

## V. Etude de l'altération d'un MOx homogène en conditions environnementales

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences de lixiviation d'un MOx homogène en conditions environnementales. Pour rappel, le MOx homogène joue ici le rôle de matériau modèle aux amas enrichis en plutonium présents dans le MOx MIMAS, le MOx utilisé dans les réacteurs nucléaires français. L'altération du MOx homogène est étudiée dans trois environnements en cohérence avec ce qui a été fait pour le MOx MIMAS : en eau carbonatée, en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer [20].

La première partie de ce chapitre décrit les résultats obtenus lors de l'expérience de lixiviation en eau carbonatée, expérience permettant l'étude de la dissolution oxydante et l'acquisition des constantes cinétiques relatives à ce mécanisme. Ces résultats ont par ailleurs été publiés au cours de la thèse [104] : « Kerleguer et al. (2020). The mechanisms of alteration of a homogeneous U<sub>0.73</sub>Pu<sub>0.27</sub>O<sub>2</sub> MOx fuel under alpha radiolysis of water. Journal of Nuclear Materials 529, 151920. »

La seconde partie s'intéresse aux effets de l'environnement sur cette dissolution oxydante avec deux expériences de lixiviation : la première en eau synthétique du COx et la seconde en eau synthétique du COx en présence de fer.

### A. Etude des mécanismes et cinétiques de dissolution des amas enrichis en plutonium

Dans les eaux environnementales, la concentration en ions carbonate varie entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les complexes de carbonate d'uranyle qui peuvent alors se former sont très stables, augmentant ainsi la solubilité de l'uranium +VI de plusieurs ordres de grandeur [51,105]. Il est également reconnu que la dissolution de l'uranium +VI est accélérée par les ions carbonate [16]. Dès lors, la cinétique globale de la dissolution oxydante est principalement liée à la cinétique d'oxydation de l'uranium +IV en uranium +VI par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, produit par la radiolyse de l'eau. Si cette cinétique est bien connue pour UO<sub>2</sub>, aucune donnée n'existe à notre connaissance pour les matrices U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Cette première expérience a donc pour objectif de déterminer la constante intrinsèque d'oxydation du MOx homogène afin de pouvoir modéliser son altération et ainsi aider à la compréhension du comportement des amas enrichis en plutonium du MOx MIMAS.

#### 1. Analyses en solution

Deux pastilles de MOx homogène ont été lixiviées pendant 342 jours en eau carbonatée à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> sous atmosphère désaérée, selon le protocole décrit chapitre 2. Des prélèvements de solution ont été effectués à 1, 8, 15, 30, 78, 90, 155, 251 et 342 jours afin de suivre l'évolution des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant au cours de l'expérience à une valeur de  $9,3 \pm 0,2$ , les ions hydrogénocarbonate jouant le rôle de tampon pH. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de  $0,35 \pm 0,1$  V/ESH, soit des conditions oxydantes.

La Figure V-1-a présente l'évolution de la concentration d'uranium. Deux régimes de dissolution sont observables : un régime initial avec une cinétique de dissolution de  $1,20 \cdot 10^{-4} \pm 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  (soit  $28,6 \pm 2,8 \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) sur environ 30 jours suivi d'un régime de dissolution à long terme avec une cinétique de dissolution de  $7,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  (soit  $1,9 \pm 0,2 \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) pour la suite de l'expérience (78 à 342 jours). Les vitesses d'altération de l'oxyde (MOx) sont alors de 44 et 2,8  $\text{mg}_{\text{MOx}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  en considérant la stœchiométrie  $\text{U}_{0,73}\text{Pu}_{0,27}\text{O}_2$ .

Deux hypothèses préliminaires sont envisageables pour expliquer ces deux régimes de dissolution : la dissolution rapide initiale d'une couche de surface oxydée suivie de la dissolution oxydante de l'oxyde mixte ou bien la dissolution oxydante de l'oxyde mixte associée à la précipitation d'une phase secondaire ralentissant alors les relâchements à plus long terme.

La première hypothèse peut être écartée par les résultats de pré-lixiviation qui ne présentent pas de pic de dissolution initial et qui sont inférieurs à  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  d'uranium en solution, indiquant ainsi un état de surface initial non oxydé (voir chapitre II).

La seconde hypothèse peut également être écartée compte tenu des résultats des rinces acides. En effet, sur les  $190 \pm 10 \mu\text{g}$  d'uranium relâchés, plus de 95 %mass. sont présents en solution, comme présenté en Figure V-2-a. Seulement 4 %mass. de l'uranium sont retrouvés sorbés sur les surfaces du liner et du porte-échantillon en  $\text{TiO}_2$ , et moins de 1 %mass. de l'uranium est sous une forme colloïdale. Ces résultats sont en accord avec le digramme de spéciation de l'uranium, présenté en Figure V-3-a), indiquant que l'uranium est sous la forme  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Cette concentration est plusieurs ordres de grandeur en dessous de la solubilité de la schoepite, indiquant alors que l'uranium peut servir de traceur de l'altération de l'oxyde mixte. Il est à noter que la schoepite dans la base thermochimie semble très peu stable (mais l'uranium reste aussi en solution avec la valeur prise en compte dans la thèse de Méлина Odorowski).

La chimie de l'uranium en solution ne permettant pas d'expliquer les régimes de relâchements observés, il est nécessaire de s'intéresser à d'autres paramètres pouvant être liés à l'altération de la matrice.

La concentration en plutonium est également restée constante au cours de l'expérience, autour de  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans nos conditions de pH et Eh, cette concentration est compatible avec un contrôle thermodynamique du plutonium par la phase solide  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ , l'espèce majoritaire en solution étant le complexe carbonaté  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ , comme présenté sur le diagramme de solubilité du plutonium en Figure V-3-b). A l'inverse de l'uranium, le plutonium est sorbé/précipité sur les surfaces en  $\text{TiO}_2$  à plus de 97 %mass., pour seulement 2 %mass. en solution et 1 %mass. sous forme colloïdale (Figure V-2-b). La quantité totale de plutonium relâchée est de  $1,2 \pm 1,0 \mu\text{g}$ , bien inférieure aux 70  $\mu\text{g}$  attendus pour une dissolution congruente avec l'uranium.

Ainsi, afin de comprendre ce déficit en plutonium, par rapport à ce qui est attendu dans le cas d'une dissolution congruente de la matrice, des analyses du solide ont été menées sur la surface des pastilles altérées.

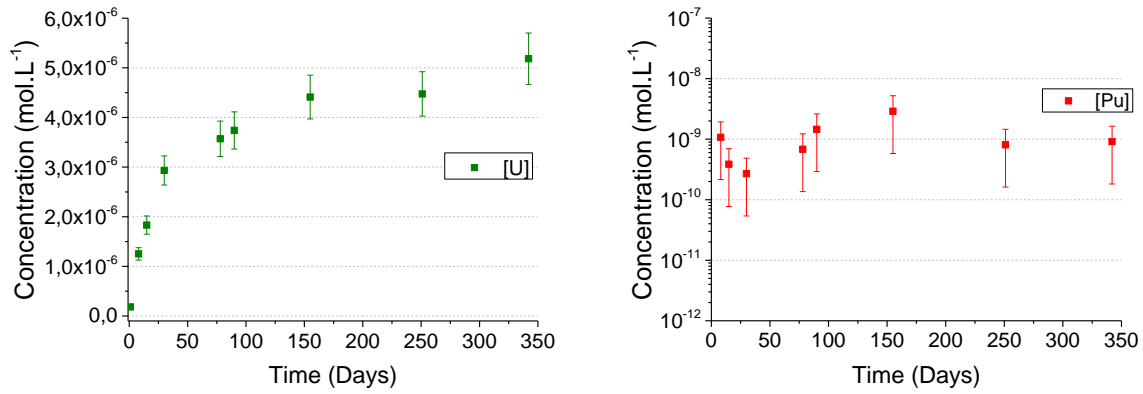


Figure V-1 : Concentrations de U et Pu au cours de l'expérience de lixiviation de pastilles de MOx homogène en eau carbonatée ( $[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en atmosphère désaérée  $PO_2 \sim 5 \text{ ppm}$ .

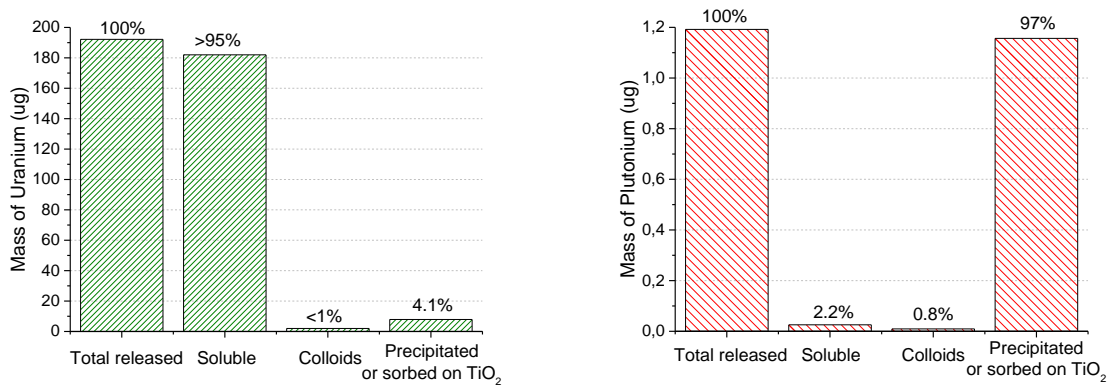


Figure V-2 : Répartition de l'uranium et du plutonium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée ou précipitée sur les surfaces en  $TiO_2$  à la fin de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau carbonatée ( $[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en atmosphère désaérée.

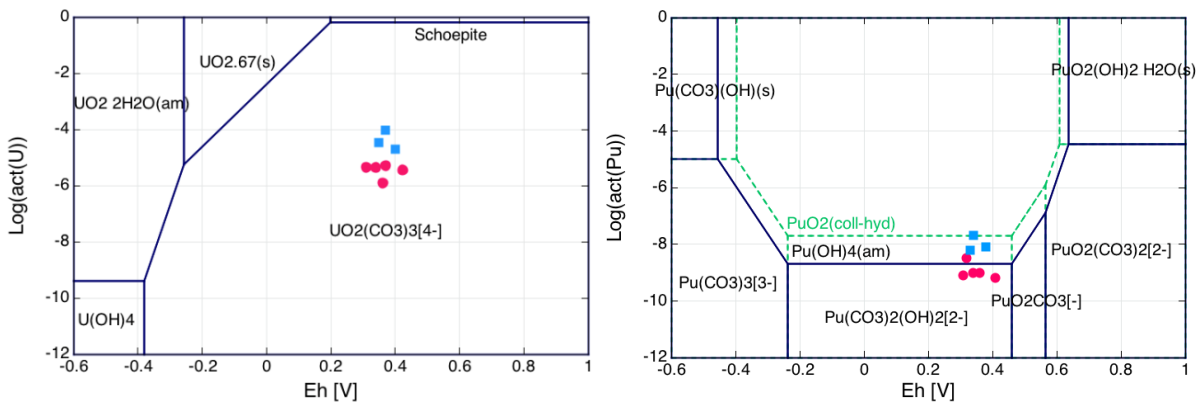


Figure V-3 : Diagrammes de phases de l'uranium et du plutonium en eau carbonatée ( $act(NaHCO_3) = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH 9,3 et à 25°C réalisés avec le code CHESS et la base de données «ThermoChimie» de l'ANDRA. Comparaison des données obtenues lors de l'altération du MOx homogène (rouge) et hétérogène (bleu).

