UC6, trois ajustements sont présentés sur la Figure 50, correspondant aux ajustements des verres UC6-0.7, UC6-4.5 (verre le plus riche en U^{+V}) et UC6-16. L'ensemble des résultats obtenus pour les trois séries est présenté en Annexe 4.



Figure 50. Ajustement du spectre HERFD-XANES a) du verre UC6-0.7 par combinaison linéaire des références UO_3 et U_3O_8 , b) du verre UC6-4.5 par combinaison linéaire des références U_3O_8 et U_4O_9 et c) du verre UC6-16 avec l'UO₂.

Les résultats obtenus pour les trois verres de la série UC6 sont synthétisés dans le Tableau 26. Les ajustements réalisés à partir des spectres des oxydes d'uranium montrent plusieurs faiblesses, ce qui se traduit par un R-factor élevé. Ce facteur est une mesure de l'accord entre l'ajustement et les données expérimentales. Le spectre du verre UC6-0.7 (Figure 50a) est une combinaison linéaire des spectres respectifs de UO₃ et de U₃O₈. Le meilleur ajustement obtenu correspond à un poids de 0.83 d'UO₃ et de 0.20 d'U₃O₈. La combinaison linéaire permettant le meilleur ajustement du spectre du verre UC6-4.5 (Figure 50b) correspond à un poids de 0.61 d'U₃O₈ et de 0.46 d'U₄O₉. Dans le cas du verre UC6-16, seul le spectre de UO₂ est utilisé. Pour les trois ajustements réalisés, on remarque des résiduels très importants, signe que les spectres des oxydes d'uranium ne sont pas parfaitement représentatifs de l'environnement local atomique des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}. Des distorsions de la structure semblent probables.

On notera que la somme des poids des spectres des références d'oxyde d'uranium n'est pas égale à 1 ; cette contrainte a été désactivée lors de la réalisation des combinaisons linéaires sur le logiciel Athena. La qualité de la normalisation des spectres HERFD-XANES dépend de plusieurs paramètres, notamment du rapport signal/bruit, des pas en énergie effectués lors de l'acquisition des spectres ou encore de la qualité du pré-seuil⁶. En désactivant cette contrainte,

⁶ Le pré-seuil est un paramètre permettant la normalisation des spectres.

un meilleur ajustement est souvent obtenu car on compense les erreurs liées à la normalisation des spectres.

Tableau 26. Poids des spectres des référécences d'oxydes d'uranium pour réaliser l'ajustement et proportions de	s
degrés d'oxydation associées pour les verres UC6-0.7, UC6-4.5 et UC6-16.	

	Poids des spectres des oxydes			% des degrés d'oxydation			R-factor	
	UO ₃	U_3O_8	U_4O_9	UO ₂	U ^{+VI}	U+V	U ^{+IV}	
UC6 -0.7	0.826	0.201	0	0	86.95	13.05	0	0.0127
UC6 -4.5	0	0.612	0.456	0	19.10	59.55	21.35	0.0215
UC6-16	0	0	0	1	0	0	100	0.0128

A partir de ces résultats, il est possible d'extraire les spectres des trois espèces dans la matrice vitreuse ($U^{+\vee I}$, $U^{+\vee}$ et $U^{+I\vee}$), en résolvant un système de trois équations à trois inconnues, écrit sous forme matricielle (Équation 38).

$$\begin{pmatrix} UC6-0.7\\ UC6-4.5\\ UC6-16 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.87 & 0.13 & 0\\ 0.19 & 0.6 & 0.21\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^{+VI}_UC6\\ U^{+V}_UC6\\ U^{+IV}_UC6 \end{pmatrix}$$
 Équation 38

Le résultat de l'inversion du système matriciel est donné par l'Équation 39. Les 3 équations résultantes (Équation 40) nous permettent de calculer les spectres des espèces pures, nommés respectivement U^{+VI}_UC6, U^{+V}_UC6 et U^{+IV}_UC6, à partir des trois spectres expérimentaux sélectionnés.

$$\begin{pmatrix} U^{+VI}_UC6\\ U^{+V}_UC6\\ U^{+IV}_UC6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.21 & -0.26 & 0.05\\ -0.38 & 1.75 & -0.37\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} UC6-0.7\\ UC6-4.5\\ UC6-16 \end{pmatrix}$$
 Équation 39

$$\begin{cases} U^{+VI}_UC6 = 1.21 * UC6 - 0.7 - 0.26 * UC6 - 4.5 + 0.05 * UC6 - 16 \\ U^{+V}_UC6 = -0.38 * UC6 - 0.7 + 1.75 * UC6 - 4.5 - 0.37 * UC6 - 16 \\ U^{+IV}_UC6 = UC6 - 16 \end{cases}$$
 Équation 40

Les spectres de chacune des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} pour les différentes séries sont tracés sur la Figure 51.



Figure 51. Spectres HERFD-XANES pour chacune des séries de verres obtenus à partir des équations 40 pour les espèces a) U^{+VI} , b) U^{+V} et c) U^{+IV} .

Les spectres des espèces U^{+VI} (Figure 51a) des séries UC6 et UC12 sont très similaires. Par contre, celui de la série UM12 diffère légèrement. La position en énergie du maximum d'absorption et des deux épaulements correspond à celle des séries UC. Cependant, l'intensité des épaulements situés à 3728.9 eV et 3732 eV est différente. La même position en énergie des différents pics suggère qu'il n'y a pas de différence structurale majeure entre les différentes structures uranyles. Cependant, une différence dans les intensités suggère un effet lié à la teneur plus faible en uranium dans le verre UM12-0.7.

On constate cependant que les espèces U^{+V} (Figure 51b) et U^{+IV} (Figure 51c) sont très similaires pour les trois compositions de verre. Le spectre de l'espèce U^{+V} dans le verre diffère légèrement du spectre de U^{+V} dans KU^{+V}O₃, publié par Leinders et al. (Leinders, et al., 2017). On peut apercevoir systématiquement un épaulement aux alentours de 3727.2 eV, absent du spectre de KU^{+V}O₃. Cet épaulement provient probablement du degré d'oxydation (+VI). En effet, les énergies caractéristiques des espèces U^{+VI} et U^{+V} étant très proches, il est difficile de les dissocier lors de l'extraction du spectre.
2.2. Ajustement des spectres des échantillons de verre avec les spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}

L'ensemble des spectres des échantillons est ajusté par combinaison linéaire des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}. Comme précédemment, seuls les ajustements pour la série UC6 sont présentés ici, les résultats pour les séries UC12 et UM12 sont présentés en Annexe 5.



Figure 52. Ajustement des spectres HERFD-XANES des verres de la série UC6 par combinaisons linéaires des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}.

Les combinaisons linéaires réalisées pour la série UC6 sont représentées sur la Figure 52. Comparativement aux ajustements réalisés avec les spectres des oxydes d'uranium, ceux obtenus avec les spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} sont beaucoup plus représentatifs des spectres des échantillons. Les courbes résiduelles obtenues sont proches de la ligne de base en comparaison de celles obtenues dans la partie précédente (partie II.2.1, page 123). On notera aussi un R-factor moins important pour ces ajustements (Tableau 27).

Le spectre de l'échantillon UC6-0.7 est une combinaison linéaire des spectres de l'U^{+VI} et de l'U^{+VI}. La simulation correspond à un poids de 0.864 du spectre de l'U^{+VI} et de 0.155 du spectre de l'U^{+V}. Les spectres des échantillons UC6-3 à UC6-5.5 sont des combinaisons linéaires des trois spectres des espèces, tandis que les meilleures simulations pour les spectres des échantillons UC6-7.5 et UC6-11 ne sont obtenues qu'avec les spectres de l'U^{+V}. Une synthèse des résultats est présentée au Tableau 27 dans la partie suivante.

Les spectres obtenus par HERFD-XANES au seuil M_{IV} de l'uranium ont été traités à l'aide du logiciel ATHENA. Les proportions de chaque degré d'oxydation de l'uranium dans les matrices vitreuses sont obtenues par combinaison linéaire (LCF) des spectres modèles.

Trois hypothèses ont été émises afin d'obtenir les spectres individuels de chacune des espèces au sein de la matrice vitreuse (U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV}), à partir de la combinaison linéaire des spectres des références d'oxyde d'uranium. Elles sont les suivantes : dans le cas des verres élaborés sous air, l' U^{+IV} n'est pas présent, tandis que pour les verres élaborés à $log(fo_2) = -16$, seul l' U^{+IV} est présent. Enfin, il est supposé que la concentration en uranium dissous dans les matrices vitreuses n'a pas d'effet significatif sur la répartition des degrés d'oxydation de l'uranium.

Les ajustements réalisés à l'aide des spectres des espèces au sein de la matrice vitreuse permettent d'obtenir une analyse quantitative de l'évolution du degré d'oxydation de l'uranium en fonction de la fugacité d'oxygène.

III. Evolution de la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium en fonction de la fugacité en oxygène

1. Détermination des fugacités en oxygène caractéristiques pour chaque couple redox

A partir des ajustements présentés au paragraphe précédent, les proportions des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} ont pu être déterminées. L'ensemble des résultats est présenté synthétiquement sur la Figure 53 et répertorié dans le Tableau 27.

Le logiciel ATHENA calcule des incertitudes lors de la réalisation des combinaisons linéaires. Cependant, les incertitudes indiquées par le logiciel paraissaient trop faibles (de l'ordre de $\pm 0.2 - 0.3$ % sur chacun des résultats). Les incertitudes que nous proposons sont calculées en prenant la différence entre les résultats obtenus par la combinaison linéaire des spectres des oxydes d'uranium (résultats en Annexe 4) et les résultats obtenus par la combinaison linéaire des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} au sein de la matrice vitreuse. Ces incertitudes prennent en compte la méthode utilisée pour obtenir les proportions des espèces, mais ne prennent pas en compte les erreurs liées à l'acquisition des spectres ou encore à la présence de cristaux d'oxyde d'uranium, qui sont des erreurs difficilement quantifiables. Ces incertitudes calculées sont représentées sur les graphiques de la Figure 53.

Pour les échantillons élaborés dans les conditions de fo₂ intermédiaires et/ou réductrices (fo₂ \leq 10^{-5.5} atm), malgré l'étape de sédimentation, il est possible que des cristaux d'oxyde d'uranium aient été analysés. Par conséquent, nous pouvons avoir une surestimation des proportions d'U^{+V} et d'U^{+IV}. Ces incertitudes sont donc probablement sous-estimées.

Les graphiques de la Figure 53 représentent l'évolution de la proportion des espèces respectives U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}, en fonction de la fugacité en oxygène, pour les trois séries de verres UC6 (Figure 53a), UC12 (Figure 53b) et UM12 (Figure 53c).



Figure 53. Proportions des espèces au sein de la matrice vitreuse en fonction de la fugacité en oxygène imposée dans les verres des séries a) UC6, b) UC12 et c) UM12. Les fugacités en oxygène caractéristiques des couples $U^{+V/}U^{+VI}$ et U^{+IV}/U^{+V} sont représentées graphiquement. Les lignes pointillées sont représentées à titre de guide visuel.

Pour les séries de verres UC6 et UC12, l'U^{+VI} est l'espèce majoritaire dans les verres élaborés sous air, représentant environ 80 % de l'uranium total. En revanche, pour la série UM12, la proportion d'U^{+VI} et d'U^{+V} est similaire pour les échantillons élaborés sous air. Dans toutes les séries de verres étudiés, la diminution de la fugacité en oxygène a pour effet de réduire progressivement la proportion du degré d'oxydation (+VI) en faveur des degrés d'oxydation (+V) et (+IV). Il est intéressant de noter que dans chacune des séries de verres, l'U^{+VI} disparait pour des fugacités en oxygène comprises entre 10^{-7.5} atm et 10^{-9.7} atm, tandis que l'U^{+IV} devient majoritaire sur cette même gamme de fugacité.

Le magnésium est un élément plus acide que le calcium, car son rayon atomique est plus faible (traduit par une basicité optique plus faible, Tableau 1, page 13). La substitution du calcium par du magnésium a pour effet de diminuer la basicité du verre UM12 en comparaison du verre UC12, favorisant les espèces réduites (voir I.3.2.3 du chapitre I). Cette substitution a donc pour effet de favoriser l'espèce U^{+V}.

Une proportion similaire d'U^{+V} et d'U^{+IV} est déterminée pour les échantillons UM12-4.5 et UM12-5.5 ce qui graphiquement se traduit par un plateau sur les courbes (proportion respectivement d'U^{+V} et d'U^{+IV} en fonction de la fugacité en oxygène) (Figure 53c). Ce plateau peut provenir d'une surestimation de la proportion d'U^{+IV} en raison de la présence de cristaux d'oxyde d'uranium qui auraient été sondés par le faisceau. Nous supposons que les cristaux présents dans les verres de la série UM12 sont de stœchiométrie similaire à ceux de la série UM10, dans lesquels l'uranium se trouve majoritairement au degré d'oxydation (+IV).

Noms des verres	Proport	tion des espèces (en %)		Log(fO ₂)	R-factor
	U ^{+VI}	U ^{+V}	U ^{+IV}		
UC6-0.7	84.8±2.2	15.2±2.2	0	-0.7	5.90E-05
UC6-3	21.9±20.1	68.1±25.3	10.0±5.1	-3	2.69E-03
UC6-4.5	16.7±2.4	64.9±5.3	18.4±2.9	-4.5	1.50E-05
UC6-5.5	1.4±13.3	64.4±8.2	34.2±5.1	-5.5	4.51E-04
UC6-7.5	0±2.2	22.6±2.6	77.4±4.7	-7.5	2.47E-03
UC6-11	0	3.2±11.6	96.8±11.6	-11	2.95E-02
UC6-16	0	0±11.3	100±11.3	-16	/
UC12-0.7	77.9±4.8	21.1±3.8	1.0±1.1	-0.7	2.43E-04
UC12-3	69.0±4.3	28.6±2.9	2.4±7.2	-3	1.08E-03
UC12-4.5	34.3±9.2	61.7±0.5	4.0±9.7	-4.5	3.03E-03
UC12-5.5	12.4±3.1	60.9±8.2	26.7±5.1	-5.5	8.40E-05
UC12-7.5	0±4.2	33.0±6.1	67.0±1.8	-7.5	6.08E-03
UC12-9.7	0	12.5±1.6	87.5±1.6	-9.7	1.02E-02
UC12-11	0	5.2±7.5	94.8±7.5	-11	1.57E-02
UC12-16	0	0±10.1	100±10.1	-16	/
UM12-0.7	53.6±10.3	46.4±18.7	0±8.4	-0.7	9.10E-06
UM12-3	15.0±5.3	65.0±9.3	19.9±3.9	-3	6.60E-06
UM12-4.5	5.4±6.6	51.2±7.8	43.4±1.2	-4.5	3.28E-04
UM12-5.5	5.3±6.6	50.1±7.6	44.6±1.0	-5.5	4.75E-04
UM12-7.5	4.6±6.9	50.5±8.6	44.9±1.7	-7.5	3.14E-03
UM12-9.7	0±2.4	24.8±2.4	75.2±0.1	-9.7	2.28E-04
UM12-11	0±0.2	4.6±8.4	95.2±8.2	-11	4.86E-04
UM12-16	0	0±10.5	100±10.5	-16	/

Tableau 27. Proportions des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} pour les verres des séries UC6, UC12 et UM12. Les incertitudes ont été déterminées en prenant la différence entre les résultats obtenus par la combinaison linaire des spectres des oxydes d'uranium et les résultats obtenus par la combinaison linéaire des spectres des espèces.

