

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme
30 02 53 et 30 02 54

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

XAFS study of chromium water solutions in supercritical conditions
and
XAFS Study of Uranium oxide in supercritical water

LIGNE :	D2AM	FAME
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES <input type="checkbox"/>	FAME <input type="checkbox"/>
	7 CERCLES <input type="checkbox"/>	G M <input type="checkbox"/>
	F I P <input type="checkbox"/>	S U V <input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 15 shifts

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : 24 avril au 28 avril 2003

AUTHORS : AUTEURS : *Testemale D., Hazemann J.L., Proux O., Argoud R., Geaymond O.*

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

30 shifts ont été attribués pour l'ensemble de ces deux projets. Pour des raisons de modification de la ligne, installation des 220, modification du système cryogénique du monochromateur, nous avons repoussé au plus tard le projet sur le chrome. Il devrait être programmé en février. Nous avons ainsi privilégié le projet de fin de thèse de Denis Testemale sur l'uranium. Les résultats font l'objet d'un chapitre de sa thèse.

Résumé des principaux résultats :

Solution d'uranyle en conditions supercritiques

Contexte scientifique :

L'uranium sous sa forme soluble constitue évidemment un risque pour l'environnement et ce risque est encore accru pour les autres actinides nettement plus dangereux. Or, la majeure partie des déchets nucléaires est vitrifiée et enfouie dans des zones de stockage dites «étanches». Dans ces réservoirs, des fluides sous pression et température peuvent circuler et ainsi venir drainer l'élément toxique et réagir avec celui-ci. Pour mieux cerner le comportement de ces matériaux avec un fluide sous HP et HT, une étude par XAS a été entreprise. Le but est de suivre à la fois la cinétique de dissolution, la solubilité et les changements structuraux associés à la modification des conditions de température et de pression du liquide. Ce projet a débuté par des expériences d'EXAFS sur de l'uranium naturel, dans le but d'étudier sa solubilité en domaine supercritique et de suivre la modification de sa sphère de solvatation. Il a été montré que la solubilité augmente de deux ordres de grandeur au voisinage du point critique.

Dissolution of U₃O₈ (270 bar)

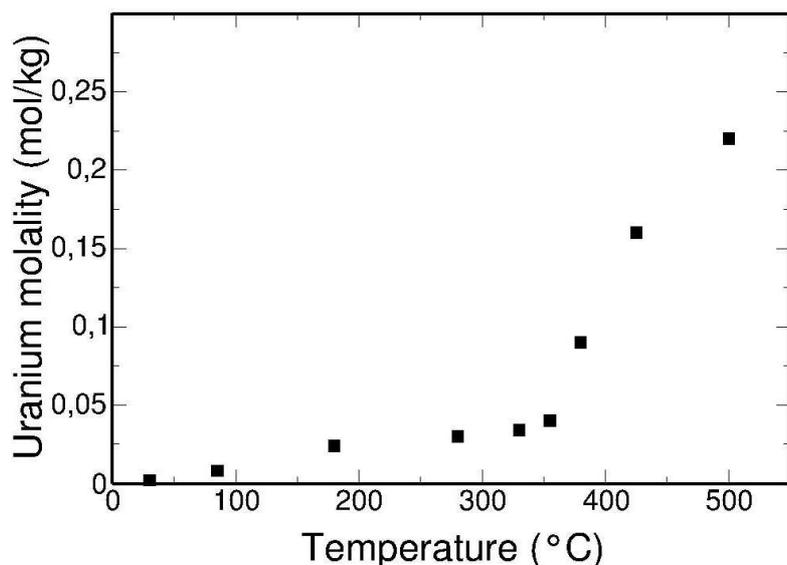


Figure 1 : Evolution de la dissolution d'uraninite dans une solution aqueuse à 300 bar de la température ambiante jusqu'à 500°C. Deux ordres de grandeurs sont atteints pour les conditions supercritiques par rapport à l'ambiante.

Nous avons ensuite démarré l'étude d'une solution aqueuse d'uranyle dans le but de comparer le comportement de liaisons de type différent. La structure de l'ion uranyle en solution aqueuse est connue: il s'agit de deux Oxygène axiaux liés à l'uranium par liaison covalente, et de 5 atomes d'Oxygène (provenant d'une molécule d'eau) dans le plan équatorial, liés beaucoup plus lâchement à l'Uranium. Nous souhaitons caractériser l'évolution de ces deux types de liaisons quand on passe en conditions supercritiques et que l'on change donc la nature du milieu solvant.