### 2. Caractérisations de surface

Après lixiviation, une des pastilles a été analysée par MEB-WDS et par spectroscopie Raman. Des images obtenues par MEB sont présentées Figure V-4. Ces images montrent une surface à la microstructure homogène avec de rares zones de dissolution, comme l'indique la partie droite de la Figure V-4. Par ailleurs, aucune phase secondaire n'a pu être observée.

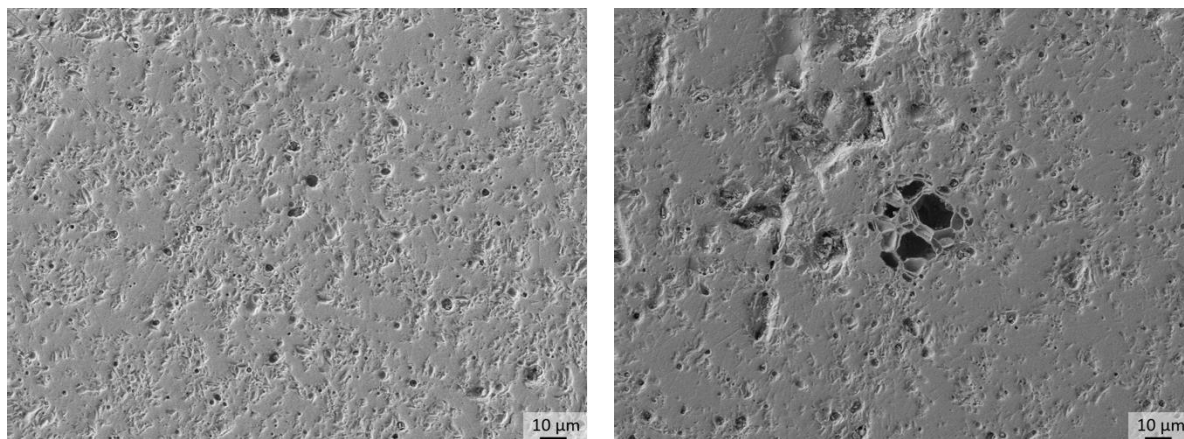


Figure V-4 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau carbonatée ( $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; à droite, un des rares cratères de dissolution observés.

Dans le cas du MOx hétérogène lixivié dans les mêmes conditions [20,46], une telle absence d'altération avait été observée sur les amas enrichis en Pu (cercle rouge Figure V-5) , tandis que des dissolutions préférentielles (trous de la taille des grains) étaient observées pour les zones principalement composées d'uranium (cercle vert Figure V-5).

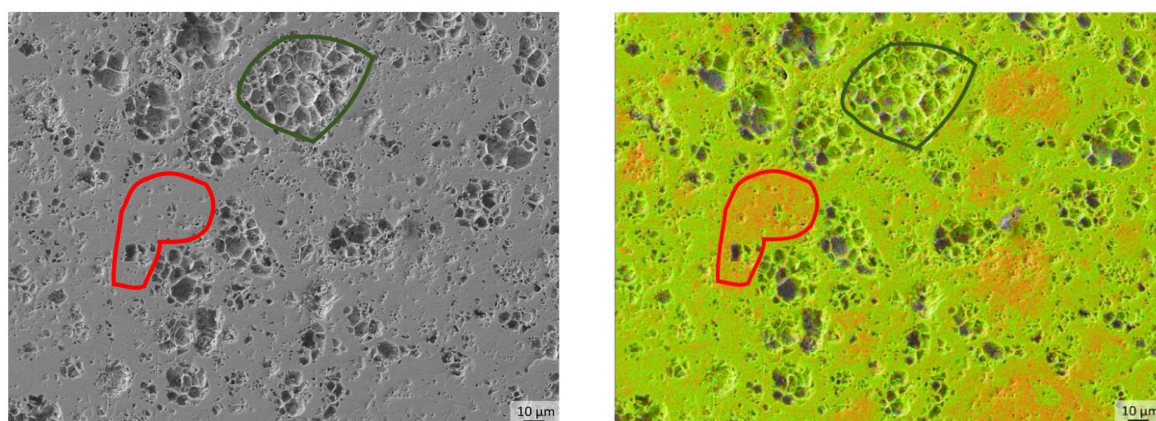


Figure V-5 : A gauche, observation MEB de la surface du MOx hétérogène (MIMAS) après un an de lixiviation en eau carbonatée ( $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; à droite, cartographie élémentaire de la même zone par WDS ( U = vert et Pu = rouge). Des cratères de dissolution sont visibles et correspondent aux zones à faibles teneurs en plutonium.

Les analyses quantitatives de l'uranium et du plutonium par WDS, réalisées en surface du MOx homogène, ont permis la mise en évidence d'une augmentation du rapport Pu/(U+Pu) de 39 %mass. contre 27 %mass. initialement (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Composition massique en uranium et en plutonium déterminée par WDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau carbonatée.

57 spectres	U/(U+Pu) (% mass.)	Pu/(U+Pu) (% mass.)
<b>Moyenne</b>	60,7	39,3
<b>Min</b>	55,0	34,8
<b>Max</b>	65,2	45,0
<b>Ecart-type</b>	2,2	2,2

Dans l'hypothèse d'une dissolution congruente de la solution solide  $U_{1-x}Pu_xO_2$ , il est possible, à partir de la quantité d'uranium relâché (192 µg), d'estimer la quantité de plutonium manquante (70 µg). Or, seulement 2 µg de Pu ont été relâchés lors de l'altération. L'évolution du rapport massique Pu/U+Pu traduit alors ce déficit de Pu relâché par rapport à une dissolution congruente, qui peut alors se traduire physiquement par :

- Une dissolution congruente suivie d'une précipitation du plutonium à la surface ;
- Une dissolution préférentielle de l'uranium, appauvrissant la surface en uranium.

Un effet similaire avait pu être observé par Stroes-Gascoyne *et al.* [51] lors de l'altération de pastilles d'UO<sub>2</sub> dopées jusqu'à 0,6 %mass. en Pu. Cependant, aucune caractérisation des surfaces lixiviées n'avait été réalisée par MEB ou XPS. L'appauvrissement en uranium était alors révélé par des tests de lavage acides des surfaces après les expériences de lixiviation des pastilles réalisées avec et sans carbonates.

Dans notre cas, l'analyse WDS indique une teneur de 39%mass. en plutonium à la surface, ce qui peut se traduire par deux cas extrêmes : un appauvrissement en uranium réparti de manière homogène sur l'épaisseur sondée ou bien une absence totale d'uranium en extrême surface, couplé à la contribution de la matrice sous-jacente. Le schéma suivant représente ces deux cas extrêmes:

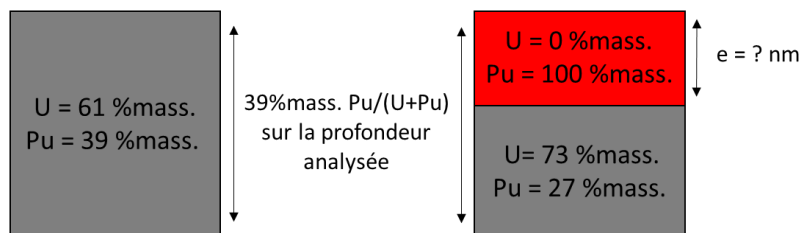


Figure V-6: Schématisation de deux mécanismes envisagés pour expliquer l'observation d'une teneur en plutonium ( $Pu/(U+Pu)$ ) de 39%mass., contre 27 %mass. initialement. Notons que seul l'uranium et le plutonium sont considérés.

Dans UO<sub>2</sub>, la profondeur sondée par WDS est estimée à 600 nm. Il est donc possible, pour le cas 1, d'estimer la composition en uranium et en plutonium moyenne de la couche sondée. Pour ce faire, le volume sondé est estimé à partir de la profondeur d'analyse et de la surface des pastilles :

$$V = e_{analyse} * S_{pastilles} \quad \text{Éq. V-1}$$

avec :

- V le volume sondé (m<sup>3</sup>) ;
- e<sub>analyse</sub> l'épaisseur analysée par WDS (m) ;
- S<sub>pastilles</sub> la surface de combustible lixivié (m<sup>2</sup>).

La quantité initiale de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> est calculée dans ce volume à l'aide de la masse volumique du matériau, de 10,4 g.cm<sup>-3</sup>, et du rapport X/(U+Pu) initial.

$$m_{UO_2} = x_{UO_2} * V * d_{MOx} \quad \text{Éq. V-2}$$

$$m_{PuO_2} = x_{PuO_2} * V * d_{MOx} \quad \text{Éq. V-3}$$

avec :

- m<sub>UO<sub>2</sub></sub> la masse d'uranium initialement dans la couche lixiviée (g) ;
- m<sub>PuO<sub>2</sub></sub> la masse de plutonium initialement dans la couche lixiviée (g) ;
- x<sub>UO<sub>2</sub></sub> la fraction massique d'oxyde d'uranium dans le MOx homogène ;
- x<sub>PuO<sub>2</sub></sub> la fraction massique d'oxyde de plutonium dans le MOx homogène ;
- d<sub>MOx</sub> la masse volumique du MOx homogène (g.m<sup>-3</sup>) ;
- V le volume altéré (m<sup>3</sup>).

La masse d'UO<sub>2</sub> altérée au cours de la lixiviation est alors retirée de la masse initiale d'UO<sub>2</sub> dans la couche lixiviée :

$$m_{UO_2\text{finale}} = m_{UO_2\text{initiale}} - m_{UO_2\text{relâchée}} \quad \text{Éq. V-4}$$

Les %mass. d'UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> après lixiviation peuvent alors être déterminés :

$$\%mass_{UO_2} = \frac{m_{UO_2\text{finale}}}{m_{UO_2\text{finale}} + m_{PuO_2}} \quad \text{Éq. V-5}$$

$$\%mass_{PuO_2} = \frac{m_{PuO_2}}{m_{UO_2\text{finale}} + m_{PuO_2}} \quad \text{Éq. V-6}$$

Le pourcentage massique de plutonium est de 37,6 %mass., proche de la valeur trouvée par analyse WDS. Cette approche globale permet de retrouver un bon accord entre les analyses de surface et les analyses en solution, ce qui pourrait signifier que l'altération n'excède pas 600 nm.