Sur les différents graphiques de la Figure 53, sont notées les fugacités en oxygène caractéristiques des couples U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV}. Pour rappel, la fugacité en oxygène caractéristique correspond à la fugacité en oxygène pour laquelle il y a la même proportion solubilisée d'éléments oxydant et réducteur (voir I.3.2.4 du chapitre I, page 16). Les fugacités en oxygène caractéristiques des deux couples de l'uranium et pour les trois séries de verres sont déterminées graphiquement par une interpolation et sont répertoriées dans le Tableau 28. En première approche, graphiquement la fugacité en oxygène caractéristique du couple U^{+VI}/U^{+V} est déterminée par le croisement des courbes représentant la proportion d' U^{+VI} et d'U^{+V} en fonction de la fugacité en oxygène, et correspondant à une proportion équivalente de ces deux espèces dans la matrice vitreuse. La fugacité en oxygène caractéristique du couple U^{+V}/U^{+IV} est déterminée de la même manière. Les incertitudes ont été déterminées en effectuant des interpolations à partir des incertitudes du pourcentage des espèces (Tableau 27) et sont probablement sous-estimées. Ces incertitudes ne prennent pas en compte le changement de composition entre les échantillons élaborés respectivement pendant 24 heures $(\log(fo_2) = -0.7 \text{ à } \log(fo_2) = -4.5)$ et 72 heures $(\log(fo_2) = -5.5 \text{ et inférieures})$ notamment.

Série	log(fo _{2car}	actéristique)
	U ^{+VI} /U ^{+V}	U ^{+V} /U ^{+IV}
UC6	-2.1±0.1	-6.2±0.1
UC12	-3.9±0.1	-6.5±0.1
UM12	-1±0.4	-7.7±0.3

Tableau 28. Fugacités en oxygène caractéristiques des couples U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV} déterminées graphiquement à partir d'une interpolation pour les trois séries de verres.

La fugacité en oxygène caractéristique du couple U^{+V}/U^{+IV} de la série UC6 est très proche de celle de la série UC12 (10^{-6.2} atm et 10^{-6.5} atm respectivement). L'écart est cependant plus important pour le couple U^{+VI}/U^{+V}. L'augmentation de la teneur en aluminium dans les verres calciques aurait pour effet d'augmenter le domaine d'existence de l'U^{+VI}. Il est cependant possible que la valeur de la fugacité en oxygène caractéristique du couple U^{+VI}/U^{+V} pour la série UC6 soit sous-estimée. Des fortes incertitudes sur les pourcentages d'U^{+VI} et d'U^{+V} sont déterminées.

La substitution du calcium par du magnésium aurait pour effet d'augmenter le domaine d'existence de l'U^{+V}. La fugacité en oxygène caractéristique du couple U^{+VI}/U^{+V} est plus élevée que dans les séries calciques (0.1 atm) tandis que celle du couple U^{+V}/U^{+IV} est plus faible (10^{-7.7} atm).

2. Modélisation de la proportion des espèces en fonction des conditions redox

A partir des résultats des fugacités en oxygène caractéristiques, il est possible de calculer la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} pour une fugacité en oxygène quelconque. Pour cela, il faut rappeler l'équation définissant la fugacité en oxygène caractéristique (Équation 41).

$$\log\left(\frac{Red}{Ox}\right) = \frac{n}{4} \left(\log(fO_{2_{carac.}}) - \log(fO_{2})\right)$$
 Équation 41

Avec *n* le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur. Ainsi, l'Équation 41 peut s'appliquer aux couples $U^{+\vee I}/U^{+\vee}$ (Équation 42) et $U^{+\vee}/U^{+|\vee|}$ (Équation 43).

$$\log\left(\frac{[U^{+V}]}{[U^{+VI}]}\right) = \frac{1}{4}\left(\log(fO_{2_{carac.1}}) - \log(fO_{2})\right) = \alpha_1 \qquad \text{Équation 42}$$

$$\log\left(\frac{[U^{+IV}]}{[U^{+V}]}\right) = \frac{1}{4}\left(\log(fO_{2_{carac.2}}) - \log(fO_{2})\right) = \alpha_{2}$$
 Équation 43

Avec $[U^{+x}]$ la proportion d'uranium au degré d'oxydation +x, déterminée dans la partie précédente.

En considérant que la somme des trois espèces est égale à 100 % (Équation 44),

$$[U^{+VI}] + [U^{+V}] + [U^{+IV}] = 100$$
 Équation 44

Alors, il est possible de calculer la proportion $[U^{+x}]$ quelle que soit la fugacité en oxygène, en combinant les équations 42, 43 et 44. Les proportions d' $U^{+\vee I}$, $U^{+\vee}$ et $U^{+I\vee}$ sont respectivement données par les équations 45, 46 et 47.

$$[U^{+VI}] = 100 - [U^{+V}] - [U^{+IV}]$$
 Équation 45

$$[U^{+V}] = \frac{10^{\alpha_1 + 2}}{1 + 10^{\alpha_1} + 10^{\alpha_1 + \alpha_2}}$$
 Équation 46

$$[U^{+IV}] = 10^{\alpha_2} * [U^{+V}]$$
 Équation 47

Les proportions des espèces obtenues à partir des équations 45 à 47 correspondent à des proportions théoriques. Elles sont calculées à partir de la fugacité en oxygène caractéristique des couples respectifs U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV} et déterminée graphiquement. Les résultats obtenus sont soumis à des incertitudes. Ces incertitudes proviennent de la lecture graphique de la fugacité en oxygène caractéristique ainsi que des résultats des ajustements réalisés.

Les résultats des modélisations sont présentés sur la Figure 54 pour les trois séries de verres. Les extrapolations obtenues à partir des trois équations sont en bon accord avec les résultats obtenus par combinaison linéaire des spectres HERFD-XANES. Les écarts entre les résultats expérimentaux et les modélisations peuvent être dus à la méthode employée pour le traitement des spectres, notamment à l'extraction du spectre de l'U^{+V}, et sur les valeurs des fugacités en oxygènes caractéristiques, obtenues par interpolation. On remarquera que ces écarts sont

plus importants lorsque les trois degrés d'oxydation sont présents de façon significative, c'est-à-dire entre $log(fo_2) = -3$ et $log(fo_2) = -5.5$.



Figure 54. Proportion des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} en fonction de la fugacité en oxygène imposée dans les verres des séries a) UC6, b) UC12 et c) UM12 ainsi que les modélisations des données obtenues à partir des équations 45 à 47 et des fugacités en oxygène caractéristiques. Sur les différents graphiques, les marqueurs rouges, verts et bleus correspondent respectivement à la proportion $d'U^{+VI}$, $d'U^{+V}$ et $d'U^{+IV}$ déterminées précédemment à l'aide des spectres HERFD-XANES (Figure 53). Les courbes rouges, vertes et bleues correspondent respectivement aux proportions $d'U^{+VI}$, $d'U^{+V}$ et $d'U^{+IV}$ déterminées à partir des équations 45 à 47.

Les différentes hypothèses émises en début de chapitre (II. 2.1. page 121) semblent être confirmées. En effet, la première hypothèse est qu'en atmosphère oxydante ($\log(fo_2) = -0.7$), l'espèce U^{+IV} n'est pas présente dans la matrice vitreuse. Pour chacun des verres, les différentes données confortées par la modélisation indiquent une proportion quasiment nulle d'U^{+IV}. La seconde hypothèse est la présence exclusive d'U^{+IV} dans la condition la plus réductrice ($\log(fo_2) = -16$). La modélisation conforte cette hypothèse. De plus, on remarquera que le changement de composition entre les échantillons élaborés respectivement pendant 24 heures ($\log(fo_2) = -0.7$ à $\log(fo_2) = -4.5$) et 72 heures ($\log(fo_2) = -5.5$ et inférieures) ne semble pas avoir d'effet significatif sur les résultats. La modélisation effectuée conforte les données expérimentales obtenues par le traitement des spectres HERFD-XANES.

Enfin, hormis pour les échantillons UM12-4.5 et UM12-5.5 (Figure 54c, présence d'un plateau pour les pourcentages des espèces U^{+V} et U^{+IV} dû à la présence de cristaux), les cristaux d'oxyde d'uranium ne semblent pas affecter les résultats de manière significative.

Les proportions des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} sont déterminées pour les trois séries de verres à partir des ajustements des spectres HERFD-XANES des échantillons. Les fugacités en oxygène caractéristiques (proportion égale de l'oxydant et du réducteur d'un couple redox) des couples U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV} sont déterminées graphiquement par interpolations. Les valeurs des fugacités en oxygène caractéristiques peuvent être sous-estimées, de même que les incertitudes calculées.

A partir des fugacités en oxygène caractéristiques déterminées graphiquement, il est possible de calculer la proportion des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} quelle que soit la fugacité en oxygène. Les modélisations obtenues par cette méthode sont en accord avec les résultats expérimentaux. Un écart important entre les résultats expérimentaux et la modélisation est cependant noté lorsque les trois espèces sont présentes simultanément.

IV. Lien entre solubilité et proportion des espèces

Les paragraphes précédents ont présenté la méthode de traitement des spectres HERFD-XANES ainsi que les résultats associés, c'est à dire la proportion des différents degrés d'oxydation de l'uranium. Ces résultats vont être couplés à ceux obtenus sur la solubilité de l'uranium (chapitre IV). Pour rappel, la limite de solubilité de l'uranium diminue avec la baisse de la fugacité en oxygène. Pour chacune des séries de verres, un palier est atteint aux alentours de $10^{-9.7}$ atm, fugacité à partir de laquelle la limite de solubilité de l'uranium se stabilise. Dans le cas des séries UC, l'augmentation de la teneur en Al₂O₃ (de 6 %_{mol.} à 12 %_{mol.}) a pour effet d'abaisser la limite de solubilité de l'uranium par un facteur 1.5 environ. En revanche, pour les séries UM, l'augmentation de la teneur en aluminium n'a pas d'effet sur la solubilité de l'uranium.

Dans le cas des échantillons élaborés sous air, malgré une forte teneur en uranium, sa limite de solubilité n'a pas été atteinte. Les données acquises par HERFD-XANES pour les verres UC6 et UC12 indiquent une forte proportion d'U^{+VI}; espèce qui présente une forte solubilité dans les verres (Lam, et al., 1982; Wirkus & Wilder, 1962). Dans le cas du verre UM12 élaboré sous air, la limite de solubilité n'est pas atteinte ; entre autres, en raison de la volatilisation de l'uranium (Figure 7 de l'article, page 87). Après 24 h dans le four, la teneur en uranium est de 2.33 $%_{mol.}$ d'UO₂, bien inférieure aux 5 $%_{mol.}$ d'UO₂ introduits initialement. Une proportion similaire d'U^{+VI} et d'U^{+V} est déterminée dans ce verre.

La Figure 55 montre l'évolution de la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} (modélisée à partir des résultats HERFD-XANES) ainsi que l'évolution de la solubilité de l'uranium (exprimée en $\%_{mol.}$ d'UO₂) en fonction de la fugacité en oxygène pour la série UC6. La diminution de la solubilité de l'uranium avec la fugacité de l'oxygène est très clairement corrélée avec la réduction de l'U^{+VI} en U^{+V} puis en U^{+IV}. Dans chacune des séries de verres étudiées par HERFD-XANES, l'U^{+VI} est majoritaire dans les échantillons élaborés sous air et sa proportion diminue progressivement jusqu'à sa disparition aux alentours de 10^{-7.5} – 10^{-9.7} atm. Dans cette même gamme de fugacité en oxygène, la proportion d'U^{+V} augmente alors jusqu'à ~ 10^{-4.5} atm puis diminue, tandis que l'U^{+IV} augmente jusqu'à devenir majoritaire entre 10^{-7.5} – 10^{-9.7} atm.



Figure 55. Limite de solubilité de l'uranium (en $\%_{mol.}$ d'UO₂) déterminée par EDS et proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} déterminée à partir des résultats HERFD-XANES, pour la série UC6. La solubilité déterminée pour fo₂ = 10^{-0.7} atm ne correspond pas à une limite de solubilité, car la matrice vitreuse est exempte de cristaux.

Dans le chapitre précédent, nous avions émis l'hypothèse que la stabilisation de la limite de solubilité de l'uranium était due à la présence exclusive d'U^{+IV} pour des fugacités en oxygène inférieures à $10^{-9.7}$ atm. Nous pouvons désormais infirmer cette hypothèse, puisque l'espèce U^{+V} est également présente de façon significative. Cette stabilisation de la limite de solubilité est ainsi attribuée à la disparition de l'espèce U^{+VI}. En effet, dans chacune des séries de verres, cette espèce disparait aux alentours de log(fo₂) = -9.7, lorsque la fugacité en oxygène est abaissée.

Sur la gamme de fugacité en oxygène de log(fo₂) = -9.7 à log(fo₂) = -16, la proportion d'uranium au degré d'oxydation (+V) diminue avec la diminution de la fugacité en oxygène, tandis que la proportion d'uranium au degré d'oxydation (+IV) augmente. Bien qu'U^{+IV} soit majoritaire, U^{+V} est également présent dans des proportions significatives. Or, la limite de solubilité de l'uranium reste constante sur cette même gamme de fugacité en oxygène. Il est possible que ces deux espèces jouent un rôle similaire quant à la solubilité de l'uranium et qu'elles ne puissent pas être considérées de façon 'indépendante'. En effet, dans le chapitre I (partie II. 2.3.2. page 27), l'étude bibliographique a montré que les deux espèces U^{+V} et U^{+IV} ont un environnement atomique local quasi similaire. Ces deux espèces semblent liées à des oxygènes non-pontants ou à des oxygènes non liés à un formateur de réseau (Farges, et al., 1992) et ainsi s'insérer dans des zones similaires du réseau.

Les données obtenues par HERFD-XANES sur la spéciation de l'uranium ne permettent pas d'expliquer sa plus grande solubilité dans les verres de la série UC6 par rapport aux verres de la série UC12. Dans la gamme redox 10⁻³ à 10^{-7.5} atm, d'après les résultats des analyses HERFD-XANES, la série UC6 possède une plus faible proportion en U^{+VI} (qui est l'espèce la plus soluble) et une plus grande proportion en U^{+V}, en comparaison des verres UC12. Il est possible que la différence de solubilité de l'uranium entre les séries UC6 et UC12 provienne de la différence de composition des verres (augmentation de la teneur en aluminium) et non de la différence de proportion des espèces.

Les résultats obtenus par HERFD-XANES permettent d'approfondir la compréhension des résultats de solubilité de l'uranium exposés au chapitre précédent. La diminution de la limite de solubilité de l'uranium est très clairement liée à la réduction de l'U^{+VI} et la stabilisation de la limite de solubilité est liée à la disparition de cette espèce.

Sur la gamme de fugacité en oxygène $log(fo_2) = -9.7$ à $log(fo_2) = -16$, la limite de solubilité de l'uranium est stabilisée mais la proportion des espèces U^{+V} et U^{+V} varie de manière significative. En l'absence d' U^{+VI} ces deux espèces U^{+V} et U^{+V} sembleraient jouer un rôle similaire.

V. Conclusion

La proportion des degrés d'oxydation de l'uranium au sein de la matrice vitreuse a été déterminée dans trois séries de verres en effectuant des acquisitions de spectres HERFD-XANES au synchrotron SOLEIL. Pour cela, de nouvelles élaborations de certains échantillons ont dû être réalisées pour faire sédimenter les cristaux d'oxyde d'uranium ; l'objectif étant que le rayonnement synchrotron sonde uniquement la matrice vitreuse. La composition de ces nouveaux verres non dopés en uranium étant différente, la solubilité de l'uranium a été abaissée. Des hypothèses ont été émises afin d'interpréter les résultats obtenus par les analyses HERFD-XANES sur l'ensemble des échantillons.

Les spectres HERFD-XANES des échantillons et des références cristallines d'oxyde d'uranium ont été acquis sur la ligne de lumière MARS. Une première estimation de la proportion des degrés d'oxydation de l'uranium au sein de la matrice vitreuse a été réalisée à l'aide de la combinaison linéaire des spectres des oxydes d'uranium. Ceci a également permis l'extraction des spectres des espèces individuelles U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} au sein de la matrice vitreuse. Ces spectres ont ensuite été utilisés comme spectres modèles pour réaliser les combinaisons linéaires et déterminer quantitativement la proportion des différentes espèces de l'uranium.