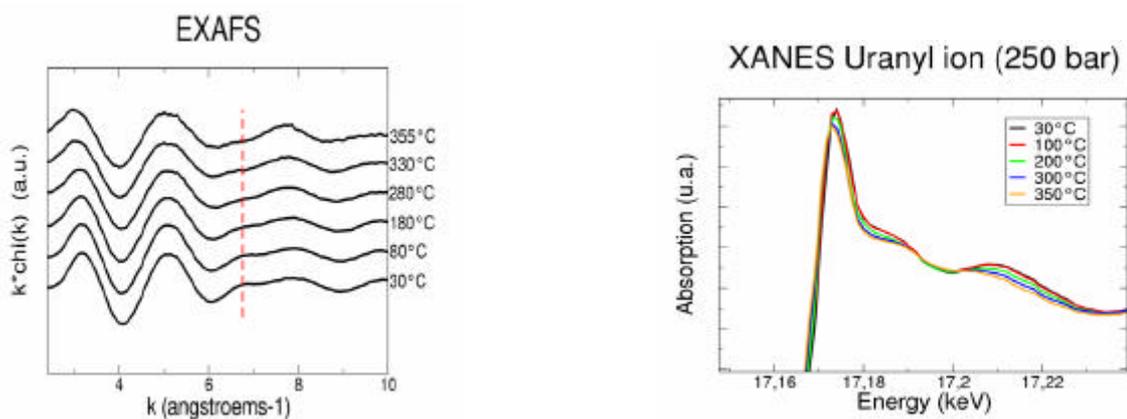


Figure 2 : spectres EXAFS et XANES d'une solution de nitrate d'uranyle à 250 bar, de l'ambiante à 350 °C.

Nous observons sur la figure 2, une évolution des spectres XANES et EXAFS de la solution d'uranyle en conditions supercritiques. Une analyse quantitative permet d'attribuer ces effets à un changement de structure dans le plan équatorial uniquement. Ici aussi comme pour $\text{As}(\text{OH})_3$ les liaisons covalentes axiales ne sont pas affectées par l'évolution du solvant. La couche équatoriale passe d'une structure à 5 voisins d'oxygène à une structure similaire à celle du nitrate d'uranyle solide où deux types de voisins oxygène coexistent. Cette similarité structurale avec celle du solide est confortée par l'observation d'une précipitation observée effectivement vers 350 °C figure 3).

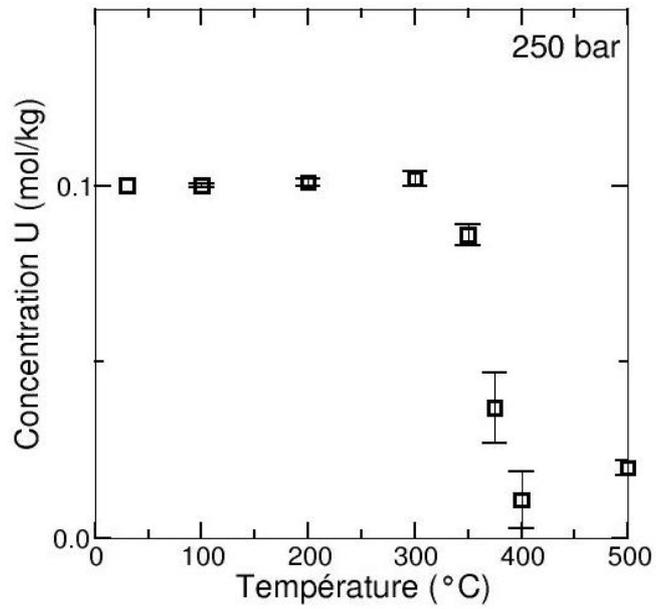


Figure 3 : Evolution de la concentration en uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle (0.1 m initialement, 250 bar) calculée à partir du saut d'absorption.

L'analyse XANES confirme cette évolution structurale et indique la coexistence d'ions uranyle encore hydratés et d'autres en interaction avec les ions nitrates dont les proportions relatives évoluent avec la température (plus la température augmente moins il y a d'espèce hydratée).