Dans l'hypothèse d'une absence totale d'uranium en extrême surface, la précipitation d'une couche à forte teneur en plutonium en surface des pastilles peut être envisagée. La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la source majoritaire d'oxydants dans notre expérience, est restée inférieure à 1-2.10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>, la limite de détection. Cette faible teneur pourrait s'expliquer par la formation d'un peroxyde de plutonium en surface. La formation d'une couche de Pu(OH)<sub>4</sub> amorphe peut également être envisagée, en accord avec le diagramme de spéciation du plutonium (Figure V-2-b). Les épaisseurs de ces phases peuvent être estimées à partir des 70 µg de plutonium manquant au bilan :

- Une phase de type peroxyde de plutonium aurait une épaisseur de l'ordre de 300 nm si l'on considère en première approche une masse volumique similaire à celle de la studtite (3,7 g.cm<sup>-3</sup>, [106]) ;
- Pour une phase de type Pu(OH)<sub>4</sub> amorphe, aucune valeur de densité n'est disponible dans la littérature, cependant il est raisonnable de considérer une masse volumique comprise entre celle de l'oxyde (10,4 g.cm<sup>-3</sup>) et des phases secondaires hydratées (3,7 g.cm<sup>-3</sup> pour les peroxydes), soit une épaisseur comprise entre 100 et 300 nm ;

Ces deux épaisseurs sont inférieures à celle a priori sondée, ainsi l'analyse prend en compte une épaisseur de matrice, ce qui pourrait également mener aux 39 %mass. en plutonium mesurés.

La spectrométrie Raman a également été utilisée afin d'apporter des informations complémentaires sur la nature et la structure de cette couche de surface. Les spectres avant et après altération sont présentés Figure V-7.

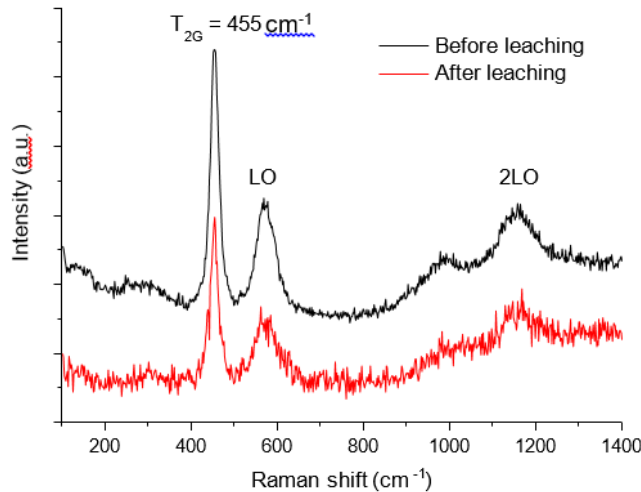


Figure V-7 : Spectre Raman typique à la surface du MOx homogène avant et après un an de lixiviation en eau carbonatée ( $[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Aucune évolution des spectres avant et après lixiviation n'a pu être observée, ce qui conduit à plusieurs commentaires :

- dans le cas d'une évolution de la surface avec un maintien de la structure fluorine, l'augmentation de la teneur en plutonium aurait dû conduire à un shift de la bande T2g de  $455 \text{ cm}^{-1}$  (27 %mass. Pu) vers les plus hauts nombres d'onde jusqu'à  $460 \text{ cm}^{-1}$  (39 %mass. Pu) [55] ;
- l'absence de bande entre  $840$  et  $870 \text{ cm}^{-1}$ , typique de la liaison peroxyde O-O, indique clairement l'absence de peroxyde de plutonium mais également d'uranium [107–109] ;
- l'absence de pics à  $820 \text{ cm}^{-1}$  indique l'absence de schoepite et confirme que l'uranium ne reprécipite pas, en accord avec le diagramme de spéciation de l'uranium (Figure V-3).

La micro-spectrométrie Raman ne permet donc pas de conclure sur la nature de cette couche de surface et les données obtenues ne sont pas en contradiction avec la présence éventuelle d'un hydroxyde de plutonium. La résolution spatiale étant de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  dans  $UO_2$  [110], il n'est pas exclu que cette couche soit trop fine pour être observée et/ou qu'elle n'ait pas de mode actif en Raman. L'apport d'analyse XPS, permettant l'analyse de la composition de la surface sur une épaisseur de 5 nm, pourrait permettre de préciser la nature de cette couche.

3. Modélisation et discussion

a) Décomposition catalytique de  $H_2O_2$  sur le MOx homogène

L'espèce oxydante  $H_2O_2$  est généralement considérée comme étant majoritairement responsable de l'oxydation de la matrice  $UO_2$  [13,78], c'est pourquoi il est nécessaire de suivre sa concentration dans le milieu. Cette concentration peut être décrite à l'aide de trois mécanismes (présentés dans le chapitre III) : la production radiolytique et deux mécanismes de consommation, l'oxydation de la matrice et la dismutation catalytique. L'évolution de la concentration de  $H_2O_2$  au cours du temps peut donc être décrite par l'équation de bilan suivante :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = (k^{prod} - k^{dism} [H_2O_2(aq)] - k_U^{ox} [H_2O_2(aq)]) A_v \quad \text{Éq. V-7}$$

Avec :

- $[H_2O_2(aq)]$  la concentration de  $H_2O_2$  en solution ;
- $k^{prod}$  la constante de production radiolytique de  $H_2O_2$  ;
- $k^{dism}$  la constante de dismutation catalytique de  $H_2O_2$  sur la surface des pastilles ;
- $k_U^{ox}$  la constante d'oxydation de la matrice  $UO_2$  par  $H_2O_2$  ;
- $A_v$  la surface volumique des pastilles d' $UO_2$ .

La production de  $H_2O_2$  est supposée constante et sa cinétique  $k^{prod}$  a été précédemment estimée à  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (cf. chapitre III) à l'aide du débit de dose alpha. Sans consommation, cette production devrait mener à une concentration en solution de  $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  après une journée. Or, la concentration de  $H_2O_2$  reste inférieure à  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  au cours de l'expérience, ce qui confirme une forte consommation de  $H_2O_2$ .

Dans l'eau carbonatée, la dissolution de l'uranium +VI peut être considérée comme instantanée. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'uranium peut directement être liée à la vitesse d'oxydation de l'uranium et donc à la consommation de  $H_2O_2$ , une mole de  $H_2O_2$  consommée correspondant à une mole d'uranium oxydée selon l'équation :



Lors de la dissolution initiale de l'uranium (de 0 à 30 jours), la vitesse de dissolution ( $k_U^{ox} \times [H_2O_2]$ ) calculée est égale à  $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour la dissolution à long terme (de 78 à 342 jours), cette vitesse de dissolution est estimée à  $8,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit 16 fois plus faible que la dissolution initiale.

La concentration de  $H_2O_2$  reste inférieure à  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tout au long de l'expérience, il est donc vraisemblable que la diminution de la vitesse de dissolution soit équilibrée par une augmentation de la cinétique de dismutation catalytique de  $H_2O_2$ . Afin d'estimer ces cinétiques et ne connaissant pas la concentration de  $H_2O_2$  exacte, l'hypothèse d'une concentration constante de  $H_2O_2$  (état stationnaire) est faite et peut s'écrire :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = 0 \quad \text{Éq. V-9}$$

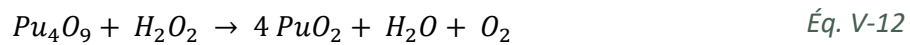
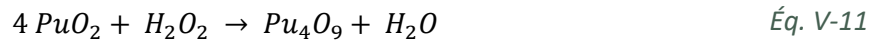
Dès lors la combinaison des équations Éq. V-7 et Éq. V-9 donne :

$$k^{prod} A_v = (k^{dism} [H_2O_2(aq)] + k_U^{ox} [H_2O_2(aq)]) A_v \quad \text{Éq. V-10}$$

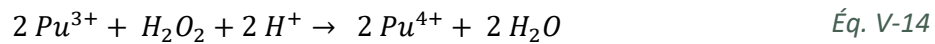
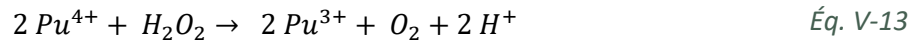


Il est alors possible de déterminer les vitesses de dismutation de  $H_2O_2$  ( $k^{dism} \times [H_2O_2]$ ) pour les deux régimes de dissolutions :  $9,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la dissolution initiale et  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le long terme. Pour la dissolution initiale, cela correspond à 87,5% du  $H_2O_2$  produit, ce qui est cohérent avec la littérature pour des pastilles de  $UO_2$  [65,77]. Pour la dissolution à long terme, la dismutation joue un rôle supérieur à 99%, proche de ce qui est observé pour des SIMFUEL ( $UO_2$  dopé en phases epsilon et autres substituts de produits de fissions) [65,77].

L'évolution des propriétés catalytiques de la surface du MOx homogène ( $k^{dism}$ ) pourrait être due à l'enrichissement en plutonium observé. En effet, plusieurs mécanismes de dismutation catalytique de  $H_2O_2$  impliquant différents états d'oxydation du plutonium sont envisageables. Korzhavyi *et al.* [111] présentent ainsi un mécanisme impliquant les degrés d'oxydation +IV et +V du plutonium selon les équations :



Des mécanismes similaires ont par ailleurs déjà été observés pour l'uranium [112,113]. Cependant, ce mécanisme semble peu probable, l'existence de Pu(V) n'ayant jamais été confirmée à la surface des oxydes. Un second mécanisme potentiel implique la réduction du Pu(IV) en Pu(III) suivi par son oxydation [114]:



La caractérisation des surfaces par des techniques spectroscopiques afin de préciser les degrés d'oxydation du plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) permettrait de tester cette dernière hypothèse.

#### b) Modélisation de l'altération du MOx homogène en eau carbonatée à long terme

Dans le paragraphe précédent, deux effets ont été mis en avant : une diminution de la cinétique d'oxydation de la matrice MOx ( $k_U^{ox} \times [H_2O_2]$ ) et une augmentation de la cinétique de dismutation catalytique de  $H_2O_2$  ( $k^{dism} \times [H_2O_2]$ ). Afin de modéliser ces effets à l'aide de CHESS, les constantes cinétiques d'oxydation  $k_{MOx}^{ox}$  et de dismutation  $k^{dism}$  doivent être extraites de l'équation Éq. V-10. Pour ce faire, deux possibilités :

- Le modèle A : la concentration de  $H_2O_2$  est stationnaire à  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est à dire les conditions les plus oxydantes, sur la durée de l'expérience. Les constantes d'oxydation initiales et finales sont alors  $k_{U_{initial}}^{ox} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{U_{final}}^{ox} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les constantes de dismutation peuvent également être calculées :  $k_{initial}^{dism} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{final}^{dism} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- Le modèle B : la cinétique d'oxydation de l'uranium dans le MOx est considérée constante et égale à  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $k_{U_{initial}}^{ox}$ ) au cours de l'expérience. La concentration de  $H_2O_2$  doit alors diminuer et la constante de dismutation augmenter d'un rapport 16, l'écart entre les vitesses de dissolution initiale et finale ( $k_U^{ox} \times [H_2O_2]$ ) de la matrice.