L'évolution de la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} a été déterminée quantitativement pour les trois séries de verres. Ceci a permis de déterminer les valeurs de fugacité en oxygène caractéristique des couples U^{+VI}/U^{+V} et U^{+V}/U^{+IV} pour chaque série de verres. L'évolution des proportions des différentes espèces calculées à partir des fugacités en oxygène caractéristiques est en accord avec les résultats expérimentaux.

Ces résultats ont pu être couplés à ceux du chapitre précédent sur la limite de solubilité de l'uranium. La diminution de la limite de solubilité de l'uranium avec la baisse de la fugacité en oxygène est liée à la réduction progressive de l'U^{+VI} en U^{+V} et U^{+IV}. Pour des fugacités en oxygène inférieures à $10^{-9.7}$ atm, la limite de solubilité de l'uranium se stabilise, en lien avec la disparition de l'U^{+VI}. Cependant, pour ces fugacités en oxygène (< $10^{-9.7}$ atm), les proportions d'U^{+V} et d'U^{+IV} varient dans des proportions significatives. Nous avons émis l'hypothèse que les espèces U^{+V} et U^{+IV} jouent un rôle similaire quant à la solubilité de l'uranium et qu'elles ne puissent pas être considérées de façon indépendante.

Dans le cas des séries UC, la diminution de la limite de solubilité de l'uranium avec l'augmentation de la teneur en aluminium n'est pas expliquée. Les résultats obtenus sur la proportion des différentes espèces ne permettent pas d'expliquer cette observation. Des effets structuraux semblent être la cause de ce phénomène. Le prochain chapitre présente l'étude de l'environnement structural local de l'uranium dans les verres en fonction des compositions des matrices vitreuses.

VI. Bibliographie

Amidani, L. et al., 2021. Probing the local coordination of hexavalent uranium and the splitting of 5f orbitals induced by chemical bonding. *Inorganic Chemistry*, *60(21)*, pp. 16286-16293.

Bes, R. et al., 2016. Use of HERFD–XANES at the U L3-and M4-Edges To determine the uranium valence state on [Ni (H2O) 4] 3 [U (OH, H2O)(UO2) 8O12 (OH) 3]. *Inorganic Chemistry*, *55(9)*, pp. 4260-4270.

Cable, M., 1978. Kinetics of volatilization of sodium borate melts. Dans: *Borate Glasses.* Boston, MA: Springer, pp. 399-411.

Calvin, S., 2013. XAFS for Everyone.. s.l.:CRC press..

Chevreux, P. et al., 2021. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666.

Conradson, S. D. et al., 2004. Higher order speciation effects on plutonium L3 X-ray absorption near edge spectra. *Inorganic Chemistry*, *43(1)*, pp. 116-131.

Desfougeres, L. et al., 2020. Oxidation as an early stage in the multistep thermal decomposition of uranium (IV) oxalate into U3O8. *Inorganic Chemistry*, *59*(*12*), pp. 8589-8602.

Dominé, F. & Velde, B. D., 1985. Preliminary investigation of the processes governing the solubility of uranium in silicate melts. *Bulletin de minéralogie, 108(6),* pp. 755-765.

Farges, F., Ponader, C. W., Calas, G. & Brown Jr, G. E., 1992. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, *56*(*12*), pp. 4205-4220.

Gauthier, C. et al., 1999. The ESRF beamline ID26: X-ray absorption on ultra dilute sample. *Journal of synchrotron radiation*, *6*(3), pp. 164-166.

Gui, H. et al., 2019. Glass forming, crystallization, and physical properties of MgO-Al2O3-SiO2-B2O3 glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO. *Journal of the European Ceramic Society*, *39*(*4*), pp. 1397-1.

Higby, P. L., Ginther, R. J., Aggarwal, I. D. & Friebele, E. J., 1990. Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 126(3),* pp. 209-215.

Hunault, M. O. et al., 2019. Speciation change of uranyl in lithium borate glasses. *Inorganic Chemistry*, *58(10)*, pp. 6858-6865.

Hunault, M. O., Menut, D. & Tougait, O., 2021. Alkali uranyl borates: bond length, equatorial coordination and 5f states. *Crystals*, *11(1)*, p. 56.

Kowalski, M., Spencer, P. & Neuschiitz, D., 1995. *Phase diagrams, [in:]Slag Atlas, 2ndedn..* Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.

Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P., 2013. Chemical state of complex uranium oxides. *Physical review letters, 111(25),* p. 253002.

Lam, D. J., Veal, B. W. & Paulikas, A. P., 1982. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) study of uranium, neptunium and plutonium oxides in silicate-based glasses. s.l., s.n.

Lange, R. A., 1997. A revised model for the density and thermal expansivity of K2O-Na2O-CaO-MgO-Al2O3-SiO2 liquids from 700 to 1900 K: extension to crustal magmatic temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 130(1),* pp. 1-11.

Leinders, G., Bes, R., Kvashnina, K. O. & Verwerft, M., 2020. Local Structure in U (IV) and U (V) Environments: The Case of U3O7. *Inorganic chemistry*, *59*(7), pp. 4576-4587.

Leinders, G. et al., 2017. Evolution of the uranium chemical state in mixed-valence oxides. *Inorganic chemistry*, *56(12)*, pp. 6784-6787.

Lin, C. et al., 2018. Study on the structure, thermal and optical properties in Cr2O3incorporated MgO-Al2O3-SiO2-B2O3 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids, 500,* pp. 235-242.

Machin, J. S. & Yee, T. B., 1948. Viscosity studies of system CaO-MgO-Al2O3-SiO2: II, CaO-Al2O3-SiO2. *Journal of the American Ceramic Society*, *31*(7), pp. 200-204.

P. Chevreux, 2016. Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus. *Thèse de l'Université de Lorraine.*

Popa, K. et al., 2016. Further insights into the chemistry of the Bi–U–O system. *Dalton Transactions*, *45*(*18*), pp. 7847-7855.

Ravel, B. & Newville, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, *12(4)*, pp. 537-541.

Schreiber, H. D., 1983. The chemistry of uranium in glass-forming aluminosilicate melts. *Journal of the Less Common Metals*, *91(1)*, pp. 129-147.

Schreiber, H. D. & Balazs, G. B., 1982. Chemistry of uranium in borosilicate glasses. Pt. 1. Simple base compositions relevant to the immobilisation of nuclear waste.. *Phys. Chem. Glasses;(United Kingdom), 23(5)..*

Smith, A. L. et al., 2015. A new look at the structural properties of trisodium uranate Na3UO4. *Inorganic Chemistry*, *54*(7), pp. 3552-3561.

Takahashi, S., Neuville, D. R. & Takebe, H., 2015. Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus CaO–Al2O3–SiO2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids, 411*, pp. 5-12.

Vitova, T. et al., 2018. Dehydration of the uranyl peroxide studtite, [UO2 (η 2-O2)(H2O) 2]-2H2O, affords a drastic change in the electronic structure: a combined X-ray spectroscopic and theoretical analysis. *Inorganic chemistry*, *57*(*4*), pp. 1735-1743.

Wirkus, C. & Wilder, D., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146.

Chapitre VI : Environnement atomique local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}

I. Détermination de la structure locale autour de l'uranium par spectroscopie EXAFS 1	42
1. Méthodologie de traitement des spectres1	143
1.1. Traitement des spectres 1	143
1.1.1. Correction de l'auto-absorption1	143
1.1.2. Transformée de Fourier 1	145
1.2. Utilisation d'Artemis afin d'obtenir la structure locale autour des atomes d'uranium 1	148
II. Analyse des spectres au seuil L _{III} de l'uranium 1	51
1. Série UC12 1	151
2. Série UM12 1	155
III. Discussion1	59
1. Effet de la fugacité en oxygène et des degrés d'oxydation de l'uranium 1	159
2. Effet de la substitution du calcium par du magnésium1	160
IV. Conclusion1	62
V. Bibliographie 1	63

Chapitre VI : Environnement atomique local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}

La détermination de la spéciation de l'uranium dans les verres est nécessaire pour tenter de comprendre les paramètres influençant sa solubilité. Il s'agit donc de déterminer en complément de l'état de valence de l'uranium, l'environnement atomique local de chacune de ses espèces (U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}). Les études structurales de l'uranium dans les verres, s'appuyant sur la spectroscopie d'absorption des rayons X, ont essentiellement été menées sur la forme U^{+VI}. De nombreux auteurs ont montré que l'U^{+VI} s'insère dans un verre sous la forme de l'ion uranyle UO_2^{2+} (Knapp, et al., 1984; Farges, et al., 1992; Stefanovsky, et al., 2016; Hunault, et al., 2019). L'atome d'uranium forme alors une espèce trans-dioxo fortement covalente, avec deux oxygènes axiaux U^{+VI} - Oax dont les distances varient entre 1.7 et 1.9 Å et de quatre à six oxygènes équatoriaux U^{+VI}-O_{éq} dont les distances varient entre 2.2 à 2.6 Å. Il n'existe en revanche que peu de données sur la structure de l'U^{+IV} et de l'U^{+V} dans une matrice vitreuse. Farges et al. déterminent que l'environnement de l'U^{+V} dans une matrice vitreuse se composerait de six oxygènes à une distance de 2.19 à 2.24 Å et celui de l'U^{+IV}, de six oxygènes à une distance de 2.26 à 2.29 Å (Farges, et al., 1992). Cependant, de nombreuses études ont été menées sur des composés d'oxyde d'uranium au degré d'oxydation (+IV) ou (+V), tels que KU^{+V}O₃ (Leinders, et al., 2017), la Wyartite⁷ (Burns & Finch, 1999), NaU+VO₃ (Soldatov, et al., 2007), U+IVO₂ (Leinders, et al., 2020) ou encore BaU+IVO₃ (Soldatov, et al., 2007). Les études EXAFS menées sur ces composés (valeurs moyennes du nombre de coordination et distances autour de l'U) permettront d'avoir un point de comparaison.

Ce chapitre présente une étude s'appuyant sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L_{III} de l'uranium, sur deux séries d'échantillons, à savoir UC12 et UM12. Enfin, les résultats obtenus sont discutés et mis en relation avec les résultats obtenus dans les chapitres précédents.

Par abus de langage, les spectres acquis au seuil L_{III} de l'uranium seront désignés comme « les spectres EXAFS » dans la suite de ce manuscrit. Il est cependant important de noter que le terme EXAFS se réfère uniquement à la partie oscillatoire du spectre d'absorption X.

I. Détermination de la structure locale autour de l'uranium par spectroscopie EXAFS

Cette partie décrit dans un premier temps les diverses étapes réalisées pour traiter et exploiter les spectres EXAFS. Les spectres ont été exploités à l'aide de la suite logicielle Demeter (Ravel & Newville, 2005) composée des logiciels Athena et Artemis. De même que pour les spectres HERFD-XANES, Athena permet de faire un traitement des spectres dont les étapes sont décrites au paragraphe 1.1. Le logiciel Artemis permet quant à lui d'effectuer les ajustements des spectres pour déterminer l'environnement local autour de l'uranium (paragraphe I.1.2). Le temps d'acquisition d'un spectre EXAFS est plus long que celui d'un spectre XANES (environ deux heures par scan, répétées au moins quatre fois par échantillon pour améliorer le rapport signal/bruit), en raison de la forte teneur en uranium. Par conséquent, seules les séries UC12 et UM12 ont pu être analysées (voir Tableau 19 page 106 et Tableau

⁷ La Wyartite est un minéral uranifère de formule CaU^{+V}(UO₂)₂(CO₃)O₄(OH).7H₂O

21, page 110). Cette sélection a été faite pour évaluer l'impact de l'ion alcalino-terreux sur l'environnement local autour des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} .

1. Méthodologie de traitement des spectres

1.1. Traitement des spectres

1.1.1. Correction de l'auto-absorption

Les premières étapes de traitement des spectres EXAFS sont similaires à celles des spectres XANES. Après avoir fait la moyenne de plusieurs spectres pour améliorer le rapport signal/bruit, l'énergie E_0 (eV) a été placée au point d'inflexion de la montée du seuil d'absorption, puis les spectres sont normalisés pour obtenir un saut de seuil de 1. Dans le cas des spectres EXAFS au seuil L_{III}, le phénomène d'auto-absorption a pu être corrigé grâce à une fonction implémentée dans le logiciel Athena. Pour rappel, ce phénomène consiste en la réabsorption d'un photon émis par l'atome absorbeur ionisé, notamment dans le cas d'échantillons épais et absorbants. Cette fonction prend en compte la composition du verre ainsi que les angles incidents et réfléchis du faisceau. La Figure 56 présente un exemple de correction de l'auto-absorption avec l'échantillon UC0-0.7.



Figure 56. Spectres EXAFS de l'échantillon UC12-0.7 avec et sans correction de l'auto-absorption. La correction a été réalisée à l'aide d'une fonction implémentée dans le logiciel Athena. La ligne verticale noire représente l'énergie du maximum d'absorption.

Sur la figure 57 représentés les spectres des séries UC12 et UM12, tous corrigés du phénomène d'auto-absorption.



Figure 57. Spectres XAS au seuil L_{III} de l'uranium des verres de la série a) UC12 et b) UM12 élaborés sous différentes conditions redox. Notons que les abscisses des graphiques ont été limitées à 17300 eV pour distinguer les maximums d'absorption. Les oscillations EXAFS se poursuivent jusqu'à 18000 eV.

1.1.2. Transformée de Fourier

Pour obtenir des informations sur l'environnement autour des atomes d'uranium, il est nécessaire d'extraire les oscillations situées après le saut de seuil de chaque spectre. Ces étapes sont réalisées avec le logiciel Athena. La Figure 58 montre les oscillations EXAFS pour les échantillons UC12-0.7 et UC12-16. Pour détailler les étapes de traitement des spectres, ces deux échantillons sont gardés comme exemples car l'U^{+VI} et l'U^{+IV} sont respectivement majoritaires dans ces échantillons.



Figure 58. Oscillations EXAFS des échantillons UC12-0.7 et UC12-16.

L'étape suivante consiste à extraire la fonction $\chi(k)$ du spectre d'absorption $\mu(E)$, avec k (Å⁻¹) le nombre d'onde, afin de retrouver l'équation de l'EXAFS (Équation 30, page 47 ; répétée à l'Équation 48, page 149). Pour rappel, cette équation décrit les oscillations EXAFS. Le terme $e^{-2\sigma_l^2k^2}$ dans l'Équation 48 a pour effet de diminuer l'amplitude de $\chi(k)$ avec k (Calvin, 2013). Il est donc commun de multiplier la fonction $\chi(k)$ par un facteur de pondération k, k² ou k³, à des fins de présentation et d'analyse. En multipliant $\chi(k)$ par le facteur de pondération, l'amplitude est plus uniforme. Les fonctions tracées sont donc k $\chi(k)$, k² $\chi(k)$ ou k³ $\chi(k)$. Il a été choisi de pondérer tous les spectres $\chi(k)$ par k³ (Figure 59). On remarquera que pour k > 12 Å⁻¹, le signal se perd progressivement dans le bruit de fond.



Figure 59. Spectres $\chi(k)$ des échantillons UC12-0.7 et UC12-16 pondérés par un facteur k^3 .

Ensuite, la transformée de Fourier du signal est effectuée sur un intervalle compris entre $k = 2 \text{ Å}^{-1}$ et $k = 10 \text{ Å}^{-1}$. Pour $k < 2 \text{ Å}^{-1}$, le signal est trop proche du maximum d'absorption pour être pris en compte (signal XANES) ; pour $k > 10 \text{ Å}^{-1}$, le signal est trop bruité pour certains spectres. La transformée de Fourier donne accès aux distances atome absorbeur-atome rétro-diffuseur (noté $R - \phi$) (module représenté Figure 60). La fenêtre d'apodisation utilisée est de type Hanning.