Notons que l'hypothèse d'une dissolution congruente de la matrice  $U_{1-x}Pu_xO_2$  du modèle géochimique est au final associée à une précipitation de phase secondaire de  $Pu(OH)_4$ , introduisant ainsi une incongruence indirecte sur le plutonium.

Notons aussi que la cinétique d'oxydation  $k_U^{ox}$  est déterminée à partir des relâchements en uranium, la cinétique d'oxydation du MOx ( $k_{MOx}^{ox}$ ) doit donc être adaptée avec la stœchiométrie  $U_{0,73}Pu_{0,27}O_2$ , soit :

$$k_{MOx}^{ox} = k_U^{ox} \times \frac{1}{0,73} \quad \text{Éq. V-15}$$

Les constantes utilisées dans les modèles sont récapitulées dans le Tableau V-2, et les résultats des modèles correspondants sont présentés Figure V-8.

Tableau V-2 : Constantes cinétiques utilisées dans les modèles géochimique CHESS d'altération du combustible MOx homogène en eau carbonatée.

	Modèle A	Modèle B
$k^{prod} \text{ (mol.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$	$1,1.10^{-8}$	
$k^{oxid}_U \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$	$8,8.10^{-4}$	$1,4.10^{-2}$
$k^{oxid}_{MOx} \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$	$1,2.10^{-3}$	$1,9.10^{-2}$
$k^{dism} \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$	$1,1.10^{-1}$	$17.10^{-1}$

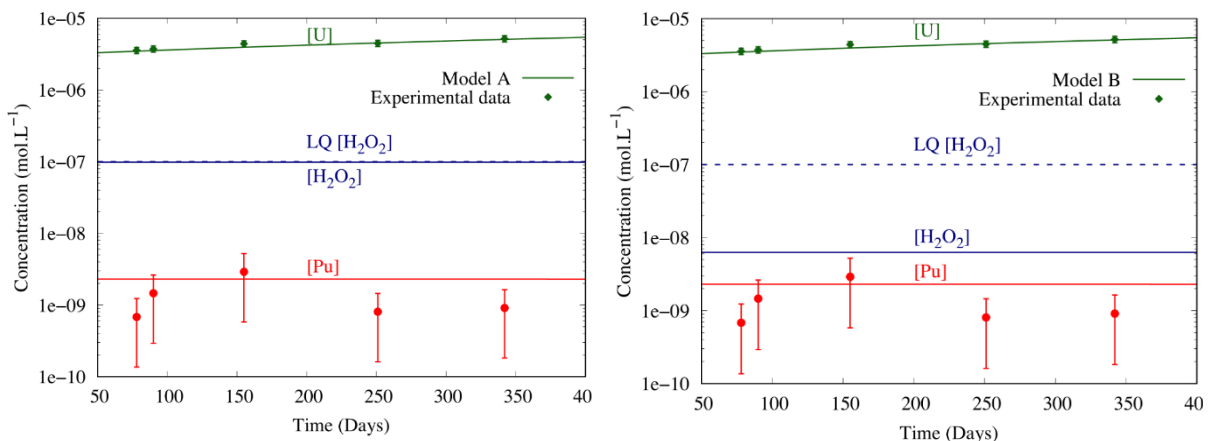


Figure V-8 : Modélisation CHESS de l'altération à long terme du combustible MOx homogène en eau carbonatée. Modèle A :  $k_U^{ox} = 8,8.10^{-4} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$  et  $k^{dism} = 1,1.10^{-1} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$ . Modèle B :  $k_U^{ox} = 1,4.10^{-2} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$  et  $k^{dism} = 1,7 \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$ .

Il semble peu probable que le second modèle soit représentatif à lui seul des mécanismes. En effet, ce modèle implique que l'augmentation de la teneur en plutonium à la surface du combustible n'a pas d'impact sur la cinétique d'oxydation, or il est admis dans la littérature que le plutonium est stable vis-à-vis de l'oxydation [44]. Le mécanisme mis en jeu est probablement une combinaison des deux modèles proposés.

4. Effet de la répartition du plutonium sur la dissolution oxydante : comparaison entre les MOx homogène et hétérogène

Lors de la thèse de Mélina Odorowski [20,46], la dissolution oxydante du MOx MIMAS, ou MOx hétérogène, a également été étudiée en eau carbonatée. Afin de comparer les résultats de dissolution du MOx homogène avec ceux du MOx hétérogène, les données ont été normalisées selon la méthode des « Pertes de masse normalisées », décrite dans le chapitre II. La comparaison de ces pertes de masses normalisées est présentée en Figure V-9. Les calculs ne tiennent pas compte de l'évolution de la surface au cours du temps, observée notamment pour le MOx hétérogène, et permettent la comparaison du comportement macroscopique de pastilles n'ayant pas initialement les mêmes dimensions géométriques.

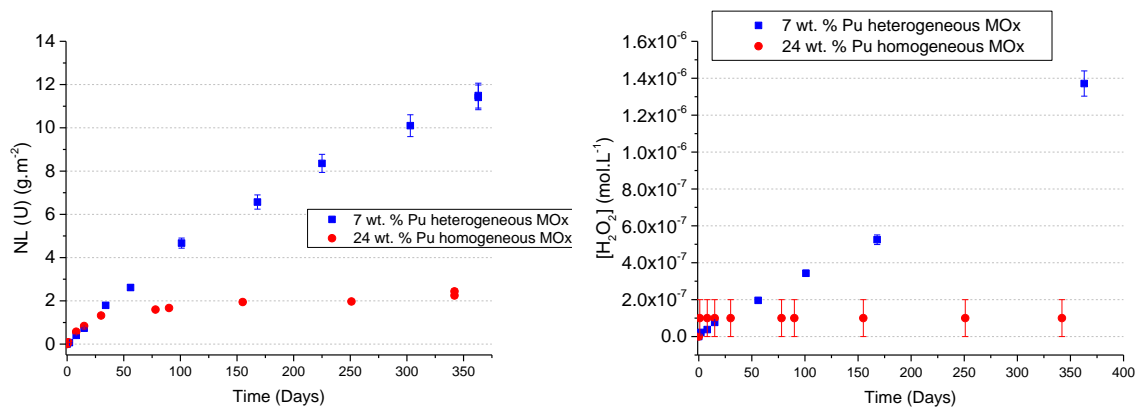


Figure V-9 : Comparaison des pertes de masses normalisées d'U et des concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors des expériences d'altération du MOx homogène et du MOx hétérogène dans l'eau carbonatée.

La comparaison de ces pertes de masse normalisées met en évidence un comportement à l'altération différent pour le MOx homogène et le MOx hétérogène, avec une forte baisse de la vitesse de dissolution après 30 jours pour le MOx homogène. Par ailleurs, en comparant l'évolution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ces deux expériences, un comportement différent est également visible. En effet, bien que la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse de l'eau soit supérieure pour le MOx homogène ( $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $6,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le MOx hétérogène), la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution est inférieure. L'hypothèse majeure permettant d'expliquer la différence de cinétique d'altération repose sur l'hétérogénéité du système. En effet, si la diminution de l'altération est avérée pour le MOx homogène, par le biais d'une stabilisation de la matrice et/ou par d'une augmentation de la dismutation catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il est possible que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagisse préférentiellement avec les zones à faibles teneurs en Pu disponibles dans le cas du MOx hétérogène. Un effet de compétition pourrait donc exister entre la dismutation par le plutonium et l'oxydation de la matrice UO<sub>2</sub>. Les amas enrichis en plutonium représentent également une faible portion de la surface du MOx hétérogène (11,1%). Ainsi, bien que la cinétique de dismutation soit augmentée d'un ordre de grandeur à leur surface, cette augmentation est négligeable par rapport au reste de la surface de la pastille.

### 5. Conclusion sur l'altération en eau carbonatée

Au cours de cette expérience, deux régimes de dissolution ont pu être observés. Durant les 30 premiers jours de lixiviation, le relâchement de l'uranium, jouant le rôle de traceur de l'altération, est de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . Dans la seconde partie de l'expérience, la vitesse apparente de relâchement est stable à  $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , soit 16 fois inférieure à la dissolution initiale. Une hypothèse permettant d'expliquer ce changement de régime repose sur la précipitation d'une couche amorphe de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ . En effet, les analyses MEB-WDS de la surface ont permis la mise en évidence d'un enrichissement de la teneur en plutonium de 27 à 39 % massique. Cette couche pourrait jouer deux rôles sur la dissolution oxydante : une augmentation de la dismutation catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une diminution de la cinétique d'oxydation. Il n'est aujourd'hui pas possible de trancher sur le mécanisme réellement mis en jeu et des analyses supplémentaires de la surface du combustible par XPS sont prévues afin d'essayer d'affiner notre compréhension des phénomènes observés.

Finalement, cette expérience a également permis la détermination d'un jeu de constantes cinétiques pouvant s'appliquer au MOx homogène et donc aux amas enrichis en plutonium. Ces constantes seront utilisées pour les modèles des études suivantes et pourront, à long terme, aider à la modélisation de l'altération du MOx MIMAS, hétérogène.

### B. Etude de l'effet de l'environnement du stockage sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Le paragraphe précédent a permis l'acquisition des constantes cinétiques intrinsèques d'oxydation du MOx homogène ainsi que la mise en évidence d'une couche appauvrie en uranium à la surface des pastilles. Cependant, ces conditions ne sont pas représentatives du stockage géologique profond. Afin de se rapprocher de ces conditions, ce paragraphe propose d'étudier deux environnements et leurs effets sur la dissolution oxydante : l'eau synthétique du COx, l'eau présente dans le site de stockage géologique profond, et l'eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer, celle-ci jouant le rôle du conteneur en acier faiblement allié présent dans le concept du stockage.

#### 1. Effet de l'eau du COx synthétique sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Les eaux environnementales sont des eaux complexes pouvant comporter de nombreux éléments chimiques et espèces. Il a été démontré que certaines espèces pouvaient influencer sur l'altération de la matrice UO<sub>2</sub> [17–19]. Cependant, leurs effets sur les matrices à fortes teneurs en plutonium ne sont pas connus. Ainsi, on a pu voir précédemment qu'en présence d'ions carbonate, le comportement du MOx homogène était différent de celui des UO<sub>2</sub>. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet des autres éléments de l'eau du COx sur la dissolution du MOx homogène par le biais d'une expérience de lixiviation de MOx homogènes en eau du COx synthétique et sous atmosphère désaérée. Les résultats de cette expérience sont présentés ci-après.

##### a) *Analyses en solution*

Deux pastilles de MOx homogène ont été lixiviées pendant 313 jours en eau du COx synthétique et sous atmosphère inerte. Les prélèvements de solution ont été effectués à 1, 4, 7, 11, 35, 68, 90, 145, 214 et 313 jours afin de suivre l'évolution des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant sur toute la durée de l'expérience, à une valeur de  $8,2 \pm 0,2$ . Durant la thèse de Mélina Odorowski, l'eau du COx présentait un pH de 7. Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de bullage du mélange Ar/CO<sub>2</sub> un peu plus long dans nos expériences. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de  $0,33 \pm 0,03$  V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ du potentiel redox indique un potentiel de  $0,13 \pm 0,03$  V/SHE.