Figure 60, nous pouvons noter la présence d'un pic intense entre $R - \phi = 1$ Å et $R - \phi = 2.4$ Å pour les deux échantillons, correspondant à la première sphère de coordination et donc aux atomes d'oxygène. Dans le cas du verre UC12-0.7, deux pics de faible intensité se dessinent respectivement à $R - \phi = 3$ Å et $R - \phi = 3.5$ Å, pouvant provenir des distances U – Si ou U – Ca. Un second pic intense est observé dans le cas de l'échantillon UC12-16 ; il est attribué à une distance U – U (Leinders, et al., 2020).

Dans les verres, les atomes de la première sphère de coordination sont des oxygènes, tandis que les atomes de la seconde sphère de coordination peuvent être des constituants de la matrice (silicium ou calcium ici). Dans les cristaux d'oxyde d'uranium, les atomes de la première sphère de coordination sont aussi des oxygènes, mais les atomes de la seconde sphère de coordination sont des atomes d'uranium.



Figure 60. Module de la transformée de Fourier des spectres EXAFS des échantillons UC12-0.7 et UC12-16. Le premier pic majeur correspond à des interactions U - O (première sphère de coordination) tandis que le second pic intense pour l'échantillon UC12-16 suggère une interaction U - U (Leinders, et al., 2020).

Il est commun de représenter la partie réelle des spectres de la Figure 60. Même si les informations contenues sont identiques, la partie réelle de la transformée de Fourier est utile et complémentaire au module de la transformée de Fourier (Calvin, 2013). Sur la Figure 61 est tracée la partie réelle de la transformée de Fourier, pour les échantillons UC12-0.7 et UC12-16.

Figure 61, pour l'échantillon UC12-0.7, notons la présence (i) de fortes oscillations entre $R - \phi = 1$ Å et $R - \phi = 2$ Å caractéristiques des distances U – O et (ii) pour $R - \phi > 2$ Å, des oscillations d'intensité similaires dues aux atomes de la seconde sphère de coordination. Dans le cas de l'échantillon UC12-16, la première forte oscillation est comprise entre $R - \phi = 1.2$ Å et $R - \phi = 2.2$ Å, légèrement décalée par rapport à l'échantillon UC12-0.7, suggérant des distances U – O différentes. Les fortes oscillations entre $R - \phi = 3$ Å et $R - \phi = 4.5$ Å sont caractéristiques d'interactions entre l'atome absorbeur et des atomes dans les seconde et troisième sphères de coordination, type U – U ou U – O de l'UO₂ (Leinders, et al., 2020).



Figure 61. Partie réelle de la transformée de Fourier pour les échantillons UC12-0.7 et UC12-16.

Notons que les graphiques des Figures 60 et 61 ne représentent pas la distance réelle entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène. Pour représenter graphiquement les distances réelles, un déphasage doit être appliqué aux spectres. Ce déphasage est représenté par le terme $\phi_i(k)$ dans l'équation de l'EXAFS (Équation 48). Effectuer ce déphasage n'influe pas sur les résultats obtenus ; il a été choisi de ne pas le corriger dans tous les spectres $|\chi(R)|$ et Re[$\chi(R)$] présentés dans ce manuscrit.

1.2. Utilisation d'Artemis afin d'obtenir la structure locale autour des atomes d'uranium

Le terme de « chemin de diffusion » sera utilisé dans la suite de ce manuscrit. Pour rappel, lorsqu'un photoélectron est éjecté dans les états délocalisés du continuum, il est vu comme une onde sortante. Cette onde est rétrodiffusée par les potentiels des atomes voisins, et interfère avec l'onde incidente (voir III. 2.2. du chapitre II, page 49). Lorsque l'onde résulte d'un simple aller-retour entre l'atome absorbeur et l'un des atomes voisins, on parle de diffusion simple (chemin d'ordre 2), sinon on parle de diffusion multiple (chemin d'ordre 3, 4 etc..). C'est ce phénomène qui est schématiquement appelé chemin de diffusion.

Pour obtenir des informations structurales à partir de la Figure 60 (ou Figure 61), il est nécessaire de revenir à l'équation de l'EXAFS (Équation 30 du chapitre II) qui est rappelée ci-dessous :

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{N} \frac{N_i S_0^2}{k(R - \varphi)_i^2} |f_i(k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2(R - \varphi)_i}{\lambda(k)}} \sin\left(2k(R - \varphi)_i + \phi_i(k)\right)$$
 Équation 48

Cette équation exprime $\chi(k)$ comme une somme de chemins de diffusion. Chacun des chemins de diffusion est décrit par trois paramètres, à savoir N_i, $(R-\phi)_i$ et σ_i^2 , correspondant respectivement à la coordinance, à la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur, et le facteur de Debye-Waller. Pour rappel, ce facteur représente les désordres structuraux et dynamiques.

A Artemis (Ravel & Newville, 2005) est un logiciel permettant de modéliser les spectres EXAFS et d'avoir des informations structurales sur l'atome absorbeur à partir de modèles cristallographiques, en ajustant les trois paramètres précédents pour chaque chemin de diffusion. Deux autres paramètres sont aussi ajustés par le logiciel, à savoir S_0^2 (le facteur de réduction d'amplitude), qui est une approximation de l'effet de perte intrinsèque sur les spectres EXAFS et ΔE_0 (l'écart à l'énergie de référence), utilisé pour aligner les spectres théoriques calculés avec les spectres mesurés.

La méthode de traitement des spectres développée dans ce manuscrit consiste à modéliser les chemins de diffusion U – O pour chacun des degrés d'oxydation de l'uranium. Cette méthode a pour objectif de déterminer les distances U⁺ⁿ – O pour chacune des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}. Les structures cristallines utilisées sont :

- U^{+VI}O₂CO₃ pour l'U^{+VI}. Ce composé a été choisi car il comporte une liaison oxo (Majumdar, et al., 2003),
- NaU^{+V}O₃ pour l'U^{+V} (Soldatov, et al., 2007),
- $U^{+IV}O_2$ pour l' U^{+IV} (Leinders, et al., 2020).

Les différents paramètres des chemins de diffusion simple de la première sphère de coordination des composés cristallins sont répertoriés dans le Tableau 29. L La notation $U^{n+} - O_I$ correspond au chemin de diffusion principal, tandis que dans le cas de l' U^{+VI} , le chemin $U^{+VI} - O_{II}$ correspond aux liaisons oxo.

Composé	Chemin de diffusion	Coordinance	R – φ (Å)	Références
	$U^{+ \forall I} - O_{II}$	2	1.79	(The Materials Project 2020:
0 02003	$U^{+ \vee I} - O_I$	4	2.47	Pal, et al., 2016)
NaU ^{+V} O ₃	$U^{+V} - O_I$	6	2.15	(The Materials Project, 2020; Chippindale, et al., 1989)
U ^{+IV} O ₂	$U^{+IV}-O_{I}$	8	2.35	(The Materials Project, 2020; Tobin, et al., 2015)

Tableau 29. Coordinance et distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur pour les composés cristallins utilisés pour modéliser l'environnement local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}.

Tous les spectres présentés ont été traités de la manière suivante :

- la transformée de Fourier est réalisée entre k = 2 Å⁻¹ et k = 10 Å⁻¹,
- et les ajustements sont réalisés entre R ϕ = 1 Å et R ϕ = 3 Å.

Même si cette dernière fenêtre prend en compte une partie de la seconde sphère de coordination, nécessaire pour avoir suffisamment de variables disponibles pour effectuer les ajustements, elle n'affecte principalement que le R-factor. Un spectre de l'échantillon UC12-16 a été traité en utilisant une fenêtre comprise entre $R - \phi = 1$ Å et $R - \phi = 5$ Å, ce qui sera présenté dans la partie II.1.

Afin de déterminer la structure locale autour de l'atome d'uranium, des spectres EXAFS ont été acquis au seuil L_{III} de l'uranium. Le logiciel Athena a été utilisé dans un premier temps pour effectuer le traitement des différents spectres et notamment pour apporter une correction de l'auto-absorption, phénomène présent à cause de la forte concentration d'atomes absorbeurs dans les échantillons. Le logiciel Artemis permet d'obtenir des informations structurales en ajustant différents paramètres, tels que la coordinance N, la distance entre les atomes absorbeur et diffuseur R – φ ou encore le facteur de Debye-Waller σ^2 .

II. Analyse des spectres au seuil L_{III} de l'uranium

Cette partie présente les résultats des ajustements pour les deux séries de verres en considérant un chemin de diffusion différent en fonction en fonction de l'espèce (U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}). Pour réaliser ces ajustements, plusieurs paramètres sont fixés, afin de limiter le nombre de paramètres libres. La coordinance des espèces est imposée selon les mêmes valeurs que les composés cristallins (Tableau 29). Le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 est fixé à 0.9. Les études expérimentales et théoriques suggèrent que ce paramètre devrait être légèrement inférieur à 1 (Calvin, 2013). Li et al. (Li, et al., 1995) estiment une fourchette comprise entre 0.7 et 1.05. L'écart à l'énergie de référence ΔE_0 est fixé à 0 eV. Une valeur moyenne a été choisie puisqu'il est commun d'accepter un écart de ±5 eV pour ce paramètre.

Pour chacun des chemins de diffusion, la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur $(R - \phi)_i$ est laissée libre, tout comme le facteur de Debye-Waller σ_i^2 . Lorsque les trois espèces sont présentes dans un échantillon, le facteur de Debye-Waller pour les chemins respectifs $U^{+V} - O_i$ et $U^{+IV} - O_i$ est choisi identique. Dans la littérature, il est admis que ces deux structures sont proches (Farges, et al., 1992). Les valeurs de ce facteur doivent être comprises entre 0.001 Å² et 0.03 Å². Une valeur en dehors de cette fourchette signifie que le chemin de diffusion est trop désordonné (Calvin, 2013). L'amplitude des chemins de diffusion est multipliée par la proportion de l'espèce correspondante, déterminée au chapitre précédent. Par exemple, l'amplitude des chemins $U^{+V} - O_i$ est multipliée par la proportion de l'espèce set laissé libre. Enfin, le R-factor est donné à titre indicatif, puisque la fenêtre (comprise entre $R - \phi = 1$ Å et $R - \phi = 3$ Å) est plus large que la gamme de distance sur laquelle l'ajustement est fait (la première sphère de coordination s'étend jusqu'à $R - \phi = 2.2$ Å environ). Il est donc attendu des R-factor supérieurs à ceux trouvés dans la littérature. Ainsi, au maximum, dix paramètres sont ajustés par le logiciel Artemis lorsque les trois espèces sont présentes dans un échantillon.

Plusieurs restrictions sur les paramètres libres sont appliquées. La valeur du facteur de Debye-Waller est imposée entre 0.001 Å² et 0.03 Å² tandis que le paramètre représentant la proportion des espèces est borné à partir des incertitudes obtenues au Tableau 27 (page 130).

1. Série UC12

La Figure 62 présente les transformées de Fourier du signal EXAFS (amplitude $|\chi(R)|$ et partie réelle Re[$\chi(R)$]) ainsi que les ajustements associés pour quatre échantillons de la série UC12. Les échantillons UC12-0.7, UC12-5.5 et UC12-7.5 ont été sélectionnés car ils ont une proportion majoritaire d'U^{+VI}, d'U^{+V} et d'U^{+IV} respectivement. L'échantillon UC12-16, contenant exclusivement l'espèce U^{+IV} a été sélectionné afin d'évaluer l'impact des cristaux d'oxyde d'uranium sur les spectres EXAFS.

Les résultats des ajustements réalisés sont répertoriés dans le Tableau 30. Il est à noter un R-factor pouvant être élevé comparé aux résultats publiés par différents auteurs (Farges, et al., 1992; Hunault, et al., 2019; Fortner, et al., 2002). Ceci résulte de la méthode utilisée pour réaliser les ajustements des spectres. En effet, la fenêtre d'ajustement, de type Hanning, est fixée entre $R - \phi = 1$ Å et $R - \phi = 3$ Å, mais l'ajustement est réalisé uniquement sur la première sphère de coordination. Une fenêtre aussi grande permet néanmoins d'avoir suffisamment de points indépendants pour l'ajustement des paramètres pour chacun des chemins de diffusion lorsque les trois degrés d'oxydation coexistent dans le verre.

Pour l'échantillon UC12-0.7, dans lequel l'uranium est majoritairement sous la forme U^{+VI} (en présence d'U^{+V}), le spectre $|\chi(R)|$ est caractérisé par un pic principal autour R – φ = 1.5 Å. Il correspond à la contribution des différents atomes d'oxygène autour de chaque atome d'uranium (U^{+V} et U^{+VI}). Ce pic est asymétrique, attribué aux distances U^{+VI} – O_{II} courtes (1.89 Å) et U^{+VI} – O_I plus longues (2.21 Å). En ce qui concerne U^{+V}, la distance déterminée entre l'atome d'uranium (+V) et les oxygènes est de 2.36 Å. Cependant le facteur de Debye-Waller associé est plutôt faible (0.001 Å²), pouvant être dû à la valeur de la coordinance de l'U^{+V} imposée (6) plus faible que la réalité. En effet, le facteur de Debye-Waller et la coordinance sont des paramètres fortement corrélés. Ainsi, augmenter la coordinance de l'U^{+V} pourrait permettre d'obtenir un facteur de Debye-Waller plus adéquat.



Figure 62. Transformée de Fourier du signal EXAFS (amplitude $|\chi(R)|$ en haut et partie réelle Re $[\chi(R)]$ en bas) ainsi que les ajustements associés pour les échantillons de la série UC12 en considérant un chemin de diffusion différent pour chacun des degrés d'oxydation de l'uranium.

L'échantillon UC12-5.5 comporte les trois espèces de l'U simultanément, avec U^{+V} majoritaire. La position en R – ϕ du pic principal du spectre | $\chi(R)$ | de cet échantillon est légèrement décalée par rapport à celle de l'échantillon UC12-0.7. Le pic principal est situé à R – ϕ = 1.7 Å, alors que celui de l'échantillon UC12-0.7 se situe à R – ϕ = 1.5 Å, suggérant un environnement local atomique différent. Les paramètres cristallographiques obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS (Tableau 30) présentent plusieurs faiblesses. La distance U^{+VI} – O_I = 2.52 Å pour l'ion uranyle UO₂²⁺ est beaucoup trop longue par rapport à celles trouvées dans la littérature (Allard, et al. 1999; Farges, et al., 1992; Knapp, et al., 1984; Stefanovsky, et al., 2016). Les facteurs de Debye-Waller des chemins $U^{+V} - O_I$ et $U^{+IV} - O_I$ sont aussi faibles. Cet ajustement a nécessité dix paramètres libres pour être réalisé. Les résultats obtenus suggèrent que le modèle structural utilisé n'est pas valable lorsque les trois espèces sont présentes simultanément.

Echantillon	Espèce	Chemin de diffusion	N*	σ² (Ų)	R-φ (Å)	%U ⁿ⁺	R-factor
	1 1+VI	$U^{+ \forall I} - O_{II}$	2	0.006	1.89±0.03	0.00	
UC12-0.7	0	$U^{+ \vee I} - O_I$	4	0.006	2.21±0.05	0.83	0.07
	U+V	$U^{+\vee}-O_{1}$	6	0.001	2.36±0.07	0.25	
UC12-5.5	U ^{+VI}	$U^{+ \vee \mathrm{I}} - O_{\mathrm{II}}$	2	0.004	1.90±0.10	0 18	
		$U^{+VI} - O_I$	4	0.001	2.52±0.20	0.10	0.07
	U ^{+V}	$U^{+\vee}-O_{I}$	6	0.001	2.36±0.06	0.53	0.01
	U ^{+IV}	$U^{+IV}-O_{I}$	8	0.001	2.23±0.04	0.32	
UC12-7.5	U ^{+V}	$U^{+\vee}-O_{I}$	6	0.001	2.37±0.07	0.27	0.11
	U ^{+IV}	$U^{+IV}-O_{I}$	8	0.005	2.28±0.03	0.65	
UC12-16	U ^{+IV}	$U^{+IV} - O_I$	8	0.009	2.35±0.01	1.00	0.03

Tableau 30. Résultats des ajustements EXAFS pour les verres de la série UC12. Les paramètres marqués d'une astérisque sont fixés.