Le suivi des éléments de l'eau du COx synthétique (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) n'a pas permis la mise en évidence d'une quelconque évolution, les valeurs étant stables au cours de l'expérience. Les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Pu suivies au cours de l'expérience sont inférieures aux limites de détections des méthodes utilisées.

Finalement, la concentration d'uranium est présentée Figure V-10 en regard de la concentration obtenue en eau carbonatée.

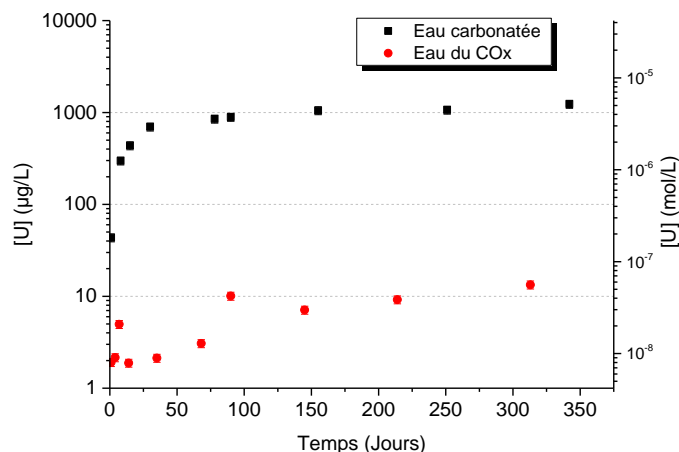


Figure V-10 : Suivis de la concentration d'uranium au cours du temps au cours des expériences de lixiviation d'un MOx homogène en présence d'eau du COx synthétique (Ar-CO<sub>2</sub> 3000 ppm) et comparaison avec l'expérience en eau carbonatée.

Comme observé par Odorowski *et al.* [20], l'eau synthétique du COx conduit à une baisse des concentrations de l'uranium par rapport à ce qui était observé en eau carbonatée. La quantité d'uranium relâchée en eau du COx synthétique est de  $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g}$ , soit 2 ordres de grandeurs inférieures à la quantité relâchée en eau carbonatée (192  $\mu\text{g}$ ). La majorité de l'uranium (~77% mass.) est retrouvée en solution. La répartition de l'uranium entre les espèces solubles, les colloïdes et la sorption sur les surfaces de TiO<sub>2</sub> est représentée Figure V-11.

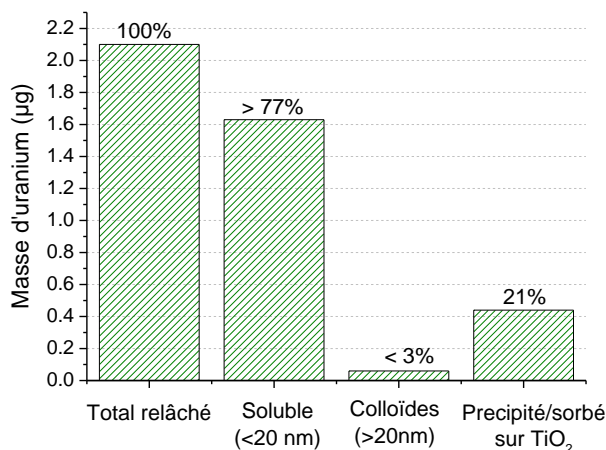


Figure V-11 : Répartition de l'uranium relâché au cours de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau du COx en atmosphère désaérée.

Dans le cas du MOx hétérogène, la quantité totale d'uranium relâché en eau du COx était de 46  $\mu\text{g}$  en 222 jours [20]. Malgré une expérience plus longue et une activité alpha supérieure, la dissolution du MOx homogène est inférieure d'un facteur 20 environ. Il est possible que les mécanismes observés sur MOx homogène en eau carbonatée, impliquant une cinétique d'oxydation inférieure et une cinétique de dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supérieure, soient également présents en eau synthétique du COx. Ce point sera discuté plus loin avec l'apport des caractérisations de la surface altérée.

Pour le plutonium, seulement  $0,2 \pm 0,2 \mu\text{g}$  ont été relâchés, avec environ 90 %mass. sorbés sur les surfaces de  $\text{TiO}_2$ . Il est difficile de conclure quant à la répartition entre les espèces solubles et les colloïdes, l'incertitude de mesure étant importante. Le rapport  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  dans la solution est de  $9 \pm 9$  %mass., laissant penser à une dissolution non congruente avec un enrichissement en plutonium du solide, le rapport  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  dans le solide étant de  $27 \pm 1$  %mass.

En fin d'expérience d'altération en eau synthétique du COx, une teneur en  $\text{H}_2(\text{g})$  de 1 200 ppm a été mesurée dans le ciel gazeux. La production de  $\text{H}_2$  dans cette expérience est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, la constante cinétique de production du  $\text{H}_2$  par la radiolyse de l'eau était calculée à  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . A partir de cette constante et de la surface des pastilles ( $122 \text{ mm}^2$ ) il est possible d'estimer que  $4,3 \cdot 10^{-5}$  moles de  $\text{H}_2$  ont été produites après 313 jours. Afin de comparer cette production théorique à la valeur expérimentale, les 1 200 ppm de  $\text{H}_2$  sont convertis en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \frac{PV}{RT} \quad \text{Éq. V-16}$$

Avec :

- $n_{\text{H}_2}$  le nombre de moles de  $\text{H}_2$  dans le ciel gazeux (mol) ;
- $x_{\text{H}_2}$  la teneur de  $\text{H}_2$  dans le ciel gazeux (1200 ppm) ;
- $P$  la pression dans le pot de lixiviation ( $2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) ;
- $V$  le volume du ciel gazeux ( $\text{m}^3$ ) ;
- $R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $T$  la température (K).

Le nombre de moles de  $\text{H}_2$  ainsi déterminé est de  $1,3 \cdot 10^{-5}$ , dans l'ordre de grandeur de la valeur théorique calculée ( $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ), un facteur de 3 environ étant observé. La cinétique de production de  $\text{H}_2$  utilisée pour le calcul théorique correspond au rendement primaire, cependant  $\text{H}_2$  peut réagir avec d'autres espèces, ce qui pourrait expliquer la différence observée.

Par ailleurs, la concentration de  $\text{H}_2$  en solution est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'après la loi de Henry, soit  $3,7 \cdot 10^{-7}$  moles de  $\text{H}_2$ , ce qui est négligeable. La différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale pourrait être due à une consommation de  $\text{H}_2$  par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, Bauhn *et al.* [98] indiquent qu'en dessous de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  ne joue pas de rôle sur la dissolution oxydante. Une expérience réalisée dans le cadre de la thèse (disponible en Annexe A) a également montré que la dissolution oxydante d'un MOx hétérogène n'était pas impactée par le dihydrogène sous 3 bars à 30 % de  $\text{H}_2$  (soit 300 000 ppm de  $\text{H}_2$ ).

#### b) Caractérisations du solide

Les observations MEB-EDS d'une des pastilles altérées en eau du COx synthétique sont présentées Figure V-12. Les clichés n'ont pas mis en évidence une quelconque précipitation de phases secondaire. Les spectres Raman obtenus sur la surface de la pastille ne révèlent pas non plus la présence d'une couche altérée, les spectres obtenus étant semblables à ceux du MOx homogène non altéré.

Toutefois, la résolution de la spectroscopie Raman dans  $\text{UO}_2$  est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  [110], la présence d'une couche altérée pourrait donc ne pas être observée.

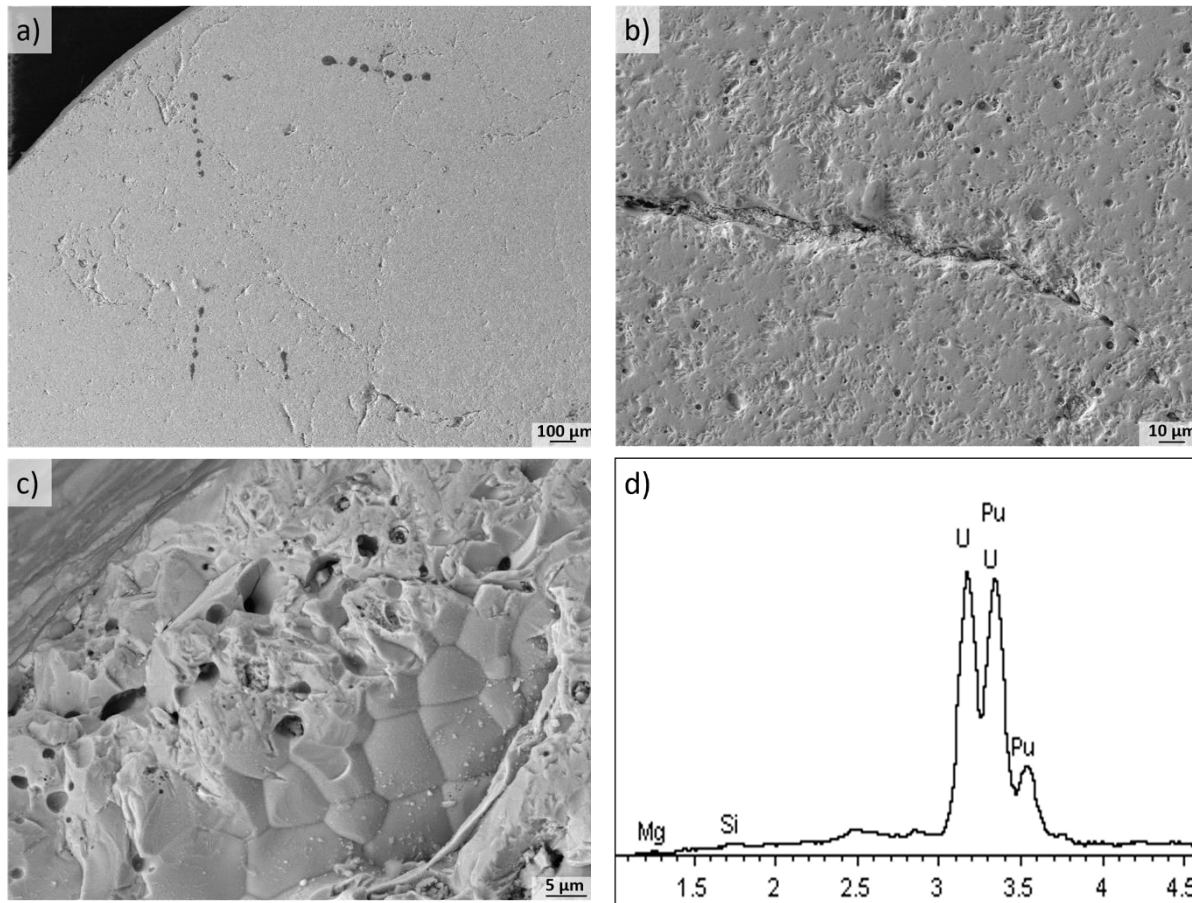


Figure V-12 : Observations MEB et EDS d'une pastille de MOx homogène altérée un an en eau du COx en atmosphère désaérée.

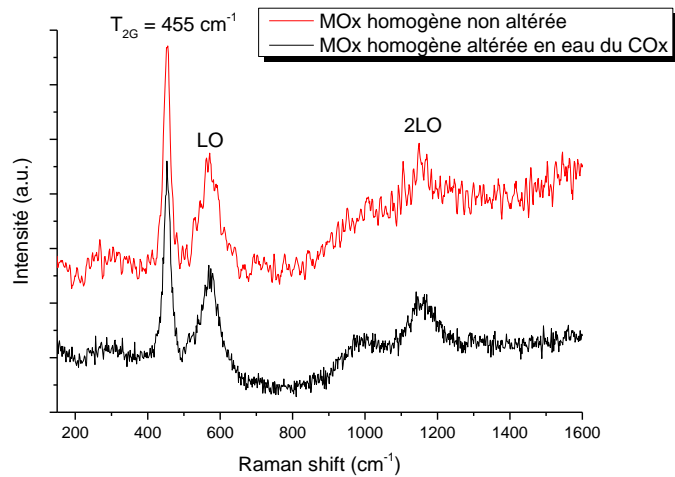


Figure V-13 : Spectres Raman obtenus sur un MOx homogène non altéré et un MOx homogène altéré 1 an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée.



Les analyses EDS ne montrent pas d'augmentation du rapport Pu/(U+Pu) à la surface (Tableau V-3), contrairement à l'expérience en eau carbonatée, cependant les quantités relâchées en uranium ne permettraient pas la mise en évidence d'un tel enrichissement. En plus du mécanisme d'inhibition de la dissolution par l'eau du COx synthétique, il est possible que le mécanisme de dismutation catalytique par le Pu soit toujours présent avec une couche très fine de Pu(OH)<sub>4</sub> amorphe à la surface du combustible. Ce mécanisme pourrait expliquer l'écart entre les quantités relâchées par le MOx homogène comparativement au MOx hétérogène. Des analyses XPS sont prévues afin d'analyser l'extrême surface d'une pastille et ainsi observer la présence ou non d'un enrichissement en plutonium.

Tableau V-3 : Teneurs en % massique en Si, Ca, U et Pu déterminées par EDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée.

35 spectres	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	U (% mass.)	Pu (% mass.)
<b>Moyenne</b>	0,27	0,10	74,19	25,44
<b>Ecart-type</b>	0,34	0,16	2,83	2,79
<b>Max</b>	1,21	0,59	88,58	28,21
<b>Min</b>	0,00	0,00	70,67	11,13

Lors de précédentes expériences de lixiviation en eau du COx synthétique (Odorowski *et al.* [20]), les analyses EDS mettaient en avant la présence de Si et Ca sur toute la surface des pastilles. Dans notre cas, la présence de Ca ou Si n'est pas détectée sur toute la surface mais semble fréquente avec 23 spectres sur 35 présentant l'un ou l'autre de ces éléments. Les teneurs observées sont inférieures à 0,5 %mass. et pourraient donc être dues au bruit de fond des analyses. Des analyses par XPS sont prévues afin de caractériser l'extrême surface d'une pastille et ainsi tenter de conclure sur la présence ou non de silicium et/ou calcium.

### c) Discussion

Lors de la thèse de Mélina Odorowski, plusieurs hypothèses avaient été proposées pour expliquer l'inhibition de la dissolution par l'eau du COx synthétique :

- La précipitation d'une phase Si-U(VI) ou Ca-Si-U(VI) tel que la soddyite ((UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O), la haiweeite (Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>•5H<sub>2</sub>O) ou l'uranophane (Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>(OH))<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O) ;
- L'adsorption de Si ou Ca sur la surface bloquant une étape du mécanisme de dissolution ;
- Une diminution de la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse de l'eau due à la présence des éléments de l'eau du COx synthétique (notamment ions chlorure et carbonate).

La dernière hypothèse avait été écartée par des simulations CHEMSIMUL [100], logiciel permettant d'effectuer des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène. Ces simulations montraient que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était identiques en eau pure ou en présence d'ions carbonate et/ou chlorure.

Les deux autres hypothèses ont été discutées dans le chapitre précédent (paragraphe IV.C.1.b)(3) et IV.C.2.b)(1)). Lors de cette discussion, l'hypothèse de l'adsorption de Si et/ou de Ca bloquant l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) avait été privilégiée.

Quel que soit le mécanisme inhibiteur mis en jeu, il est important de noter qu'une cinétique de dissolution pourrait perdurer sur toute la durée de l'expérience. En effet, la concentration d'uranium (Figure V-10) augmente en solution de manière constante sans, a priori, atteindre un palier de concentration. La constante cinétique de dissolution dérivée du bilan total en uranium est de l'ordre de  $2,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . La constante de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur est de  $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  [82,83] et de  $8 \cdot 10^{-13} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour notre MOx homogène (cf. ci-après, V.B.2.c)(4)). Il est donc possible que la cinétique de dissolution dans l'eau du COx synthétique soit proche du mécanisme en milieu réducteur (blocage de l'oxydation de l'uranium dans le solide). Il se produit une oxydation ultérieure de l'uranium en solution, expliquant ainsi que la concentration de l'uranium en solution soit supérieure à la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### *d) Conclusion sur l'effet de l'eau du COx synthétique sur la dissolution du MOx homogène*

Lors de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau synthétique du COx, une dissolution beaucoup moins importante a été observée par rapport aux résultats obtenus en eau carbonatée. En effet, la quantité totale de matière relâchée en eau du COx synthétique était deux ordres de grandeur inférieure à celle observée en eau carbonatée. Un comportement similaire avait déjà été observé lors de la thèse de Mélina Odorowski sur les matériaux  $\text{UO}_2$  50 ans,  $\text{UO}_2$  10 000 ans et le MOx MIMAS hétérogène. Cependant, bien que les concentrations d'uranium soient les mêmes quels que soient les matériaux lixiviés, la quantité d'uranium totale relâchée est inférieure pour le MOx homogène. Cela pourrait être dû à un effet protecteur du plutonium, tel qu'observé précédemment lors de l'expérience en eau carbonatée.

Le mécanisme expliquant cette diminution de l'altération, tant sur  $\text{UO}_2$  que sur le MOx homogène, n'est aujourd'hui pas clairement identifié. L'hypothèse principale est l'inhibition de l'oxydation de  $\text{UO}_2$  par l'adsorption de Si ou de Ca à la surface, bloquant ainsi la première étape de la dissolution oxydante. Dès lors, la cinétique de dissolution est proche de celle observée en milieu réducteur. L'uranium +IV en solution est finalement oxydé, augmentant sa solubilité et expliquant ainsi que la dissolution se poursuive sans atteindre d'équilibre thermodynamique. Cependant, l'hypothèse de la précipitation d'une phase secondaire d'uranium en extrême surface ne peut pas être écartée.

Afin de conclure quant aux mécanismes mis en jeu, des analyses XPS, permettant de sonder une couche d'environ 5 nm d'épaisseur, sont prévues. Ces analyses viseront à mettre en évidence la présence ou non de Si et/ou de Ca, et devraient également permettre la détermination des degrés d'oxydation des actinides à la surface, afin de préciser la nature du mécanisme. En effet, dans le cas de la précipitation d'une couche protectrice, l'uranium sera présent au degré +VI. Pour une inhibition par l'adsorption de Si/Ca, le mécanisme proposé est le blocage de la réaction  $\text{U}(+V) \rightarrow \text{U}(+VI)$  [22,23], l'uranium devrait donc être observé aux degrés +IV et +V.

L'eau du COx synthétique inhibe également la dissolution oxydante du MOx homogène et donc celles des amas enrichis en plutonium. Dans notre démarche de complexification de l'environnement, l'effet de la présence de fer sur la dissolution des phases enrichies en plutonium reste à étudier et fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 2. Effet du fer métal sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Comme présenté en introduction, plusieurs sources de fer sont disponibles dans le concept du stockage géologique profond, à savoir le sur-conteneur en acier non allié et les minéraux naturellement présents dans l'argilite du COx. Ainsi, la concentration de fer +II au contact du combustible sera importante et il est nécessaire d'étudier son effet sur l'altération de la matrice en présence également de produits de corrosion.

Il a été montré que, pour la matrice UO<sub>2</sub>, le fer sous forme Fe<sup>2+</sup> joue un rôle inhibiteur de la dissolution oxydante, notamment en réduisant le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit par radiolyse de l'eau et en précipitant sous forme ferrique à la surface du combustible [31]. Ce mécanisme à la surface des amas enrichis en plutonium a également été observé lors de l'altération du MOx MIMAS [20]. Cependant, en milieu très réducteur, le plutonium peut potentiellement subir une « dissolution réductrice ». Il est donc nécessaire d'étudier spécifiquement le comportement des amas enrichis en plutonium afin d'observer si ce mécanisme peut se mettre en place ou non dans le stockage géologique profond. Pour ce faire, une expérience de lixiviation de 2 pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique et en présence d'une lame de fer a été réalisée. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la suite de ce chapitre.

#### a) *Analyses en solution*

Au total, l'expérience de lixiviation a duré 552 jours sous atmosphère désaérée, dont 84 jours de pré-corrosion du fer en eau du COx synthétique. Lors de cette première étape, des prélèvements ont été effectués à 1, 7, 15, 30 et 84 jours. Ensuite, après ajout des 2 pastilles de MOx homogène, des prélèvements de solution ont été effectués à 2, 7, 20, 29, 69, 114, 153, 217, 381 et 468 jours. Ces prélèvements ont permis le suivi des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant au cours de l'expérience, à une valeur de  $8,2 \pm 0,2$ . Durant la thèse de Méлина Odorowski, l'eau du COx présentait un pH de 7. Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de bullage du mélange Ar/CO<sub>2</sub> un peu plus long dans nos expériences. Le potentiel redox est mesuré aux alentours de  $-0,1 \pm 0,03$  V/SHE (mesure in-situ en fin d'expérience).

Les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Pu, suivies au cours de l'expérience, sont inférieures aux limites de détections des méthodes utilisées, de  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le Pu.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx synthétique et le fer, ont également été suivies (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr). Les concentrations de Na, Mg et K n'évoluent pas au cours de la durée de l'expérience (phase de pré-corrosion incluse), au contraire de Ca, Sr, le Si et Fe. L'évolution des concentrations de ces éléments est représentée Figure V-14. La concentration d'U est quant à elle présentée Figure V-15.