Lorsque les trois degrés d'oxydation de l'uranium sont présents dans une matrice vitreuse, il semblerait que considérer un chemin de diffusion U – O moyen permet d'obtenir des paramètres plus adéquats (Tableau 31). Une coordinance de 4.87 ainsi qu'une distance R – ϕ de 2.28 Å sont obtenus. Ces paramètres sont plus proches de ceux trouvés par Farges et al. (Farges, et al., 1992). Lorsque l'U^{+V} est l'espèce majoritaire, et l'U^{+VI} l'espèce minoritaire, ils trouvent une coordinance comprise entre 4.4 et 4.7 et une distance U – O comprise entre 2.19 et 2.24 Å.

Echantillon	Espèce majoritaire (Espèce minoritaire)	Ν	σ² (Ų)	R – φ (Å) (chemin de diffusion U – O)	R-factor
UC12-5.5	U ^{+V} (U ^{+VI})	4.87	0.009	2.28±0.05	0.09

Tableau 31. Résultat de l'ajustement EXAFS réalisé sur le verre UC12-5.5 en considérant qu'un seul chemin de diffusion U – O.

L'échantillon UC12-7.5, comporte les espèces U^{+V} et U^{+IV}. La distance U^{+V} – O₁ de 2.37 Å pour cet échantillon, est similaire à celle déterminée pour l'échantillon UC12-0.7. Cependant, le facteur de Debye-Waller est là aussi faible (0.001 Å²), suggérant une coordinance imposée trop faible pour l'U^{+V}. La distance obtenue entre l'U^{+IV} et les oxygènes (2.28 Å) est en très bon accord avec celle retrouvée par Farges et al. (Farges, et al., 1992).

Concernant l'échantillon UC12-16, contenant exclusivement U^{+IV}, la position du premier pic principal du spectre $|\chi(R)|$ est similaire à celle des échantillons UC12-5.5 et UC12-7.5, suggérant un environnement local autour de l'uranium similaire. L'ajustement réalisé attribue une distance entre l'uranium (+IV) et les oxygènes de 2.35 Å, plus importante que la distance trouvée dans l'échantillon UC12-7.5. L'augmentation de cette distance est probablement en lien avec la présence plus importante de cristaux dans cet échantillon. Pour l'échantillon UC10-16 également élaboré à 10⁻¹⁶ atm., les analyses par microsonde et micro-DRX présentées au chapitre IV montrent que ces cristaux seraient très proche de l'UO2. La distance de 2.35 Å est en accord avec la littérature pour l'UO₂ cristallin (El Aamrani, et al., 2007; Leinders, et al., 2020). Un ajustement de la seconde et de la troisième sphère de coordination a été réalisé sur l'échantillon UC12-16 (Figure 63), en explicitant les contributions individuelles de chaque chemin de diffusion. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature réalisée sur le composé UO₂ (Leinders, et al., 2020), notamment sur les distances U – O, U – U et U – O – U (Figure 63 et Tableau 32). Ceci confirme que pour l'échantillon élaboré en conditions très réductrice ($\log(fo_2) = -16$), la contribution majoritaire du signal EXAFS provient des cristaux d'oxyde d'uranium présents dans le verre.

Echantillon	Chemin de diffusion	N*	σ² (Ų)	R-φ (Å)	R – φ (Å) (Leinders, et al., 2020)	R-factor	S_0^2	ΔE ₀ (eV)
UC12-16	$U-O_1$	8	0.009	2.36±0.01	2.37		0.99	0.92
	U – U	12	0.006	3.89±0.01	3.87	0.027		
	$U-O_2$	24	0.011	4.51±0.02	/	0.027		
	U – O – U	48	0.002	4.27±0.05	4.30			

Tableau 32. Résultat de l'ajustement EXAFS réalisé sur l'échantillon UC12-16 en prenant en compte la seconde et la troisième sphère de coordination.



Figure 63. Transformée de Fourier du signal EXAFS (amplitude $|\chi(R)|$ à gauche et partie réelle Re[$\chi(R)$] à droite) ainsi que les ajustements associés pour l'échantillon UC12-16 permettant de mettre en évidence le chemin de diffusion U – U de l'UO₂.

2. Série UM12

La Figure 64 présente les transformées de Fourier du signal EXAFS (amplitude $|\chi(R)|$ et partie réelle Re[$\chi(R)$]) ainsi que les ajustements associés pour quatre échantillons de la série UM12. Les résultats des ajustements sont répertoriés dans le Tableau 33.

Comme pour les échantillons de la série UC12, un pic intense est présent entre R – $\phi = 1$ Å et R – $\phi = 2$ Å correspondant aux interactions U – O. Cependant, on peut remarquer que pour les échantillons élaborés en conditions oxydantes ou intermédiaires (UM12-0.7 ou UM12-5.5), des contributions importantes sont présentes dans les parties réelles des transformées de Fourier (Re[χ (R)]) entre R – $\phi = 2$ Å et R – $\phi = 4.5$ Å. Ces oscillations disparaissent dans les échantillons élaborés dans des conditions plus réductrices (UM12-7.5 ou UM12-16).

Dans le cas de l'échantillon UM12-0.7, la position en R – φ du pic principal du spectre | $\chi(R)$ | est similaire à celle trouvée pour l'échantillon UC12-0.7, suggérant des environnements locaux autour de l'uranium similaires. Les distances U^{+VI} – O_{II} et U^{+VI} – O_I déterminées par l'ajustement du spectre EXAFS sont respectivement de 1.84 Å et 2.22 Å, en très bon accord avec les distances obtenues pour UC12-0.7 et celles que Knapp et al. ont déterminées (Knapp, et al., 1984). La distance U^{+V} – O_I déterminée est de 2.38 Å, similaire à celle trouvée pour l'échantillon UC12-0.7.



Figure 64. Transformée de Fourier du signal EXAFS (amplitude $|\chi(R)|$ en haut et partie réelle Re[$\chi(R)$] en bas) ainsi que les ajustements associés pour les échantillons de la série UM12 en considérant un chemin de diffusion différent pour chacun des degrés d'oxydation de l'uranium.

Les trois espèces de l'uranium sont présentes dans l'échantillon UM12-5.5, avec U^{+V} majoritaire. De même que l'échantillon UC12-5.5, la distance U^{+VI} – O_I est beaucoup trop élevée. Les distances U^{+VI} – O_{II} (1.90 Å) et U^{+IV} – O_I (2.27 Å) sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature, tandis que la distance U^{+V} – O_I (2.35 Å) est similaire à celle trouvée pour les autres échantillons.

Echantillon	Espèce	Chemin de diffusion	N*	σ² (Ų)	R-φ (Å)	%U ⁿ⁺	R-factor
		$U^{+ \vee I} - O_{II}$	2	0.011	1.84±0.07		
UM12-0.7	U+v1	$U^{+ \vee I} - O_I$	4	0.005	2.22±0.12	0.64	0.19
	U ^{+V}	$U^{+\vee}-O_{I}$	6	0.011	2.38±0.06	0.44	-
	U ^{+VI}	$U^{+ \forall I} - O_{II}$	2	0.001	1.90±0.08	0.12	
UM12-5.5	-	$U^{+ \vee I} - O_I$	4	0.001	2.50±0.33		0.29
	U ^{+V}	$U^{+\vee}-O_{I}$	6	0.019	2.35±0.18	0.43	0.20
	U ^{+IV}	$U^{+IV}-O_{I}$	8	0.019	2.27±0.08	0.44	-
	U ^{+VI}	$U^{+ \vee I} - O_{II}$	2	0.007	1.73±0.18	0.11	
UM12-7.5	Ū	$U^{+ \vee I} - O_I$	4	0.006	2.29±0.03		0.05
	U ^{+V}	$U^{+ \vee} - O_{I}$	6	0.012	2.38±0.07	0.42	
	U ^{+IV}	$U^{+\text{IV}}-O_{\text{I}}$	8	0.012	2.29±0.06	0.43	-
UM12-16	U ^{+IV}	$U^{+\text{IV}}-O_{\text{I}}$	8	0.008	2.37±0.01	1	0.06

Tableau 33. Résultats des ajustements EXAFS réalisées sur les verres de la série UM12. Les paramètres marqués d'une astérisque sont fixés.

Les résultats obtenus pour les échantillons UM12-7.5 et UM12-16 sont eux similaires à ceux obtenus pour la série UC12. Dans le cas du verre UM12-7.5, et pour les chemins U^{+V} – O_I et U^{+IV} – O_I, on détermine des distances de liaisons comparables à celles de la série UC12 ou à celles de la littérature. En revanche, la distance U^{+VI} – O_I est légèrement plus longue. Pour l'échantillon UM12-16, la distance de liaison U^{+IV} – O_I est similaire à celle déterminée pour l'échantillon UC12-16, signifiant là aussi que la contribution majoritaire au signal EXAFS provient de cristaux de composition proche d'UO₂.

L'ajustement des spectres EXAFS a été réalisé en considérant un chemin de diffusion différent pour chacune des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} . Cette méthode est une première approche et semble adéquate lorsqu'il n'y a pas plus de deux espèces présentes dans la matrice vitreuse. Lorsque les trois espèces de l'uranium sont présentes simultanément dans le verre, certains paramètres des ajustements deviennent discutables (facteur de Debye-Waller et/ou distance entre l'uranium et les oxygènes).

Les spectres EXAFS des échantillons contenant au maximum deux espèces de l'uranium sont bien ajustés en considérant les environnements locaux suivants :

- Autour de l'U^{+VI}, quatre oxygènes équatoriaux seraient présents à une distance de 2.21 2.22 Å, et deux oxygènes axiaux seraient à une distance de 1.84 1.89 Å;
- Autour de l'U^{+V}, au moins six oxygènes seraient présents à une distance de 2.36 2.38 Å,
- Autour de l'U^{+IV}, huit oxygènes seraient présents à une distance de 2.28 2.29 Å. Des distances plus longues de 2.35 – 2.37 Å sont déterminées pour les échantillons élaborés en conditions très réductrice (UC12-16 et UM12-16). Ces distances sont caractéristiques des cristaux d'UO₂ fortement présents à cette fugacité en oxygène.

III. Discussion

Nous nous intéressons tout d'abord à l'effet de la fugacité en oxygène imposée aux échantillons (indépendamment de la substitution de l'ion alcalino-terreux) sur l'environnement local atomique autour de l'uranium. L'effet de la substitution du calcium par du magnésium est discuté dans le second paragraphe. Enfin, le dernier paragraphe met en relation les résultats obtenus sur la solubilité de l'uranium, la proportion de ses différentes espèces ainsi que leur environnement local respectif.

1. Effet de la fugacité en oxygène et des degrés d'oxydation de l'uranium

Quelle que soit la série de verres, les résultats obtenus semblent montrer un environnement atomique local autour des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} différent. La Figure 65 présente les transformées de Fourier pour trois échantillons caractéristiques de chacune des séries UC12 et UM12 (fo₂ respectives de 10^{-0.7}, 10^{-5.5} et 10⁻¹⁶ atm).

Les décalages des pics principaux, notés (1) et (2) respectivement pour les séries UC12 et UM12, traduisent une augmentation de la distance moyenne U – O avec la diminution de la fugacité en oxygène. Cependant, notons que dans le cas des verres UC12-16 et UM12-16, la contribution majoritaire du signal EXAFS provient des cristaux d'oxyde d'uranium. En effet, les analyses par microsonde et micro-DRX (Chapitre IV) réalisées sur des verres élaborés dans les mêmes conditions ont montré que ces cristaux sont de composition proche de UO₂. Dans ces cristaux, la distance U^{+IV} – O est plus importante que dans la matrice vitreuse.

En conditions oxydantes ($10^{-0.7}$ atm.), l'U^{+VI} est l'espèce majoritaire. La distance U^{+VI} – O_I déterminée serait de 2.21 – 2.22 Å avec une coordinance de quatre liée à ce chemin de diffusion. Dans le cas du chemin oxo, U^{+VI} – O_{II}, la distance entre l'uranium et les deux oxygènes axiaux serait de 1.84 – 1.89 Å. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (Farges, et al., 1992; Stefanovsky, et al., 2016; Knapp, et al., 1984) et confirment la spéciation de l'uranium (+VI) sous forme uranyle dans les verres.

En conditions intermédiaires, l'U^{+V} devient majoritaire, et les résultats obtenus semblent attribuer une distance U^{+V} – O de 2.36 – 2.38 Å. Ces distances de liaison sont trouvées dans plusieurs minéraux et oxydes, tels que la Wyartite (Burns & Finch, 1999), U₂MoO₈ (Serezhkin, et al., 1973) ou encore USbO₅ (Dickens & Stuttard, 1992). Cependant, dans ces composés, seuls trois à quatre atomes d'oxygène seraient à une distance comprise entre 2.30 – 2.50 Å. Farges et al. (Farges, et al., 1992) déterminent qu'il y aurait entre 4 et 5 oxygènes à une distance de 2.19 – 2.24 Å de l'U^{+V}. La coordinance de l'U^{+V}, fixée à six atomes d'oxygène pour réaliser les ajustements, peut être sous-estimée, notamment pour le verre UC12-7.5 (Tableau 30 et Tableau 33). En effet, le facteur de Debye-Waller associé à l'ajustement des spectres de ces échantillons est très faible, pouvant traduire une coordinance plus élevée pour l'U^{+V}.



Figure 65. Amplitude de la transformée de Fourier du signal EXAFS pour les verres a) UC12-0.7, UC12-5.5 et UC12-16 et b) UM12-0.7, UM12-5.5 et UM12-16. Les décalages dans les distances radiales (1) et (2) sont discutés dans le texte.

Pour les échantillons dans lesquels l'U^{+IV} devient majoritaire, la coordinance de huit et une distance de 2.28 – 2.29 Å entre l'U^{+IV} et les oxygènes sont en très bon accord avec les résultats de la littérature (Farges, et al., 1992). Les distances U^{+IV} – O_I plus élevées pour les verres élaborés en conditions très réduites (UC12-16 et UM12-16) sont caractéristiques de l'UO₂, ce qui est lié à la présence de cristaux d'oxyde d'uranium dans ces échantillons.

2. Effet de la substitution du calcium par du magnésium

Lorsqu'on regarde l'effet de la substitution du calcium par du magnésium sur les transformées de Fourier (Figure 66), on remarque que les environnements locaux autour des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} ne semblent pas impactés de manière significative. Les positions des pics correspondant à la distance U – O pour les échantillons UC12-0.7 et UM12-0.7 (Figure 66a) sont respectivement de 1.56 Å et 1.53 Å. Pour les échantillons UC12-5.5 et UM12-5.5 (Figure 66b), les positions sont respectivement 1.72 Å et 1.70 Å et pour les échantillons UC12-16 et UM12-16 (Figure 66c), les positions sont respectivement 1.81 Å et 1.85 Å.

Cependant, on peut remarquer un effet significatif sur les atomes placés dans la seconde sphère de coordination, notamment pour les échantillons élaborés à $log(fo_2) = -0.7$ et $log(fo_2) = -5.5$. Plusieurs auteurs ont attribué les pics de plus faible intensité situés entre $R - \phi = 2$ Å et $R - \phi = 3$ Å aux distances U - Si (Allard, et al., 1999), U - Al (Hanajiri, et al., 1998) et dans le cas des verres de la série UM, U - Mg (Muckett, et al., 1998). La distance U - Ca serait située à une distance $R - \phi > 3$ Å (Hanajiri, et al., 1998; Fuller, et al., 2002). Il est à noter que ces distances sont données pour des matériaux autres que le verre (minéraux, oxydes, gels) ; les distances dans les verres peuvent varier. Ainsi, il semblerait que la substitution du calcium par du magnésium ait une influence non-négligeable sur le réseau vitreux, visible sur les spectres EXAFS.



Figure 66. Amplitude de la transformée de Fourier du signal EXAFS pour les verres a) UC12-0.7 et UM-0.7, b) UC12-5.5 et UM-5.5 et c) UC12-16 et UM-16.

La diminution de la fugacité en oxygène a pour effet d'augmenter la distance moyenne U - O, en lien avec la réduction du degré d'oxydation +VI en degré d'oxydation plus faible. La substitution du calcium par du magnésium ne semble pas affecter l'environnement local autour des espèces U^{+VI} , U^{+V} et U^{+IV} . Les résultats obtenus du traitement des spectres EXAFS et pour les deux séries de verres semblent similaires. Une différence dans la deuxième sphère de coordination est cependant notée.

La solubilité de l'uranium au sein d'une matrice vitreuse est liée à la proportion des espèces et leurs environnements locaux. L'U^{+VI}, sous forme uranyle est beaucoup plus soluble que les deux espèces réduites. Les résultats EXAFS ont mis en évidence que l'U^{+V} et l'U^{+IV} pourrait avoir des environnements atomiques locaux similaires.
IV. Conclusion

L'environnement atomique local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} a été déterminé dans deux séries de verres, à savoir les séries UC12 et UM12, en analysant des spectres EXAFS acquis au seuil L_{III} de l'uranium.

Les résultats obtenus permettent de confirmer la structure uranyle de l'U^{+VI}, avec quatre oxygènes équatoriaux situés à une distance de 2.21 – 2.22 Å, tandis que les deux oxygènes axiaux seraient situés à une distance de 1.84 – 1.89 Å. L'environnement atomique autour de l'U^{+V} serait constitué d'au moins six oxygènes situés à une distance de 2.36 – 2.38 Å. La structure de l'U^{+IV} serait composée de huit oxygènes à une distance de 2.28 – 2.29 Å.

La substitution du calcium par du magnésium entre les séries UC et UM ne semble pas impacter l'environnement local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} de manière significative.

De nombreuses améliorations peuvent être apportées à ces résultats pour améliorer la précision et le R-factor, notamment dans le cas de la série UM. L'ajout d'un nouveau paramètre libre aux chemins de diffusion pourrait permettre l'amélioration des ajustements. Ce paramètre est le troisième cumulant, caractérisant l'asymétrie du système. Une autre voie d'amélioration serait de ne plus considérer que ΔE_0 est le même pour chacun des chemins de diffusion, mais d'avoir un ΔE_0 différent pour chacune des espèces.

Enfin, il serait intéressant de caractériser les verres de la série UC6 pour voir l'impact de la teneur en aluminium sur les environnements locaux autour de l' U^{+VI} , l' U^{+V} et l' U^{+IV} et notamment sur la deuxième sphère de coordination.

V. Bibliographie

Allard, T., P., I., Beaucaire, C. & Calas, G., 1999. Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chemical Geology, 158(1-2),* pp. 81-103.

Bes, R. et al., 2016. Use of HERFD–XANES at the U L3-and M4-Edges To determine the uranium valence state on [Ni (H2O) 4] 3 [U (OH, H2O)(UO2) 8O12 (OH) 3]. *Inorganic Chemistry*, *55*(*9*), pp. 4260-4270.

Burns, P. C. & Finch, R. J., 1999. Wyartite: crystallographic evidence for the first pentavalenturanium mineral. *American Mineralogist, 84(9),* pp. 1456-1460.

Calvin, S., 2013. XAFS for Everyone. s.l.:CRC press.

Chevreux, P. et al., 2021. Uranium solubility and speciation in reductive soda-lime aluminosilicate glass melts. *Journal of Nuclear Materials, 544,* p. 152666.

Chippindale, A. M., Dickens, P. G. & Harrison, W. T. A., 1989. A structural study of the sodium (V) uranate, NaUO3, by time-of-flight powder neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, *78*(2), pp. 256-261.

Dickens, P. G. & Stuttard, G. P., 1992. Structure of USbO5: powder neutron diffraction study. *Journal of Materials Chemistry*, *2*(7), pp. 691-694.

El Aamrani, S. et al., 2007. A spectroscopic study of uranium (VI) interaction with magnetite. *Applied surface science*, 253(21), pp. 8794-8797.

Farges, F., Ponader, C. W., Calas, G. & Brown Jr, G. E., 1992. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, *56*(*12*), pp. 4205-4220.

Fortner, J. A. et al., 2002. Crystal chemistry of uranium (V) and plutonium (IV) in a titanate ceramic for disposition of surplus fissile material. *Journal of nuclear materials, 304(1), ,* pp. 56-62.

Fuller, C. C., Bargar, J. R., Davis, J. A. & Piana, M. J., 2002. Mechanisms of uranium interactions with hydroxyapatite: Implications for groundwater remediation. *Environmental Science & Technology*, *36*(*2*), pp. 158-165.

Hanajiri, Y. et al., 1998. EXAFS analyses of CaTiO3 doped with Ce, Nd and U. Solid State *lonics*, 108(1-4), pp. 343-348.

Hunault, M. O. et al., 2019. Speciation change of uranyl in lithium borate glasses. *Inorganic Chemistry*, *58(10)*, pp. 6858-6865.

Knapp, G. S. et al., 1984. EXAFS studies of silicate glasses containing uranium. *Materials Letters*, 2(4), pp. 253-256.

Leinders, G., Bes, R., Kvashnina, K. O. & Verwerft, M., 2020. Local Structure in U (IV) and U (V) Environments: The Case of U3O7. *Inorganic chemistry*, *59*(7), pp. 4576-4587.

Leinders, G. et al., 2017. Evolution of the uranium chemical state in mixed-valence oxides. *Inorganic chemistry*, *56(12)*, pp. 6784-6787.

Li, G. G., Bridges, F. & Booth, C. H., 1995. X-ray-absorption fine-structure standards: A comparison of experiment and theory. *Physical Review B*, *52(9)*, p. 6332.

Majumdar, D., Roszak, S., Balasubramanian, K. & Nitsche, H., 2003. Theoretical study of aqueous uranyl carbonate (UO2CO3) and its hydrated complexes: UO2CO3· nH2O (n= 1–3). *Chemical physics letters, 372(1-2),* pp. 232-241.

Muckett, C., Sherman, D. & Rognarsdottir, V., 1998. The adsorption of uranium onto goethite and clinochlore. *The Synchrotron Radiation Source Scientific Reports, Geology and Mineralogy.*

Pal, S., Meena, S. S. & Goswami, D., 2016. Characterization of PAH matrix with monazite stream containing uranium, gadolinium and iron. *In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC.*, 1731(1), p. 140022.

Prieur, D. et al., 2011. Local structure and charge distribution in mixed Uranium–Americium oxides: effects of oxygen potential and Am content. *Inorganic Chemistry*, *50(24)*, pp. 12437-12445.

Ravel, B. & Newville, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, *12(4)*, pp. 537-541.

Schreiber, H. D., Balazs, G. B., Jamison, P. L. & Shaffer, A. P., 1982. The chemistry of uranium in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses, 23(5),* pp. 147-153.

Serezhkin, V. N., Kovba, L. M. & Trunov, V. K., 1973. Crystal structure of U2MoO8. *Kristallografiya, 18(3),* pp. 514-517.

Smith, A. L. et al., 2014. A 23Na magic angle spinning nuclear magnetic resonance, XANES, and high-temperature X-ray diffraction study of NaUO3, Na4UO5, and Na2U2O7. *Inorganic Chemistry*, *53(1)*, pp. 375-382.

Soldatov, A. V. et al., 2007. Local structure and oxidation state of uranium in some ternary oxides: X-ray absorption analysis. *Journal of Solid State Chemistry, 180(1),* pp. 54-61.

Stefanovsky, S. V. et al., 2009. Valence state and speciation of uranium ions in borosilicate glasses with a high iron and aluminum content. *Glass Physics and Chemistry*, *35(2)*, pp. 141-148.

Stefanovsky, S. V. et al., 2016. Oxidation state and coordination environment of uranium in sodium iron aluminophosphate glasses. *In Doklady physical chemistry*, Volume 468, No. 1, pp. 76-79.

The Materials Project, 2020. Materials Data on KUO3 by Materials Project. *doi:10.17188/1207877.*

The Materials Project, 2020. Materials Data on UCO5 by Materials Project. *doi:10.17188/1204225.*

The Materials Project, 2020. Materials Data on UO2 by Materials Project. *doi:10.17188/1191479.*

Tobin, J. G., Booth, C. H., Siekhaus, W. & Shuh, D. K., 2015. EXAFS investigation of UF4. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 33(3),* p. 033001.

Wirkus, C. & Wilder, D., 1962. Uranium-bearing glasses in the silicate and phosphate systems. *Journal of Nuclear Materials, 5(1),* pp. 140-146.

Conclusion générale et perspectives

La chimie de l'uranium dans les liquides silicatés est complexe en raison de ses multiples degrés d'oxydation. Alors qu'il est très soluble en conditions oxydantes, sa solubilité chute fortement en conditions réductrices. L'objectif principal de cette étude a été de développer une démarche couplant la détermination de la solubilité de l'uranium à celle de ses degrés d'oxydation en fonction des conditions d'élaboration des liquides silicatés. Pour mener à bien cette étude, trois axes de recherche ont été développés. Premièrement, une étude sur la solubilité de l'uranium en fonction des conditions de fugacité en oxygène et de composition des verres a été menée et en parallèle, une étude sur les cristaux d'oxyde d'uranium en équilibre avec le liquide saturé en uranium a été conduite. Deuxièmement, une étude sur la répartition des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} au sein de deux systèmes ternaires d'étude, respectivement calcique et magnésien, a été réalisée. Enfin, le troisième axe a été d'étudier l'environnement atomique local des trois espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} dans différentes compositions de verre.

Solubilité de l'uranium

Au cours de cette étude, la fugacité en oxygène a été imposée aux liquides silicatés à l'aide d'un mélange de gaz CO_(g)/CO_{2(g)}. Neuf fugacités en oxygène ont été imposées, permettant d'étudier la solubilité de l'uranium dans 63 échantillons. Nous avons montré que la solubilité de l'uranium est fortement dépendante des conditions d'oxydoréduction imposées au liquide, mais aussi de la composition des verres. En conditions oxydantes, la solubilité de l'uranium n'a pas été atteinte dans nos verres calciques ; elle est supérieure à 5.5 % mol. dans ces systèmes. Dans les verres magnésiens, un phénomène de volatilisation de l'uranium a été détecté en conditions oxydantes, et la limite de solubilité de l'uranium n'a pas non plus été atteinte. La diminution de la fugacité en oxygène entraîne une baisse de la limite de solubilité de l'uranium, jusqu'à atteindre un plateau pour une fugacité en oxygène similaire quelle que soit la composition du verre. La composition a aussi un effet sur la limite de solubilité de l'uranium. Ainsi, au sein des verres calciques, la limite de solubilité de l'uranium diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Cependant, dans les verres magnésiens, l'augmentation de la teneur en aluminium n'a eu aucun effet significatif sur la limite de solubilité de l'uranium. Cette différence de comportement démontre la différence de rôle entre le magnésium et le calcium dans le réseau vitreux. Nous avons émis l'hypothèse que la coordinance de l'aluminium pouvait avoir un effet sur la solubilité de l'uranium.

L'étude des cristaux d'oxydes d'uranium en équilibre avec le liquide silicaté saturée en uranium a permis de déterminer les degrés d'oxydation de l'uranium impliqués dans la cristallisation. Dans les verres calciques, en conditions oxydantes, les cristaux seraient majoritairement composés de l'espèce U^{+V} ainsi que de calcium et d'oxygènes. L'U^{+V} serait progressivement remplacé par l'U^{+IV} en diminuant la fugacité en oxygène et la proportion de calcium diminuerait. Dans les verres magnésiens, les cristaux seraient majoritairement composés de l'espèce U^{+IV}, quelle que soit la fugacité en oxygène. Contrairement au système précédent, le magnésium n'est pas retrouvé dans les précipités.

Il serait intéressant de déterminer la solubilité de l'uranium en conditions oxydantes, en utilisant par exemple une cellule thermochimique scellée sous vide, dans laquelle la fugacité en oxygène est imposée par un tampon solide. Les verres devraient alors être dopés plus fortement en uranium. Afin de prendre en compte une plus large variété de compositions de verre et ainsi se rapprocher de la composition des verres de confinement, il serait intéressant d'étudier des systèmes quaternaires, en ajoutant du sodium. De telles expérimentations devraient alors être réalisées dans des cellules thermochimiques, afin d'une part d'imposer les conditions redox et d'autre part, de contrôler l'activité du sodium dans les échantillons ; cet élément étant volatil en conditions réductrices.

Cette étude en conditions oxydantes est importante également pour le choix d'un ou plusieurs simulants non radioactifs de l'uranium, pour la réalisation en inactif d'expérimentations aux échelles laboratoire et technologique. Cet axe de recherche a été développé au cours de cette thèse par l'encadrement d'un stagiaire de fin d'études. Le sujet de recherche était « l'étude du comportement de simulants potentiels de l'uranium dans les verres ». Le comportement de trois simulants potentiels (V, Nb, W) a été étudié. Les conditions redox ont été imposées en mettant en place un montage expérimental s'inspirant d'une cellule thermochimique.

Proportion des degrés d'oxydation de l'uranium

Afin de comprendre comment les degrés d'oxydation de l'uranium influencent sa solubilité, une étude sur leurs proportions a été menée. Deux séries de verres calciques et une série de verres magnésiens ont été analysées par spectroscopie d'absorption des rayons X à haute résolution. Une méthodologie de traitement des spectres HERFD-XANES a été développée afin d'obtenir la proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} dans chacune des séries, et ainsi déterminer l'influence des conditions redox sur la spéciation de l'uranium.

Les résultats obtenus ont permis de déterminer la répartition des espèces en fonction des conditions redox et de la composition de la matrice vitreuse. A partir de ces résultats, une modélisation de cette répartition a été effectuée. La mise en commun des résultats de la solubilité de l'uranium avec les résultats de la proportion des espèces a permis de confirmer que la diminution de la proportion de l'U^{+VI} a pour effet de diminuer la solubilité de l'uranium. De plus, nous avons pu attribuer l'apparition de la stabilisation de la solubilité à la disparition de cette même espèce. L'impact de la composition de la matrice vitreuse sur la répartition des espèces a également été mis en évidence.

Une voie de recherche intéressante pour poursuivre l'étude de la proportion des espèces serait d'effectuer des analyses au seuil M_{IV} de l'uranium pour des verres faiblement dopés. Ceci permettrait de s'affranchir de l'effet d'auto-absorption et de la présence des cristaux d'oxyde d'uranium dans les échantillons ; ces deux phénomènes rendant plus difficile l'exploitation des résultats dans notre étude. L'obtention d'une référence U^{+V} pure, telle que KU^{+V}O₃ ou NaU^{+V}O₃, permettrait également d'améliorer la précision des résultats obtenus.

Environnement atomique local autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}

L'étude de l'environnement atomique local autour des espèces de l'uranium avait pour objectif d'améliorer la compréhension de leurs rôles respectifs au sein de la fonte verrière, notamment pour les deux formes réduites U^{+V} et U^{+IV}. Une série de verres calciques et une série de verres magnésiens ont été caractérisées par XAS au seuil L_{III} de l'uranium.

La structure uranyle de l'U^{+VI} a bien été retrouvée dans nos verres, avec quatre oxygènes équatoriaux d'une distance de 2.21 – 2.22 Å de l'uranium, et deux oxygènes axiaux distants de 1.84 – 1.89 Å. Les résultats obtenus semblent attribuer huit oxygènes autour de l'U^{+IV}, à une distance de 2.28 – 2.29 Å tandis qu'au moins six oxygènes seraient autour de l'U^{+V}. La distance trouvée serait de 2.35 – 2.37 Å. Enfin, la substitution de l'ion alcalino-terreux ne semble pas impacter l'environnement local autour des différentes espèces.