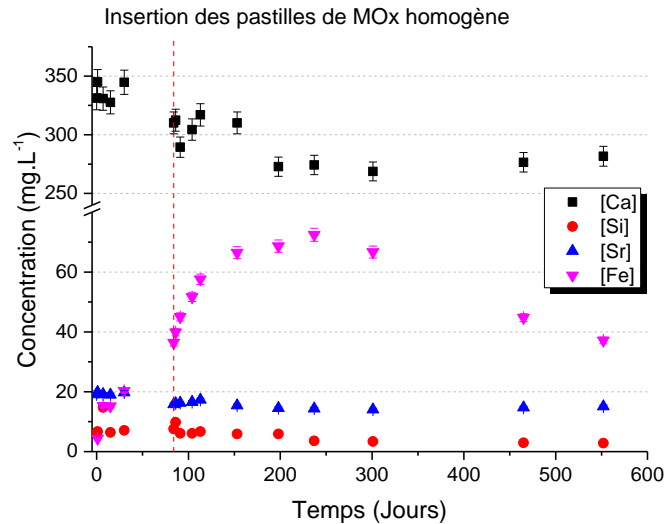


Figure V-14 : Suivi des concentrations en Ca, Si, Sr et Fe au cours de l'expérience de lixiviation d'un MOx homogène en eau du COx synthétique et en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

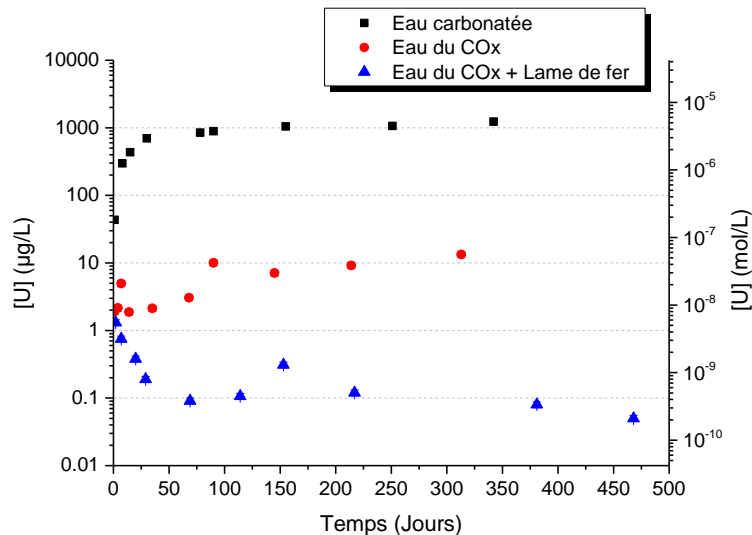


Figure V-15 : Suivi de la concentration d'uranium en solution au cours du temps de l'ensemble des expériences de lixiviation du MOx homogène en atmosphère désaérée.

Les concentrations de calcium et de strontium sont décroissantes au cours du temps, indiquant probablement la précipitation de phases secondaires, qui seront recherchées via les analyses du solide. Lors des expériences de Méлина Odorowski [20], très similaires à celle-ci, la précipitation d'aragonite a été observée, un carbonate de calcium pouvant incorporer du strontium.

La concentration de fer augmente au cours de l'étape de pré-corrosion jusqu'à atteindre un palier aux alentours de 20 mg.L<sup>-1</sup>, laissant penser à un équilibre thermodynamique avec une phase secondaire (produit de corrosion). Après ajout des pastilles de combustible, l'augmentation de la concentration en fer reprend et semble atteindre un second palier de l'ordre de 70 mg.L<sup>-1</sup>. Sur le long terme, la concentration du fer en solution diminue progressivement. Il est possible que ces paliers et la diminution finale soient dus à la précipitation/dissolution de différentes phases à base de fer, qui seront recherchées lors des caractérisations du solide.

La corrosion anoxique du fer métallique est la cause principale de la présence de fer en solution comme le démontre la présence de  $H_2$  dans le ciel gazeux avec une teneur de 13 800 ppm après 468 jours. Dans cette expérience, la production de  $H_2$  peut être due à deux mécanismes : la radiolyse de l'eau et la corrosion anoxique du fer. Dans le chapitre III, les constantes cinétiques de ces deux mécanismes ont été présentées, de  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la production radiolytique de  $H_2$  et de  $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la corrosion du fer. Il est donc possible d'estimer la quantité de  $H_2$  produite après les 468 jours de lixiviation :

- Pour la corrosion anoxique du fer, la surface de la lame de fer est estimée à  $1250 \text{ mm}^2$ , soit  $1,0 \cdot 10^{-4}$  moles de  $H_2$  produites ;
- Pour la radiolyse de l'eau, la surface des pastilles de combustible est estimée à  $150 \text{ mm}^2$ , soit  $7,9 \cdot 10^{-5}$  moles de  $H_2$  produites.

Soit une production totale de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mole de  $H_2$ . Le nombre de moles de  $H_2$  observé expérimentalement a été déterminé avec la loi des gaz parfait (Éq. V-16) comme décrit précédemment. La valeur ainsi calculée est de  $1,4 \cdot 10^{-4}$  moles. Notons que si l'on se base sur le dihydrogène mesuré lors de l'expérience en eau synthétique du COx (1 200 ppm), le fer semble être la source majeure de  $H_2$ , de l'ordre de 12 000 ppm. La production théorique n'indique pas cet écart, ce qui semble conforter que la production radiolytique de  $H_2$  est surestimée. En appliquant le facteur 3 observé lors de l'expérience en eau synthétique du COx à l'expérience en présence de fer, le bilan sur  $H_2$  est alors très proche entre la théorie ( $1,34 \cdot 10^{-4}$  moles) et l'expérience ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  moles). Il est à noter que ce bilan en  $H_2$  valide a posteriori le choix de la constante cinétique de corrosion du fer établie à partir de la littérature dans le chapitre III.

La concentration de l'uranium diminue dans un premier temps avant d'atteindre une concentration constante de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Cette concentration est en accord avec la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  amorphe, indiquant ainsi un équilibre thermodynamique et non un mécanisme de dissolution oxydante. Le bilan massique total de l'uranium indique que celui-ci est principalement sorbé ou précipité sur les surfaces de  $\text{TiO}_2$  ou sur la lame de fer (Figure V-16), avec un total relâché de  $0,8 \mu\text{g}$ . La vitesse d'altération est alors déterminée à  $1,31 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit  $3,15 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_{\text{MOX}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette vitesse d'altération apparente est inférieure à celles mesurées par Mélina Odorowski pour le MOx hétérogène ( $1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  soit  $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mg}_{\text{MOX}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et pour  $\text{UO}_2$  50 ans ( $8,57 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  soit  $9,74 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_{\text{UO}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce qui pourrait indiquer un rôle stabilisant du plutonium, lié à une diminution de la solubilité par rapport à  $\text{UO}_2$ . Ce point est discuté plus loin (section V.B.2.c)(4)).

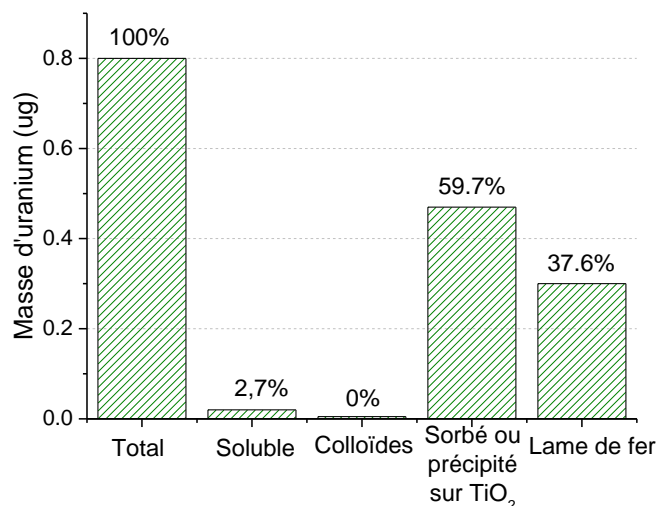


Figure V-16 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur les surfaces de TiO<sub>2</sub> ou sorbée/coprécipitée sur la lame de fer.

Le bilan massique du plutonium indique un relâchement total de  $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g}$ , dont  $0,3 \mu\text{g}$  sorbés sur les surfaces de TiO<sub>2</sub>. Le plutonium en solution ou sur la lame de fer est en dessous de la limite de quantification. Cette quantité de plutonium relâchée est similaire à ce qui a été trouvé en eau du COx synthétique, indiquant vraisemblablement un contrôle par la solubilité d'une phase secondaire de plutonium, Pu(OH)<sub>4</sub> amorphe, comme discuté auparavant.

### b) Caractérisations du solide

Des caractérisations de la surface des pastilles et des lames de fer ont pu être réalisées après l'expérience de lixiviation : imagerie MEB couplée à des analyses élémentaires (EDS/WDS) et spectroscopie Raman. Les résultats de ces analyses sont présentés ci-après, avec dans un premier temps les caractérisations d'une pastille de MOx homogène, suivi des caractérisations de la lame de fer.

#### (1) Caractérisation d'une pastille de MOx homogène

Les clichés obtenus par MEB (Figure V-17) ont permis la mise en évidence d'une précipitation massive à la surface des pastilles de combustible. Cette couche, d'une épaisseur estimée à  $26 \mu\text{m}$ , semble être composée d'ensemble de feuillets entrecroisés, ces feuillets étant eux-mêmes formés de billes. La surface ne semble pas entièrement recouverte par ce précipité, mais il est possible que les manipulations de la pastille aient entraîné l'ablation/l'arrachement partiel du dépôt.