Des études structurales par RMN ont été débutées au cours de cette thèse. Leur objectif était de mieux comprendre le rôle des différents oxydes constituant le verre sur les degrés d'oxydation de l'uranium, et notamment l'aluminium. Cependant, la faible quantité d'échantillons n'a pas permis de poursuivre cette étude. Poursuivre dans cette voie serait une perspective intéressante, notamment en effectuant des analyses en RMN-MAS.

Annexe 1 : Composition des échantillons pour l'étude de la solubilité en uranium

Tableau 34. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UC6.

		Oxydes							
	Compositions	AI_2O_3	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂			
	%mass.	8.42±0.35	24.49±0.42	20.67±0.21	/	46.43±0.78			
000-0.7	% _{mol} .	6.04±0.26	31.92±0.59	5.59±0.07	/	56.45±0.85			
1106-3	% _{mass.}	9.61±0.06	26.08±0.08	18.83±0.13	0.26±0.09	45.23±0.11			
000-0	% _{mol} .	6.80±0.05	33.56±0.09	5.03±0.04	0.30±0.11	54.31±0.09			
UC6-4.5	% _{mass.}	9.88±0.1	26.29±0.12	15.90±0.08	1.31±0.04	46.61±0.10			
	% _{mol.}	6.82±0.07	32.98±0.13	4.14±0.03	1.49±0.05	54.57±0.09			
UC6-5.5	%mass.	10.00±0.06	27.36±0.08	13.73±0.06	1.09±0.03	47.82±0.08			
	% _{mol.}	6.76±0.04	33.64±0.10	3.51±0.02	1.21±0.03	54.88±0.08			
	%mass.	10.28±0.12	28.77±0.17	11.42±0.13	0.25±0.10	49.28±0.11			
000-7.5	% _{mol} .	6.81±0.09	34.65±0.16	2.86±0.04	0.28±0.11	55.40±0.08			
UC6-9 7	% _{mass.}	10.36±0.07	29.14±0.13	9.92±0.06	/	50.58±0.09			
000 0.1	% _{mol} .	6.78±0.05	34.64±0.14	2.45±0.02	/	56.13±0.11			
LIC6-11	% _{mass.}	10.39±0.05	29.35±0.11	9.82±0.16	/	50.44±0.16			
00011	% _{mol.}	6.79±0.04	34.87±0.12	2.42±0.04	/	55.92±0.12			
	%mass.	10.67±0.06	29.31±0.12	9.84±0.08	/	50.17±0.08			
000-13	% _{mol.}	6.98±0.05	34.87±0.12	2.43±0.02	/	55.71±0.09			
	%mass.	10.59±0.08	29.65±0.15	9.12±0.13	/	50.64±0.06			
000-10.1	% _{mol} .	6.88±0.06	35.04±0.13	2.24±0.03	/	55.84±0.06			

		Oxydes							
	Compositions	AI_2O_3	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂			
	% _{mass.}	11.92±0.06	24.31±0.09	21.10±0.11	/	42.67±0.08			
000-0.7	% _{mol} .	8.73±0.05	32.38±0.09	5.84±0.04	/	53.05±0.07			
1108-3	% _{mass.}	12.66±0.10	25.09±0.13	16.33±0.21	0.60±0.06	45.33±0.18			
000-5	% _{mol.}	8.89±0.07	32.04±0.15	4.33±0.06	0.69±0.07	54.04±0.13			
UC8-4.5	%mass.	12.74±0.08	25.82±0.12	13.82±0.08	1.34±0.09	46.28±0.08			
	% _{mol.}	8.75±0.06	32.23±0.13	3.58±0.02	1.51±0.10	53.92±0.08			
UC8-5.5	% _{mass.}	13.05±0.08	25.94±0.10	12.10±0.07	1.67±0.06	47.24±0.09			
	% _{mol} .	8.84±0.06	31.93±0.10	3.09±0.02	1.86±0.07	54.27±0.07			
	% _{mass.}	13.22±0.09	27.76±0.14	9.99±0.14	0.47±0.08	48.56±0.10			
000-7.5	% _{mol} .	8.78±0.07	33.50±0.14	2.50±0.02	0.52±0.10	54.70±0.09			
	%mass.	13.44±0.8	28.10±0.13	8.57±0.09	0.09±0.07	49.80±0.09			
000-9.7	% _{mol.}	8.82±0.06	33.51±0.12	2.12±0.03	0.10±0.07	55.44±0.07			
	%mass.	13.38±0.05	28.16±0.09	9.20±0.10	/	49.26±0.08			
000-11	% _{mol.}	8.83±0.03	33.76±0.09	2.29±0.03	/	55.13±0.08			
	% _{mass.}	13.42±0.09	28.97±0.16	9.06±0.08	/	28.55±0.15			
000-13	% _{mol} .	8.84±0.06	34.67±0.17	2.25±0.02	/	54.24±0.17			
LIC8₋16 1	% _{mass.}	13.65±0.08	28.77±0.12	7.94±0.13	/	49.64±0.14			
000-10.1	% _{mol.}	8.91±0.06	34.15±0.12	1.96±0.04	/	54.99±0.12			

Tableau 35 Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UC8.

		Oxydes						
	Compositions	AI_2O_3	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂		
	% _{mass.}	14.39±0.06	24.25±0.12	19.58±0.12	/	41.79±0.06		
0010-0.7	% _{mol} .	10.52±0.05	32.23±0.13	5.40±0.04	/	51.85±0.07		
UC10-3	% _{mass} .	14.94±0.11	25.64±0.12	14.46±0.10	0.47±0.07	44.49±0.11		
0010-3	% _{mol.}	10.43±0.08	32.54±0.13	3.81±0.03	0.54±0.08	52.69±0.09		
UC10-4.5	%mass.	15.09±0.06	26.30±0.10	12.10±0.07	1.15±0.03	45.37±0.08		
	% _{mol.}	10.31±0.05	32.67±0.10	3.12±0.02	1.29±0.04	52.61±0.07		
UC10-5.5	% _{mass.}	15.34±0.06	26.82±0.12	10.30±0.08	1.34±0.04	46.20±0.11		
	% _{mol} .	10.32±0.04	32.82±0.14	2.62±0.02	1.49±0.05	52.76±0.11		
	% _{mass.}	15.31±0.09	28.60±0.17	8.13±0.09	0.46±0.04	47.51±0.07		
0010-7.5	% _{mol} .	10.09±0.07	34.27±0.17	2.02±0.03	0.50±0.04	53.12±0.07		
	%mass.	15.83±0.07	28.39±0.12 7.67±0.07		0.08±0.06	48.03±0.10		
0010-9.7	% _{mol.}	10.42±0.05	33.96±0.13	1.90±0.02	0.09±0.07	53.63±0.11		
	%mass.	16.23±0.06	27.90±0.11	7.37±0.11	/	48.49±0.09		
0010-11	% _{mol.}	10.68±0.04	33.37±0.10	1.83±0.03	/	54.12±0.07		
	% _{mass.}	16.33±0.09	28.29±0.19	7.40±0.24	/	47.97±0.21		
0010-13	% _{mol.}	10.75±0.06	33.85±0.21	1.84±0.07	/	53.57±0.19		
UC10₋16 1	% _{mass} .	16.23±0.07	28.73±0.17	6.89±0.13	/	48.15±0.10		
	% _{mol.}	10.63±0.06	43.20±0.16	1.70±0.03	/	53.48±0.11		

Tableau 36 Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UC10

		Oxydes						
	Compositions	AI_2O_3	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂		
	% _{mass.}	16.78±0.05	23.57±0.08	19.34±0.08	/	40.31±0.07		
0012-0.7	% _{mol} .	12.40±0.04	31.66±0.09	5.40±0.03	/	50.54±0.07		
UC12-3	% _{mass.}	18.21±0.09	24.89±0.10	12.36±0.17	0.60±0.09	43.94±0.14		
	% _{mol.}	12.68±0.06	31.50±0.13	3.25±0.05	0.68±0.10	51.89±0.12		
UC12-4.5	%mass.	18.13±0.06	24.98±0.12	11.05±0.07	1.57±0.05	44.28±0.09		
	% _{mol.}	12.47±0.05	31.23±0.13	2.87±0.02	1.77±0.06	51.66±0.08		
UC12-5.5	% _{mass.}	18.54±0.08	25.41±0.11	9.58±0.10	9.58±0.10 1.47±0.08			
	% _{mol} .	12.60±0.06	31.40±0.12	2.46±0.03	1.65±0.09	51.90±0.09		
	% _{mass.}	18.84±0.06	26.78±0.11	7.91±0.06	0.56±0.06	45.91±0.09		
0012 1.0	% _{mol} .	12.61±0.05	32.60±0.11	2.00±0.02	0.62±0.07	52.17±0.10		
UC12-9 7	%mass.	19.05±0.09	27.24±0.14	6.64±0.09	0.08±0.06	46.99±0.07		
0012 0.1	% _{mol.}	12.62±0.07	32.81±0.13	1.66±0.02	0.09±0.07	52.82±0.06		
UC12-11	%mass.	19.04±0.06	27.81±0.15	6.55±0.10	/	46.60±0.16		
0012 11	% _{mol.}	12.60±0.04	33.45±0.17	1.64±0.03	/	52.31±0.16		
UC12-13	% _{mass.}	19.28±0.09	27.79±0.26	6.36±0.14	/	46.57±0.17		
0012-10	% _{mol} .	12.75±0.07	33.41±0.28	1.59±0.04	/	52.26±0.21		
UC12-16 1	%mass.	19.38±0.13	27.80±0.12	6.29±0.10	/	46.54±0.13		
	% _{mol.}	12.81±0.10	33.41±0.12	1.57±0.03	/	52.21±0.11		

Tableau 37 Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UC12

		Oxydes						
	Compositions	AI_2O_3	MgO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂		
LIM10-0 7	% _{mass} .	17.40±0.07	23.03±0.11	7.78±0.20	/	51.02±0.08		
01110-0.7	% _{mol.}	10.45±0.03	34.99±0.11	1.76±0.05	/	52.79±0.10		
LIM10-3	% _{mass.}	17.43±0.07	23.31±0.05	6.65±0.14	0.07±0.09	52.58±0.10		
01110-5	% _{mol.}	10.36±0.04	35.05±0.06	1.49±0.03	0.06±0.09	53.04±0.10		
LIM10-4 5	%mass.	16.11±0.05	21.75±0.05	11.24±0.14	1.85±0.06	49.05±0.09		
UM10-4.5	% _{mol.}	9.97±0.03	34.04±0.06	2.62±0.04	1.88±0.06	51.49±0.08		
UM10-5.5	% _{mass.}	17.39±0.06	20.15±0.05	8.30±0.08 3.13±0.11		51.03±0.10		
	% _{mol} .	10.65±0.04	31.23±0.07	1.92±0.02	3.16±0.11	53.04±0.13		
LIM10-7 5	% _{mass.}	16.88±0.05	22.63±0.06	6.81±0.07	1.52±0.08	52.16±0.08		
0W10-7.5	% _{mol.}	10.06±0.03	34.14±0.08 1.53±0.02		1.49±0.08	52.77±0.10		
LIM10-9 7	%mass.	17.23±0.06	23.04±0.09	6.29±0.07	1.08±0.13	52.37±0.13		
01110 0.7	% _{mol.}	10.22±0.04	34.58±0.11	1.41±0.02	1.05±0.13	52.73±0.15		
LIM10-11	%mass.	17.50±0.07	23.37±0.05	6.42±0.08	/	52.70±0.08		
	% _{mol.}	10.39±0.04	35.09±0.06	1.44±0.02	/	53.08±0.08		
LIM10-13	% _{mass.}	17.72±0.08	23.46±0.07	6.13±0.10	/	52.68±0.10		
01110-13	% _{mol} .	10.50±0.05	35.16±0.09	1.37±0.02	/	52.97±0.09		
LIM10-16 1	% _{mass} .	17.61±0.06	23.74±0.08	6.51±0.06	/	52.14±0.09		
0.0010-10.1	% _{mol.}	10.44±0.04	35.63±0.10	1.46±0.01	/	52.47±0.11		

Tableau 38. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UM10.

		Oxydes						
	Compositions	AI_2O_3	MgO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂		
	% _{mass} .	20.25±0.09	22.45±0.08	6.28±0.13	/	51.02±0.08		
01012-0.7	% _{mol.}	12.20±0.05	34.21±0.09	1.43±0.03	/	52.16±0.10		
LIM12-3	% _{mass} .	20.42±0.06	22.84±0.05	5.69±0.11	/	51.05±0.07		
01012-5	% _{mol.}	12.23±0.03	34.60±0.05	1.29±0.03	/	51.88±0.06		
LIM12-4 5	% _{mass} .	18.87±0.05	21.30±0.05	10.96±0.11	1.71±0.10	47.16±0.09		
UM12-4.5	% _{mol.}	11.81±0.03	33.74±0.07	2.59±0.03	1.76±0.10	50.10±0.11		
UM12-5.5	% _{mass.}	19.16±0.06	21.68±0.09	8.29±0.10 3.27±0.11		47.59±0.11		
	% _{mol} .	11.74±0.04	33.59±0.11	1.92±0.03	3.30±0.11	49.46±0.15		
LIM12-7 5	% _{mass} .	19.89±0.04	22.37±0.06	6.54±0.09	1.66±0.10	49.53±0.11		
01012-7.5	% _{mol.}	12.00±0.03	34.14±0.07	1.49±0.02	1.65±0.10	50.71±0.13		
I IM12-9 7	%mass.	19.98±0.05	22.71±0.08	6.11±0.08	1.19±0.08	50.01±0.10		
01112-0.1	% _{mol.}	11.99±0.03	34.49±0.10	1.39±0.02	1.18±0.08	50.95±0.13		
LIM12-11	%mass.	20.25±0.07	22.65±0.06	6.30±0.10	0.17±0.15	50.63±0.14		
010112-11	% _{mol.}	12.19±0.04	34.49±0.07	1.43±0.02	0.17±0.15	51.72±0.16		
LIM12-13	% _{mass} .	20.45±0.07	22.74±0.07	6.31±0.28	/	50.50±0.18		
010112-13	% _{mol.}	12.32±0.03	34.64±0.07	1.44±0.07	/	51.60±0.10		
LIM12-16 1	% _{mass} .	20.63±0.09	23.08±0.07	6.45±0.08	/	49.85±0.12		
UM12-16.1	% _{mol.}	12.43±0.05	35.16±0.10	1.47±0.02	/	50.95±0.13		

Tableau 39. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UM12.

		Oxydes							
	Compositions	AI_2O_3	MgO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂			
LIM14-0 7	% _{mass.}	22.01±0.07	21.03±0.05	9.81±0.16	/	47.15±0.12			
01014-0.7	% _{mol} .	13.85±0.04	33.47±0.07	2.33±0.04	/	50.35±0.09			
LIM14-3	% _{mass.}	22.44±0.08	21.50±0.06	7.70±0.15	0.10±0.11	48.25±0.16			
01114-3	% _{mol.}	13.87±0.05	33.62±0.07	1.80±0.04	0.10±0.12	50.60±0.14			
LIM14-4 5	%mass.	21.26±0.06	20.59±0.07	10.39±0.17	2.00±0.11	45.76±0.15			
UM14-4.5	% _{mol.}	13.44±0.04	32.92±0.09	2.48±0.04	2.08±0.11	49.09±0.14			
UM14-5.5	% _{mass.}	21.57±0.06	20.43±0.05	7.98±0.07	3.31±0.09	46.71±0.11			
	% _{mol.}	13.40±0.04	32.10±0.06	1.87±0.02	3.39±0.09	49.24±0.13			
LIM14-7 5	% _{mass.}	22.43±0.08	21.53±0.07	6.67±0.09	1.39±0.10	47.98±0.12			
01014-7.5	% _{mol} .	13.75±0.05	33.39±0.08	1.55±0.02	1.40±0.10	49.92±0.13			
I IM17-0 7	%mass.	22.50±0.05	21.87±0.05	6.04±0.07	1.21±0.08	48.38±0.09			
01114-3.7	% _{mol.}	13.70±0.04	33.70±0.07	1.39±0.02	1.21±0.08	50.00±0.10			
111111-11	%mass.	22.88±0.05	21.86±0.06	6.11±0.08	/	49.16±0.07			
010114-11	% _{mol.}	13.96±0.04	33.73±0.07	1.41±0.02	/	50.90±0.07			
LIM14-13	% _{mass.}	22.99±0.07	22.15±0.06	5.97±0.12	/	48.89±0.09			
01114-13	% _{mol} .	14.00±0.97	34.11±2.36	1.37±0.10	/	50.52±3.50			
LIM17-16 1	% _{mass} .	23.14±0.09	22.19±0.07	6.18±0.22	/	48.48±0.15			
010114-10.1	% _{mol.}	14.12±0.06	34.26±0.06	1.42±0.05	/	50.20±0.08			

Tableau 40. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés à différentes fugacités en oxygène pour la série UM12.