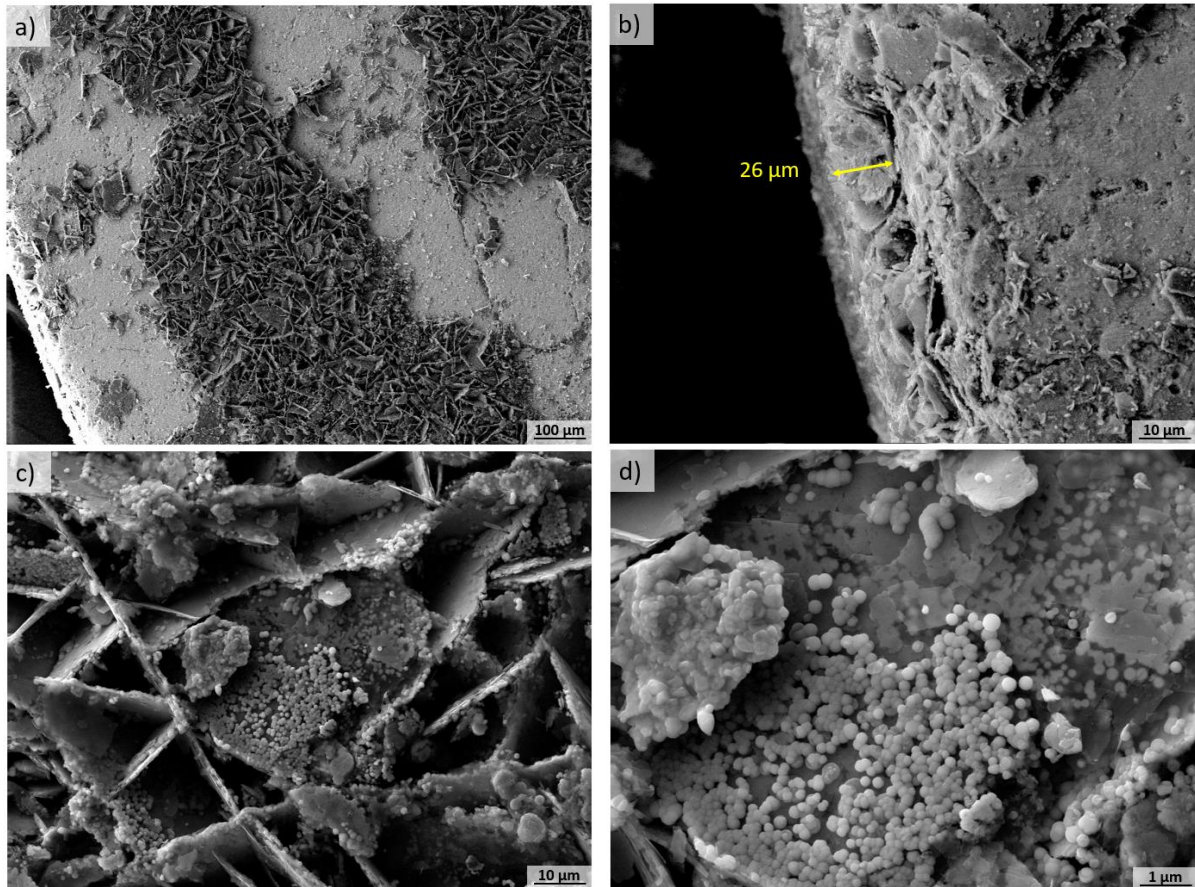


Figure V-17 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

Les analyses élémentaires (Figure V-18) montrent que cette phase est principalement constituée de fer et de silicium (~3%). De l'uranium et du plutonium sont parfois également détectés lors des analyses élémentaires, ce qui peut être dû à une contribution de la matrice MOx sous-jacente, ou bien à des mécanismes de sorption/copréciptation sur le fer [115].

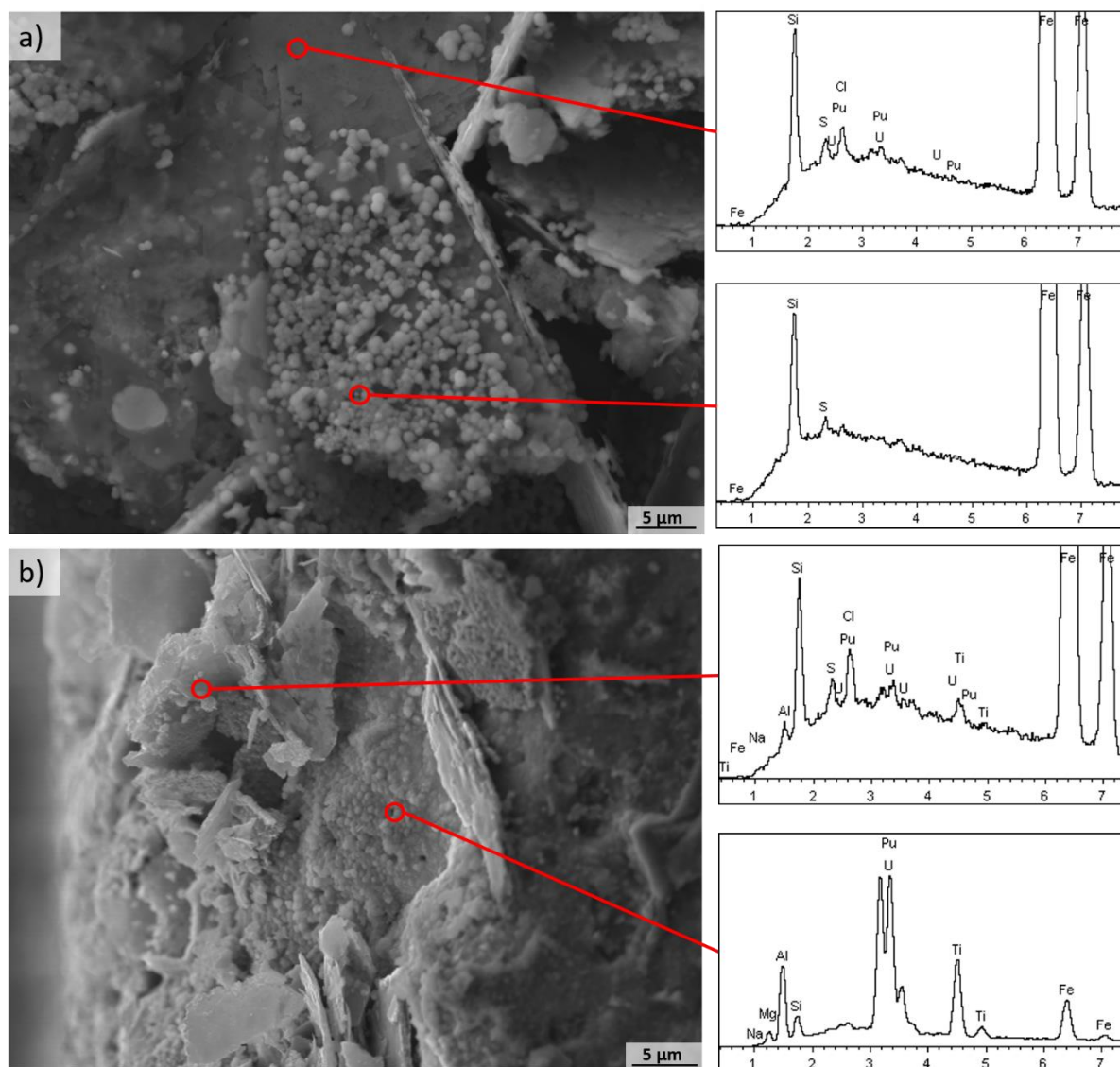


Figure V-18 : Observations MEB et spectre EDS obtenues sur la pastille de MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

Afin de déterminer la nature de la phase observée, des analyses par spectrométrie Raman ont également été menées. Afin de ne pas altérer la phase, les premiers spectres ont été acquis à faible puissance. Par la suite, une étude a été conduite afin de choisir la puissance de travail optimale, c'est-à-dire le maximum de puissance utilisable sans altérer l'échantillon. Plusieurs spectres ont donc été acquis en augmentant la puissance du faisceau. Les résultats de cette étude sont présentés Figure V-20.

A faible puissance (0,12 mW), le spectre obtenu correspond à celui de la magnétite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) (Figure V-19).



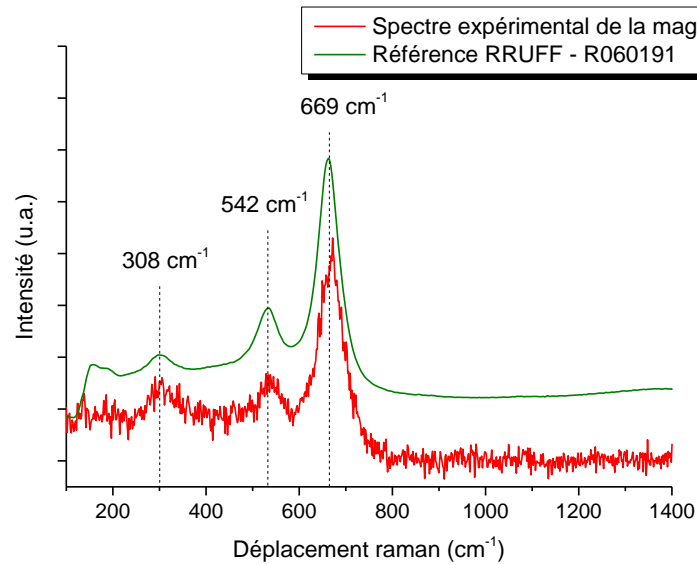


Figure V-19 : Spectre Raman de la magnétite obtenu expérimentalement (rouge) et référence RRUFF - R060191 (en vert).

Une évolution des spectres commence à être visible avec le filtre de densité D 1 (1,03 mW) indiquant ainsi un changement de phase. En augmentant encore la puissance, le spectre continue à évoluer vers un spectre ressemblant à celui de l'hématite. Cette transformation sous faisceau est en accord avec les observations de De Faria *et al.* [116]. Cependant, les bandes de notre hématite sont décalées vers de plus faibles nombres d'onde par rapport au spectre de référence de l'hématite, ce qui pourrait indiquer l'incorporation d'autres éléments dans la structure de l'hématite. De fait, il a été observé qu'un décalage pouvait apparaître avec l'incorporation d'uranium ou de silicium dans la structure de l'hématite ; ce qui est cohérent avec l'augmentation des longueurs de liaisons de l'hématite qui peut être observée lors de l'incorporation d'uranium [117,118].

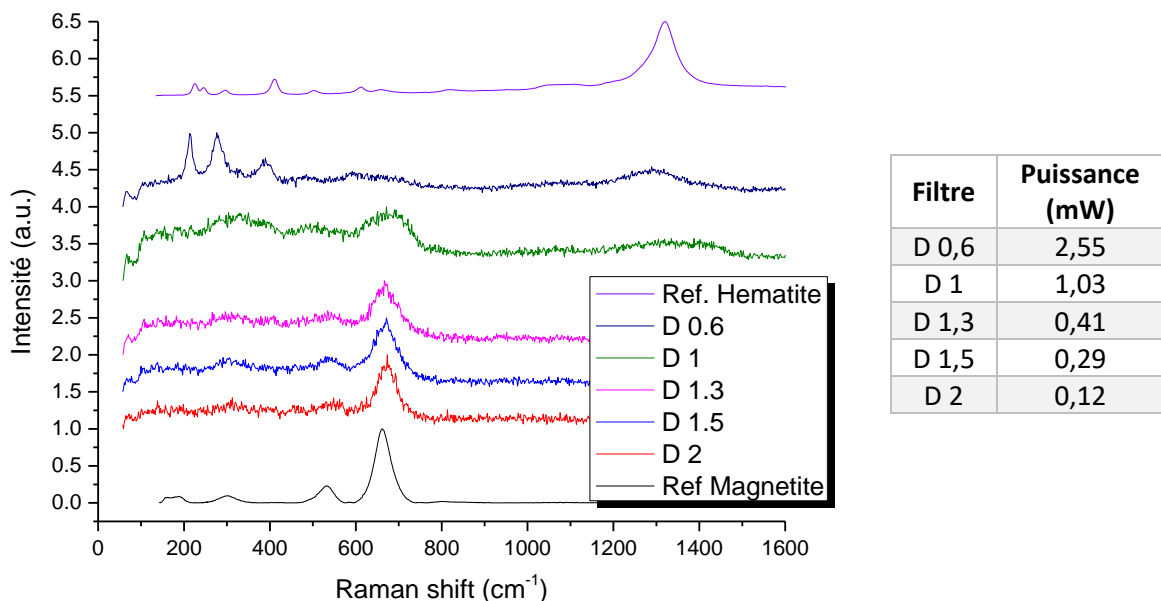


Figure V-20 : Evolution du spectre Raman de la magnétite en fonction de la puissance du laser. Spectre de référence de la magnétite issue de RRUFF - 060191, spectre de référence de l'hématite issue de RRUFF - 040024.