Annexe 2 : Composition des échantillons pour les expériences de volatilisation de l'uranium

Tableau 41. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium élaborés sous air pour les expériences de volatilisation.

			0	xydes (% _{mass.})	
	Temps dans le four (heures)	Al ₂ O ₃	MgO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂
	6	15.19±0.16	21.66±0.21	15.24±0.79	0.75±0.03	47.16±0.55
UM10	24	17.40±0.07	23.03±0.11	7.78±0.20	/	51.02±0.08
	40	18.17±0.22	22.72±0.23	1.84±0.18	2.99±0.22	54.28±0.51
	6	17.52±0.22	21.07±0.39	15.21±1.08	0.82±0.11	45.37±0.54
UM12	24	20.25±0.09	22.45±0.08	6.28±0.13	/	51.02±0.08
	40	22.44±0.06	23.06±0.08	1.66±0.10	3.46±0.08	49.39±0.11
UM14	6	19.88±0.37	20.30±0.51	14.62±1.16	0.96±0.14	44.23±0.62
	24	22.01±0.07	21.03±0.05	9.81±0.16	/	47.15±0.12
	40	19.83±0.13	23.94±0.27	2.20±0.14	2.69±0.16	51.33±0.42

Annexe 3 : Composition des échantillons pour les expérimentations sur la ligne de lumière MARS

Tableau 42. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium de la série UC6 pour les expérimentations en XAS.

				Oxydes		
	Compositions	AI_2O_3	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂
UC6-5 5	% _{mass.}	10.35±0.11	24.70±0.18	10.39±0.46	1.81±0.07	52.75±0.34
000 0.0	% _{mol.}	6.94±0.08	30.10±0.22	2.63±0.14	2.00±0.08	60.01±0.31
UC6-7.5	‰ _{mass.}	10.25±0.13	26.30±0.19	8.58±0.14	1.02±0.08	53.85±0.15
	% _{mol.}	6.87±0.09	32.06±0.18	2.17±0.04	1.12±0.07	61.26±0.14
	%mass.	10.40±0.09	26.65±0.21	7.63±0.10	0.78±0.04	54.54±0.22
000 5.7	% _{mol.}	6.97±0.07	32.49±0.19	1.93±0.03	0.86±0.05	62.04±0.23
UC6-11	%mass.	10.46±0.11	26.89±0.20	7.57±0.15	0.28±0.08	54.80±0.19
000 11	% _{mol} .	7.01±0.08	32.77±0.22	1.92±0.06	0.31±0.07	62.33±0.20
UC6-16 1	% _{mass.}	11.42±0.15	28.60±0.21	6.87±0.17	0.22±0.06	52.90±0.32
000 10.1	% _{mol} .	7.66±0.11	34.86±0.23	1.74±0.08	0.24±0.04	60.17±0.29

		Oxydes							
	Compositions	Al ₂ O ₃	CaO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂			
UC12-5 5	% _{mass.}	19.08±0.09	22.67±0.17	6.58±0.16	1.84±0.07	49.83±0.16			
	% _{mol} .	12.75±0.08	27.55±0.18	1.66±0.04	2.03±0.06	56.53±0.14			
UC12-7.5	% _{mass.}	18.87±0.12	24.20±0.22	5.36±0.14	1.25±0.08	50.32±0.20			
	% _{mol.}	12.62±0.10	29.42±0.20	1.35±0.07	1.37±0.08	57.08±0.18			
	%mass.	19.10±0.09	24.49±0.16	4.70±0.13	0.94±0.06	50.78±0.18			
0012-3.7	% _{mol.}	12.77±0.08	29.77±0.18	1.19±0.03	1.03±0.07	57.60±0.19			
	% _{mass.}	19.10±0.13	24.68±0.17	4.70±0.16	0.37±0.08	51.16±0.20			
UC12-11	% _{mol} .	12.77±0.11	30.00±0.14	1.19±0.04	0.41±0.07	58.03±0.17			
UC12-16.1	% _{mass.}	19.83±0.36	25.79±0.52	4.47±0.18	0.19±0.08	49.72±0.38			
	% _{mol.}	13.25±0.31	31.34±0.41	1.13±0.05	0.21±0.08	56.41±0.40			

Tableau 43 Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium de la série UC12 pour les expérimentations en XAS.

		Oxydes							
	Compositions	Al ₂ O ₃	MgO	UO ₂	Na ₂ O	SiO ₂			
LIM12-5 5	% _{mass.}	19.18±0.17	20.93±0.11	7.74±0.49	3.17±0.06	48.99±0.26			
0.012 0.0	% _{mol.}	11.25±0.15	31.07±0.12	1.71±0.17	3.06±0.05	48.78±0.22			
UM12-7.5	% _{mass.}	20.47±0.12	19.32±0.11	5.91±0.14	3.00±0.13	51.30±0.26			
	% _{mol.}	12.01±0.13	28.68±0.13	1.31±0.08	2.90±0.11	48.78±0.24			
	%mass.	19.94±0.09	20.99±0.11	5.51±0.09	2.35±0.14	51.21±0.22			
01012-3.7	% _{mol.}	11.70±0.07	31.16±0.10	1.22±0.03	2.27±0.13	51.00±0.23			
LIM12-11	% _{mass.}	20.01±0.10	21.23±0.10	5.96±0.19	1.22±0.14	51.58±0.29			
UM12-11	% _{mol} .	11.74±0.05	31.52±0.11	1.32±0.05	1.17±0.12	51.36±0.26			
LIM12-16 1	% _{mass.}	21.10±0.11	21.70±0.12	6.16±0.14	0.42±0.12	50.62±0.21			
UM12-16.1	% _{mol} .	12.38±0.08	32.22±0.13	1.37±0.04	0.40±0.10	50.41±0.23			

Tableau 44. Récapitulatif de la composition chimique acquise par EDS et normalisée des verres dopés à l'uranium de la série UM12 pour les expérimentations en XAS.

Annexe 4 : Ajustement des spectres HERFD-XANES par combinaison linéaire des références d'oxyde d'uranium

Tableau	45.	Poids	des	spectres	des	références	d'oxyde	d'uranium	pour	réaliser	la	combinaison	linéaire	et
proportio	n de	s espè	ces l	$J^{+VI}, U^{+V} \epsilon$	t U+/\	' associées	pour les v	verres de la	série	UC6.				

	Poids des spectres des oxydes				% des degrés d'oxydation			R-factor
	UO ₃	U_3O_8	U_4O_9	UO ₂	U ^{+VI}	U+V	U ^{+IV}	
UC6 -0.7	0.804	0.196	0	0	86.95	13.05	0	0.0127
UC6-3	0.281	0.417	0.302	0	41.98	42.90	15.12	0.0213
UC6 -4.5	0	0.573	0.427	0	19.10	59.55	21.35	0.0215
UC6-5.5	0	0.441	0.535	0.024	14.70	56.17	29.13	0.0234
UC6-7.5	0	0.065	0.416	0.519	2.16	25.12	72.72	0.0124
UC6-11	0	0	0.297	0.703	0	14.85	85.15	0.0185
UC6-16	0	0	0	1	0	0	100	0.0128



Figure 67. Ajustement des spectres HERFD-XANES de la série UC6 par combinaison linéaire des références d'oxyde d'uranium.

	Poids des spectres des oxydes				% des degrés d'oxydation			R-factor
	UO ₃	U_3O_8	U_4O_9	UO ₂	U ^{+VI}	U+V	U ^{+IV}	
UC12 -0.7	0.741	0.259	0	0	82.72	17.28	0	0.0116
UC12-3	0.519	0.385	0	0.096	64.75	25.66	9.60	0.0186
UC12 -4.5	0.013	0.713	0.274	0	25.05	61.24	13.71	0.0224
UC12-5.5	0	0.463	0.438	0.099	15.45	52.78	31.77	0.0213
UC12-7.5	0	0.126	0.371	0.503	4.19	26.94	68.88	0.0154
UC12-9.7	0	0	0.281	0.719	0	14.03	85.97	0.0076
UC12-11	0	0	0.255	0.745	0	12.76	87.24	0.0141
UC12-16	0	0	0	1	0	0	1	0.0048

Tableau 46. Poids des spectres des références d'oxyde d'uranium pour réaliser la combinaison linéaire et proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} associées pour les verres de la série UC12.



Figure 68. Ajustement des spectres HERFD-XANES de la série UC12 par combinaison linéaire des références d'oxyde d'uranium.

	Poids des spectres des oxydes				% des degrés d'oxydation			R-factor
	UO ₃	U_3O_8	U_4O_9	UO ₂	U ^{+VI}	U+V	U ^{+IV}	
UM12 -0.7	0.501	0.415	0	0.084	63.92	27.66	8.42	0.0314
UM12-3	0	0.611	0.300	0.089	20.37	55.72	23.91	0.0191
UM12 -4.5	0	0.361	0.387	0.252	12.04	43.43	44.54	0.0158
UM12-5.5	0	0.357	0.373	0.270	11.91	42.46	45.64	0.0187
UM12-7.5	0	0.347	0.374	0.279	11.56	41.83	46.62	0.0186
UM12-9.7	0	0.073	0.351	0.576	2.42	22.39	75.19	0.0173
UM12-11	0	0	0.260	0.740	0	13.02	86.98	0.0137
UM12-16	0	0	0	1	0	0	1	0.0182

Tableau 47. Poids des spectres des références d'oxyde d'uranium pour réaliser la combinaison linéaire et proportion des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} associées pour les verres de la série UM12.



Figure 69. Ajustement des spectres HERFD-XANES de la série UM12 par combinaison linéaire des références d'oxyde d'uranium.

Annexe 5 : Ajustement des spectres HERFD-XANES par combinaison linéaire à l'aide des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV}





Figure 70. Ajustement des spectres HERFD-XANES de la série UC12 par combinaison linéaire des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V}, U^{+IV}.





Figure 71. Ajustement des spectres HERFD-XANES de la série UM12 par combinaison linéaire des spectres des espèces U^{+VI}, U^{+V}, U^{+IV}.

Annexe 6 : Diffractogrammes des échantillons de la série UC10 et UM10.



Figure 72. Diffractogramme de l'échantillon UC10-7.5



Figure 73. Diffractogramme de l'échantillon UC10-9.7



Figure 74. Diffractogramme de l'échantillon UC10-16



Figure 75. Diffractogramme de l'échantillon UM10-7.5



Figure 76. Diffractogramme de l'échantillon UM10-9.7



Figure 77. Diffractogramme de l'échantillon UM10-16

<u>Résumé :</u>

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés de vitrification de déchets nucléaires, un intérêt particulier est porté à des déchets solides contenant des métaux contaminés en actinides et plus particulièrement en uranium. Qu'il s'agisse d'une décontamination de la phase métallique ou d'un conditionnement du déchet dans son intégralité, l'objectif est de solubiliser les actinides dans la phase vitreuse. Cependant, au cours du processus de vitrification, un environnement plus réducteur, en lien avec la phase métallique fondue, est attendu. De telles contraintes ont un impact important sur la solubilité de l'uranium, en lien avec ses états d'oxydation. La présente étude vise à fournir des données importantes sur le comportement de l'uranium (solubilité dans la fonte verrière, cristallisation, spéciation et environnement local autour des différentes espèces U+VI, U+V et U+IV) sur une large gamme de potentiel d'oxydoréduction. Une démarche couplant la détermination de la solubilité de l'uranium à celle des espèces en fonction des conditions d'élaboration a été mise en place pour la première fois. Pour cela, plusieurs verres aluminosilicatés appartenant aux systèmes ternaires CAS (CaO – Al₂O₃ – SiO₂) et MAS (MgO – Al₂O₃ – SiO₂) ont été élaborés et dopés avec 20 % massiques d'UO2. Les conditions redox ont ensuite été imposées à de faibles quantités de verre à l'aide de différentes proportions de gaz CO_(g)/CO_{2(g)}. Les résultats indiquent que la solubilité de l'uranium dans les verres est dépendante des conditions redox imposées ainsi que de la composition du verre. L'étude de la spéciation de l'uranium par spectroscopie d'absorption des rayons X à haute résolution (HERFD-XANES) a permis de modéliser l'évolution de la proportion des espèces U^{+VI}. U^{+V} et U^{+IV} en fonction du redox de la fonte verrière. Il est mis en évidence que la baisse de la solubilité de l'uranium est liée à la réduction de l'U+VI. Une fois cette espèce disparue, la solubilité de l'uranium semble se stabiliser. L'environnement local atomique autour des espèces U^{+VI}, U^{+V} et U^{+IV} a été déterminé par analyse des spectres EXAFS. Les résultats obtenus indiquent des environnements autour de l'U+VI et de l'U+IV similaires à ceux déterminés par différents auteurs dans la littérature. Les résultats obtenus pour l'U+V restent à consolider mais semblent indiquer un environnement local relativement similaire à celui de ľU+l∨.

Mots-clés : Uranium, verre aluminosilicaté, Degrés d'oxydation, redox, solubilité, XAS.

Uranium solubility and speciation in aluminosilicate glass melts

Abstract :

In the frame of the development of new nuclear waste vitrification processes, solid waste with actinides contaminated metals are under interest. Whatever the objective is; waste conditioning or decontamination, this is necessary to solubilize actinides in the molten glass. However, during the high temperature vitrification process, the metallic phase nature modifies the reducing conditions imposed to the molten glass and its redox potential. Such conditions have a strong impact on uranium solubility directly related to its oxidation state. The present study aims to provide important data on the uranium behavior (solubility in the glass melt, crystallization, speciation, and local environment around the various U^{+VI}, U^{+V}, and U^{+IV} species) over a wide range of redox potentials. An approach coupling the determination of the uranium solubility with that of the species as a function of the elaboration conditions was set up. For this purpose, several aluminosilicate glasses belonging to the ternary systems CAS (CaO - Al₂O₃ - SiO₂) and MAS (MgO - Al₂O₃ - SiO₂) were elaborated and doped with 20 %wt of UO2. Redox conditions were then imposed on small amounts of glass using different proportions of $CO_{(q)}/CO_{2(q)}$ gas. The results indicate that the uranium solubility in the glasses is dependent on the redox conditions imposed as well as the composition of the glass. The study of uranium speciation by high-resolution X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XANES) has made it possible to model the evolution of the proportions of U^{+VI}, U^{+V} and U^{+IV} species as a function of the redox of the glass melt. It is shown that the decrease in the uranium solubility is linked to the reduction of U^{+VI}. Once this species disappears, the solubility of uranium seems to stabilize. The local atomic environment around U^{+VI}, U^{+V} and U^{+IV} species was determined from EXAFS spectra. The results obtained indicate environments around U^{+VI} and U^{+IV} similar to those determined by different authors in the literature. The results obtained for U^{+V} need to be consolidated but seem to indicate a local environment relatively similar of U^{+IV}.

Keywords : Uranium, aluminosilicate glass, oxidation states, redox reaction, solubility, XAS.